

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN ALÜMİNANIN
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dilek CANTÜRK ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAYA

MART 2018

ÇORUM

Dilek CANTÜRK ÖZ tarafından hazırlanan “Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Alüminanın Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 08/03/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yıldray TOPCU

Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAYA

Dr. Öğr. Üyesi Serap FINDIK

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 16/04/2018 tarih ve 2018/117 sayılı kararı ile Dilek CANTÜRK ÖZ’ün Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans alması onanmıştır.

Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

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



Dilek CANTÜRK ÖZ

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN ALÜMİNANIN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dilek CANTÜRK ÖZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2018

ÖZET

Yer kabuğunun yaklaşık %25'ini oluşturan alümina (Al_2O_3) doğada serbest halde bulunmadığından, genellikle boksit cevherinin Bayer prosesi ile işlenmesi sonucunda elde edilir. Üstün fiziksel ve teknolojik özelliklerinden dolayı da pek çok endüstride geniş kullanım alanı bulmaktadır. Ancak Bayer prosesi kullanılarak üretilen alüminanın yapısında gerek cevherden gelen SiO_2 ve Fe_2O_3 gerekse üretim aşamasında yapıya dahil olan Na_2O gibi safsızlıklar bulunabilmektedir. Bununla birlikte yüksek üretim miktarlarına bağlı olarak boksit rezervlerinin hızla azalması sonucu alümina üretim maliyetlerinde de ciddi artışlar yaşanmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi konusuna odaklanmaktadır. Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina kriyojelin 600-1300 °C sıcaklık aralığında kalsine edilerek, seramik endüstrisi başta olmak üzere pek çok endüstride kullanım alanı bulan alümina formuna dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda sentezlenen aerojellerin fizikokimyasal özellikleri üzerine farklı yaşlandırma ve kurutma koşullarının etkisi de incelenmiş olup, hazırlanan numunelerin karakterizasyonu BET, SEM, FT-IR, XRD, TGA/DTA ve DSC analizleri kullanılarak yapılmıştır. Sonuç olarak hammadde kaynağı olarak aerojellerin kullanımı ile endüstriyel uygulamalar açısından oldukça önem taşıyan alümina üretiminde kalsinasyon sıcaklığının son ürünün fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine etkisi belirlenmiş ve alüminanın faz geçişleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel yöntemi, aerojel, kriyojel, kalsinasyon, alümina.

INVESTIGATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINA PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

Dilek CANTÜRK ÖZ

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
March 2018

ABSTRACT

Since alumina (Al_2O_3), which constitutes about 25% of the earth's crust, is not found in nature as a pure mineral, it is generally obtained as a result of processing bauxite ore with Bayer process. Due to its superior physical and technological characteristics, it finds wide application in many industries. However, impurities such as SiO_2 and Fe_2O_3 from the ore or Na_2O included in the structure during synthesis can be found in the structure of the alumina produced by the Bayer process. Nonetheless, bauxite reserves are rapidly decreasing due to high production quantities, resulting in serious increases in alumina production costs. For this reason, recent studies have focused on alumina production from non-bauxite sources. In this study, it was aimed to transform the alumina cryogel synthesized by sol-gel method, which was calcined at 600-1300 °C temperature range, into alumina form, which finds many industrial applications, especially in ceramic industry. In this context, the effects of different aging and drying conditions on the physicochemical properties of the synthesized aerogels were also investigated and characterization of the prepared samples were carried out by using BET, SEM, FT-IR, XRD, TGA / DTA and DSC analyzes. As a result, the effect of calcination temperature on the physicochemical and structural properties of the final product was determined and alumina phase transition was investigated in alumina production which is very important for industrial applications with the use of aerogels as raw material source.

Keywords: Sol-gel method, aerogel, cryogel, calcination, alumina.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın ortaya çıkmasında bana rehberlik eden değerli hocam ve tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAYA'ya

Çalışmamın her aşamasında katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen, her konuda kapılarını çaldığım, fikirlerini aldığım, kıymetli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Erol ALVER'e ve Dr. Öğr. Üyesi İbrahim BİLİCİ'ye

Çalışma süresince bana odasını, laboratuvarını sonuna kadar açan, beni ve çalışmalarımı maddi manevi destekleyen canım arkadaşım Dr. Filiz BORAN'a

Maddi-manevi, her zaman ve her koşulda yanımda olan, benden desteğini, sevgisini ve ilgisini esirgemeyen, her pes ettiğimde beni yeniden cesaretlendiren sevgili eşim Beytullah ÖZ'e;

En zor zamanlarımda -neden olduğunu anlamasalar da- sanki onların anneleri değil çocuğuymuşum gibi anlayış gösteren gözümün bebekleri, oğullarım Ahmet Kayra ÖZ'e ve Enes Tuğra ÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına, MUH19004.16.002 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------|
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xiii |
| RESİMLER DİZİNİ..... | xvi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xviii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 3 |
| 2.1. Alümina..... | 3 |
| 2.1.1. Alüminanın mineral yapısı..... | 3 |
| 2.1.1.1. Alüminyum hidroksitler..... | 4 |
| 2.1.1.2. Alüminyum oksit hidroksitler..... | 7 |
| 2.1.1.3. Alüminyum oksit..... | 8 |
| 2.1.2. Alümina tipleri..... | 8 |
| 2.1.3. Alüminanın faz dönüşümleri..... | 9 |
| 2.1.3.1. Gama (γ) alümina..... | 10 |
| 2.1.3.2. Alfa (α) alümina..... | 11 |
| 2.1.3.3. Eta (η) alümina..... | 11 |
| 2.1.3.4. Delta (δ) alümina..... | 11 |
| 2.1.3.5. Ki (χ) alümina..... | 12 |
| 2.1.3.6. Kappa (κ) alümina..... | 12 |

| | |
|---|----|
| 2.1.3.7. Teta (θ) alümina | 12 |
| 2.1.4. Alüminanın özellikleri | 12 |
| 2.1.5. Alümina üretimi | 13 |
| 2.1.5.1. Bayer prosesi | 14 |
| 2.1.5.2. Hidrotermal proses | 14 |
| 2.1.5.3. In-situ kimyasal buhar biriktirme prosesi | 15 |
| 2.1.5.4. Çökeltme prosesi | 15 |
| 2.1.5.5. Termofiziksel sentez | 15 |
| 2.1.5.6. Sol-jel prosesi | 16 |
| 2.1.6. Alüminanın kullanım alanları | 18 |
| 2.2. Aerojel | 19 |
| 2.2.1. Aerojelin tarihi | 19 |
| 2.2.1.1. Sol-jel yöntemiyle gözenekli malzeme sentezi | 20 |
| 2.3. Kaynak Araştırması | 24 |
| 2.3.1. Aerojel özelliklerine yaşlanma süresinin etkisi | 24 |
| 2.3.2. Kurutma koşullarının etkisi; aerojel, kryojel, kserojel ve ambijel sentezi | 28 |
| 2.3.3. Alümina Sentezi | 33 |
| 2.3.4. Alüminanın faz dönüşümleri | 37 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 40 |
| 3.1. Materyal | 40 |
| 3.2. Yöntem | 40 |
| 3.2.1. Alümina alkojelin hazırlanması | 40 |
| 3.2.2. Alümina alkojelin yaşlandırılması | 41 |
| 3.2.3. Alümina alkojelin kurutulması | 42 |

| | |
|--|----|
| 3.2.4. Alümina kriyojelin kalsinasyonu | 42 |
| 3.3. Karakterizasyon | 42 |
| 3.3.1. BET Analizi | 42 |
| 3.3.2. FT-IR Analizi | 43 |
| 3.3.3. XRD Analizi | 43 |
| 3.3.4. Eş zamanlı TGA-DSC Analizi | 43 |
| 3.3.5. SEM Analizi | 43 |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA | 44 |
| 4.1. Yaşlandırma ve Kurutma Süresinin Etkisi | 44 |
| 4.1.1. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yüzey alanına etkisi | 44 |
| 4.1.2. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yapısal özelliklere etkisi | 47 |
| 4.1.3. Yaşlandırma ve kurutma süresinin ısısal davranışa etkisi | 49 |
| 4.2. Kurutma Yönteminin Etkisi | 53 |
| 4.2.1. Kurutma yönteminin yüzey alanına etkisi | 54 |
| 4.2.2. Kurutma yöntemlerinin yapısal özelliklere etkisi | 55 |
| 4.2.3. Kurutma yöntemlerinin ısısal davranışa etkisi | 56 |
| 4.3. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi | 61 |
| 4.3.1. Kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisi | 61 |
| 4.3.2. Kalsinasyon sıcaklığının yapısal özelliklere etkisi | 63 |
| 4.3.3. Kalsinasyon sıcaklığının ısısal davranışa etkisi | 66 |
| 4.3.4. Kalsinasyon sıcaklığının morfolojik özelliklere etkisi | 76 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 83 |
| KAYNAKLAR | 86 |
| EKLER | 97 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| EK-1 TGA- DTA Eğrileri | 98 |
| EK-2 DSC Eğrileri | 102 |
| EK-3 Literatür Karşılaştırma..... | 108 |
| ÖZGEÇMİŞ | 111 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Alüminyum mineralleri | 4 |
| Çizelge 2.2. Alüminanın özellikleri | 13 |
| Çizelge 4.1. Numune hazırlama koşulları | 44 |
| Çizelge 4.2. Farklı yaşlandırma ve kurutma koşullarında hazırlanan alümina arojellerin BET yüzey alanı değerleri..... | 45 |
| Çizelge 4.3. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina arojel numunelerine ait TGA-DSC sonuçları | 52 |
| Çizelge 4.4. Numune kurutma koşulları | 53 |
| Çizelge 4.5. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan alümina arojel, kriyojel ve ambijel numunelerinin BET yüzey alanı değerleri..... | 54 |
| Çizelge 4.6. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan alkojel numunelerinin TGA-DSC sonuçları | 58 |
| Çizelge 4.7. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan kriyojel numunelerde kalsinasyon koşulları ... | 61 |
| Çizelge 4.8. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerinin BET yüzey alanı değerleri..... | 62 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Çeşitli yapıdaki alüminanın faz dönüşümleri | 10 |
| Şekil 2.2. Islak jelin kurutma koşullarına göre isimlendirilmesi | 22 |
| Şekil 4.1. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan 4 saat süperkritik koşullarda kurutulan GS ₇₋₄ numunesine ait BET eğrisi | 45 |
| Şekil 4.2. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojellerde yaşlandırma süresinin yüzey alanına etkisi | 46 |
| Şekil 4.3. Aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı sürelerde süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojellerde kurutma süresinin yüzey alanına etkisi . | 46 |
| Şekil 4.4. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojel numunelerine ait FT-IR spektrumları..... | 47 |
| Şekil 4.5. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojel numunelerine ait XRD deseni | 48 |
| Şekil 4.6. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan 2 saat süperkritik koşullarda kurutulan GS ₇₋₂ alümina aerojel numunesine ait TGA- DTA eğrisi | 49 |
| Şekil 4.7. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan 2 saat süperkritik koşullarda kurutulan GS ₇₋₂ alümina aerojel numunesine ait DSC eğrisi | 50 |
| Şekil 4.8. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutularak hazırlanan aerojel numunelerinin DSC eğrilerinin karşılaştırılması | 51 |
| Şekil 4.9. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan jellerde kurutma yönteminin yüzey alanına etkisi..... | 54 |
| Şekil 4.10. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan aerojel, ambijel, kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları | 55 |
| Şekil 4.11. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan alümina aerojel, ambijel ve kriyojel numunelerine ait XRD deseni | 56 |
| Şekil 4.12. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan KR ₂ alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA eğrisi | 57 |

- Şekil 4.13. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan KR₂ alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 59
- Şekil 4.14. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan alkojel numunelerinin DSC eğrilerinin karşılaştırılması..... 60
- Şekil 4.15. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojelin BET yüzey alanına kalsinasyon sıcaklığının etkisi..... 63
- Şekil 4.16. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları..... 64
- Şekil 4.17. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerine ait XRD deseni 65
- Şekil 4.18. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 600 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri 66
- Şekil 4.19. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 600 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 67
- Şekil 4.20. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 700 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri 68
- Şekil 4.21. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 700 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 69
- Şekil 4.22. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 800 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri 70
- Şekil 4.23. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 800 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 71
- Şekil 4.24. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri 72

- Şekil 4.25. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 73
- Şekil 4.26. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1100 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri 73
- Şekil 4.27. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1100 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 74
- Şekil 4.28. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1300 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri 74
- Şekil 4.29. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1300 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi 75

RESİMLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Resim 2.1. Alüminyum trihidroksitin yapısı; (a) Gibsit, (b) Gibsit ve (c) Bayerit üstten görünüşü | 5 |
| Resim 2.2. Nordstranditin kristal yapısı | 6 |
| Resim 2.3. Böhmitin kristal yapısı | 7 |
| Resim 2.4. Alüminyum oksitin kristal yapısı | 8 |
| Resim 3.1. Alüminyum-tri-sec-bütoksitin hidrolizi | 40 |
| Resim 3.2. Jelleşme süresi tamamlanan alümina alkojel | 41 |
| Resim 3.3. Metanol banyo süresi tamamlanan alümina alkojel | 41 |
| Resim 4.1. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 600 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (η -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)..... | 76 |
| Resim 4.2. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 700 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (η -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)..... | 77 |
| Resim 4.3. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 800 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (θ -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (δ -alümina fazı)..... | 78 |
| Resim 4.4. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (Θ -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)..... | 79 |
| Resim 4.5. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900 ° C’de kalsinasyon sonucu elde edilen nanotüp alüminaya ait a) 10000x, b) 25000x SEM görüntüsü..... | 80 |
| Resim 4.6. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1100 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı | |

büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (α -alümina fazı), d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)..... 81

Resim 4.7. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1300 °C'de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (α -alümina fazı)..... 82

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|--------------|-----------------------|
| E | Enerji |
| T | Sıcaklık |
| T_p | Pik noktası sıcaklığı |
| Δm_p | Kütle kaybı |
| Δm_t | Toplam kütle kaybı |
| α | Alfa |
| γ | Gama |
| δ | Delta |
| η | Eta |
| θ | Teta |
| κ | Kappa |
| χ | Ki |

Kısaltmalar

| | |
|--------|---|
| A | Aseton |
| AA | Glasiyel Asetik Asit |
| AIP | Alüminyum İzopropoksit |
| ATSB | Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit |
| AYP | Altıgen Yakın Paket |
| BET | Brunauer–Emmett–Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| CTAB | Setiltrimetilamonyum Bromür |
| CVD | Kimyasal Buhar Biriktirme |
| DFT | Ayrık Fourier Dönüşümü |
| DRS | Dağılım Yansıma Spektrumları |
| DSC | Diferansiyel Taramalı Kalorimetre |
| DTA | Diferansiyel Termal Analiz |
| EDAX | Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi |
| EDS | Enerji Dağılımı Spektrometresi |
| EtOH | Etanol |
| FE-SEM | Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu |

| | |
|---------|---|
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| GC | Gaz Kromatografisi |
| HR-TEM | Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu |
| IPA | İzopropil Alkol |
| IUPAC | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| LCD | Sıvı Kristal Ekran |
| MetOH | Metanol |
| MTMS | Metiltrimetioksisilan |
| NMR-MAS | Nükleer Manyetik Rezonans – Sihirli Açık Spektroskopisi |
| SAXS | Küçük Açılı X-Işını Saçılması |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SOL | Sol Çözeltisi |
| TEM | Transmisyon Elektron Mikroskobu |
| TEOS | Tetraetilortosilikat |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |
| TMCS | Trimetilklorosilan |
| TPD | Sıcaklık Programlı Desorpsiyon |
| UV-Vis | Ultraviyole ve Görünür Işık |
| XRD | X-Işını Kırınım Desenleri |
| XRF | X-Işını Floresans Spektrometresi |
| YMK | Yüzey Merkezli Kübik |

1. GİRİŞ

Yer kabuğunda en fazla bulunan ikinci metal olan alüminyum, bileşiklerde ve çözeltide yalnızca üç değerlikli bir yapı gösterir. Alüminyumun hidroliz kimyası, toprak kimyasıyla ilişkisi nedeniyle yüzyılı aşkın bir süredir ilgi çekmektedir ve en yaygın alüminyum mineral kaynağı olan boksit, büyük oranda alüminyum hidroksitler ve okso-hidroksitlerden oluşmaktadır. Bayer prosesinde boksitin hidrotermal olarak öğütülmesi, $[Al(OH)_4]^-$ gibi yüksek pH'da anyonik davranış gösteren Al(III) 'ün çözünürlüğüne dayanmaktadır. Son yıllarda alüminyum hidroksitler ve okso-hidroksitler, katalizör destekleri ve adsorbentler olarak kullanılan alüminaların geçiş fazlarıyla ve yapısal bir seramik olarak yaygın olarak kullanılan α -Al₂O₃ ilgi çekmektedir.

Gelişmiş teknik seramiklerden biri olan alümina, termal kararlılığa, yüksek termal şok, yüksek aşınma ve yüksek korozyon direncine, yüksek refrakterlik derecesine, yüksek dielektrik kuvvetine ve yüksek sertliğe sahip, biyouyumlu bir malzeme olması sebebiyle; adsorbanlar, seramikler, aşındırıcılar, katalizörler ve katalizör destekleri, elektrik izolasyonları, kozmetik ve sağlık endüstrilerinde geniş uygulama alanı bulan önemli endüstriyel kimyasaldır (Bai ve ark., 2005; Çerezci, 2008; Lee, 2013; Matori ve ark., 2012).

Alüminyum oksit çok çeşitli kristal yapıda bulunabilir. α -Alümina, kristal halindeki en kararlı ve en yaygın olarak bilinen kristal biçimidir. Bunun dışında, γ -, δ -, η -, θ -, κ - ve χ -alumina da mevcuttur. Alüminanın kalsinasyon sıcaklığı yükseldikçe, γ , δ , θ ve α -alüminaya daha fazla faz geçişi meydana gelebilir. α -Al₂O₃ en kararlı Al₂O₃ formudur ve genellikle yüksek sıcaklıklarda kristalleştirilir (Lee, 2013; Matori ve ark., 2012). α -Al₂O₃ fazının oluşumuna kadar yükselen kalsinasyon sıcaklığı ile meydana gelen fazların sayısı ve oluşum sıcaklık aralığı hem başlangıç materyalinin bileşimine hem yapısına bağlıdır. α -Al₂O₃ fazının (700-800 °C) en düşük oluşum sıcaklığı, diasporit için elde edilmektedir (Musil ve ark., 2010).

1970'lerin ortasında Yoldaş tarafından alüminyum alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşması ile monolitik alümina jel sentezlenebileceği keşfi, bugüne kadar devam

eden sol-jel araştırmasındaki patlamanın en büyük sebebi olmuştur (Brinker ve Scherer, 1990). Son yıllarda, gaz fazı biriktirme, hidrotermal sentez, plazma sentezi, sol-jel yöntemi gibi tekniklerle üretilerek farklı koşullarda kurutulması gibi çeşitli yollarla yüksek saflıkta α -Al₂O₃ nano tozlarının hazırlanması üzerine ilgi artmıştır (Lee, 2013). Günümüzde Yoldaş yöntemi, oldukça gözenekli olan alümina sentezlemek için kullanılan standart yöntemlerden biridir (Kureti ve Weisweiler, 2002). Sol-jel yöntemi, hazırlanan alüminanın, yüksek saflığı, mikroyapı, moleküler ölçekte homojenliği gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır (Janosovits ve ark., 1997).

Sol-jel prosedürü, üç kritik aşamayı kapsar: kararlı bir kolloid (sol) oluşumu, jelleşme ve kurutma. İnorganik oksitlerin yaş jelleri tipik olarak, alkoksitlerinin veya inorganik tuzlarının hidrolize edilmesi ve yoğunlaştırılması ile hazırlanır ve böylece üç boyutlu bir ağ oluşturulur (Goksu ve ark., 2010). Jelleşmenin tamamlanması ve güçlü bir ağ yapısının oluşması için, yaşlanma süreci, jelleşme ve kurutma işlemi arasındaki ara adım olarak düşünülebilir. Yaşlanma süreci, jelin mikro yapı, gözeneklilik, yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacim daralması üzerinde büyük etkiye sahiptir. Kurutma koşulları, nihai ürünün niteliğini belirler. Jellerin kurutulması için süperkritik kurutma, ortam basıncı kurutma, dondurarak kurutma ve buharlaştırarak kurutma yöntemleri kullanılmaktadır (Sachithanadam ve Joshi, 2016).

Bu çalışmada; başlangıç maddesi olarak Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit (ATSB) kullanılarak, sol-jel yöntemiyle alümina aerojel üretilmiştir. Alümina arojellerin aseton banyosunda yaşlanma süresi ve süperkritik şartlarda kurutma süresi değiştirilerek bu parametrelerin arojelin fizikokimyasal ve yapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Süperkritik şartlarda, iki farklı koşulda dondurarak ve atmosfer basıncında olmak üzere farklı kurutma koşullarında sırasıyla; aerojel, kriyojel ve ambijel ismini alan jeller üretilmiş ve üretilen bu jellerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi incelenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen kriyojel, farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Elde edilen kristaller, XRD, TGA/DSC, FT-IR, BET ve SEM analizleri ile karakterize edilerek, alüminanın faz geçişleri incelenmiş ve kalsinasyon sıcaklığının son ürünün yapısal özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Alümina

Alümina (Al_2O_3) veya Alüminyum Oksit, metal alüminyumdan oluşan tek oksittir. Korundum adı verilen bu bileşik doğada kristal formda bulunan tek alüminyum bileşiği olup, elmadan sonraki en sert mineral olarak bilinir (Kumar ve ark., 2013). Doğada, bu maddenin kristalleri, Cr_2O_3 safsızlıkları içeriyorsa yakut olarak veya mavi renk veren titanyum safsızlıkları içeriyorsa safir olarak bilinirler (Maccauro ve ark, 2011). Alümina, Al-O atomları arasında yüksek enerjili iyonik ve kovalent bağ olması sebebiyle bilinen en kararlı oksitlerden biridir (Singh, 2012).

Alümina malzemeler; sert, kimyasal olarak inert, yüksek erime noktasına sahip, uçucu olmayan, oksidasyona ve korozyona dirençli malzemelerdir. Katalizör veya katalitik destek malzemesi, optik uygulamalar, yalıtım malzemesi, aşındırıcı ve kesici aletlerin yapımı, seramik ve refrakter malzemeler, diş protezleri, kemik ve diş implantları, entegre devre paketleri, atık su arıtımı gibi geniş bir yelpazede pek çok farklı alanda kullanılmaktadır (Dey, 2006; Singh, 2012; Shirai ve ark., 2009; Kumar ve ark., 2013; Khazaei ve ark., 2016; Auerkari, 1996; Maccauro ve ark, 2011).

2.1.1. Alüminanın mineral yapısı

Alümina, genel olarak hidroksit bileşiklerinin karışımından oluşur ve bu karışıma boksit adı verilir. Boksit karışımın genel ismi olup, böhmit ($AlO(OH)$), gibsit ($Al(OH)_3$) ve diasporit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) minerallerinin yanı sıra, SiO_2 , TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 safsızlıklarını da içerebilirler (Anonim, 2017). Bu bileşiklerin karışım oranlarına bağlı olarak farklı isimler alırlar. Bilinen yaklaşık 250 alüminyum minerali vardır. Bunların bazıları ve özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Şeker, 2015; Öztürk, 2007; Bakar, 2009).

Çizelge 2.1. Alüminyum mineralleri (Şeker, 2015; Öztürk, 2007; Bakar, 2009)

| ADI | FORMÜLÜ | % Al | %Al ₂ O ₃ |
|----------------------------------|---|------|---------------------------------|
| <u>Boksit Mineralleri</u> | | | |
| Korundum | α -Al ₂ O ₃ | 52,9 | 100 |
| Gibsit | γ -Al ₂ O ₃ .3H ₂ O | 34,6 | 65,4 |
| Diasporit | α -Al ₂ O ₃ .H ₂ O | 45 | 85,0 |
| Böhmit | γ -Al ₂ O ₃ .H ₂ O | 45 | 85,0 |
| <u>Alunit</u> | K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O | 19,6 | 85,0 |
| <u>Alum Mineralleri</u> | | | |
| Alumojel | Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O | 15,8 | 29,8 |
| Aluminit | Al ₂ O ₃ .SO ₃ .9H ₂ O | 15,7 | 29,7 |
| Kalinit | K ₂ SO ₄ .(Al ₂ SO ₄).24H ₂ O | 5,7 | 10,8 |
| Halotrikrit | K ₂ SO ₄ .(Al ₂ SO ₄).24H ₂ O | 5,8 | 11,0 |
| <u>Diğer Mineraller</u> | | | |
| Andaluzit | Al ₂ SiO ₅ | 33,3 | 62,9 |
| Kiyanit | Al ₂ SiO ₅ | 33,3 | 62,9 |
| Silimanit | Al ₂ SiO ₅ | 33,3 | 62,9 |
| Kaolinit | Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .24H ₂ O | 20,9 | 39,5 |
| Spinel | MgO.Al ₂ O ₃ | 38,0 | 71,8 |
| Ortoklaz | K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ | 9,7 | 18,3 |
| Kriyolit | 3NaF.AlF ₃ | 12,9 | 24,3 |
| Topaz | Al ₂ [Fe(OH) ₂] ₂ SiO ₄ | 22,7 | 42,9 |
| Beril | BeAl ₂ (SiO ₃) ₆ | 10,4 | 19,7 |
| Staurilit | 2Al ₂ SiO ₅ .Fe(OH) ₂ | 26,0 | 49,0 |

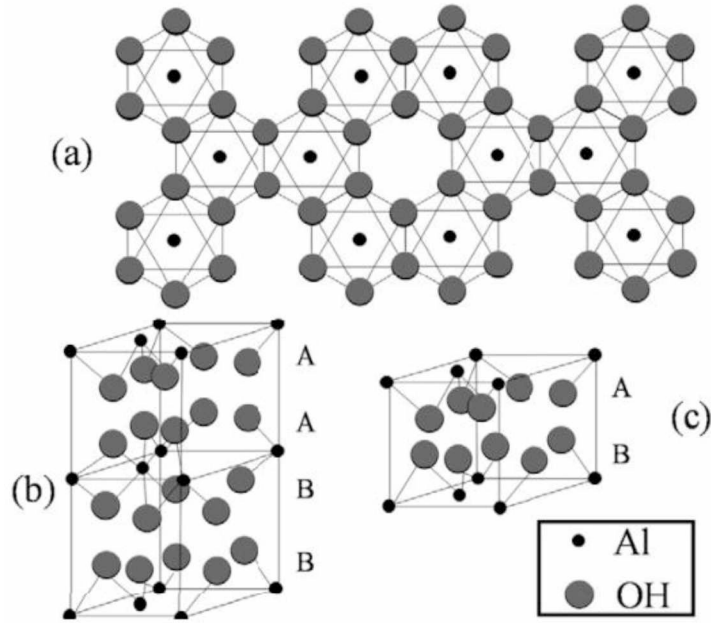
2.1.1.1. Alüminyum hidroksitler

Alüminyum trihidroksit (Al(OH)₃) ve monohidroksit (AlOOH) birçok yapısal formda bulunurlar. Tüm alüminyum hidroksitlerin yapıları, sekiz kenarlı koordinatlı aralıklarda bulunan alüminyum katyonları ile çift oksijen katmanlarının sıralanmasından oluşur. Katmandaki oksijen iyonlarının bir araya gelmesiyle altıgen ya da kübik olabilir. En yaygın alüminyum hidroksitlerin yapıları aşağıda kısaca özetlenmiştir (Levin ve Brandon, 1998).

Gibsit

Gibsit terimi ilk olarak Pauling tarafından ortaya atılmış olup, amfoter özelliğe sahip bu mineralde, katyonların içindeki oktahedral boşlukların üçte ikisini oluşturan Al iyonları ile OH iyonlarının çift katmanları, temel yapısal elemanı oluşturmaktadır. Bitişik tabakaların hidroksilleri birbirlerine doğrudan doğruya, diğer bir deyişle bir kübik form oluşturacak şekilde konumlandırılırlar. Böylece, uçlara dik yöndeki OH iyonlarının sırası AB-BA-AB-BA'dır (Resim 2.1) (Pauling, 1930; Wefers ve Misra, 1987). Önemli bir teknik ürün olan Gibsit, doğal olarak oluşan bir mineraldir, ancak dünyada yılda 30.000.000 tondan fazlası ağırlıklı olarak Bayer prosesi ile üretilmektedir. Teknik trihidroksitin çoğu, alüminyum üretiminde bir ara madde olarak kullanılır. Bunun dışında, kağıt dolgu maddesi, plastik ve kauçuk için yangın önleyici ve güçlendirici ajan olarak kullanılır (Levin ve Brandon, 1998; Wefers ve Misra, 1987; Shirai ve ark., 2009).

Bayerit

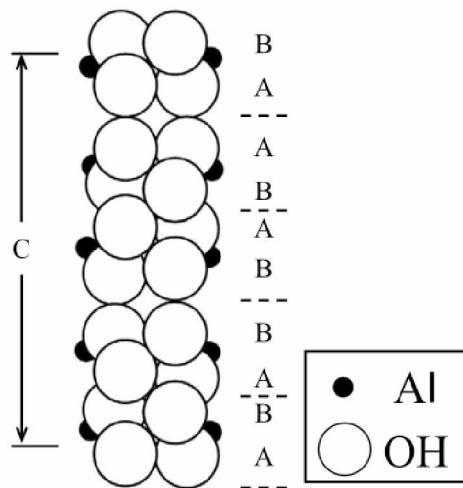


Resim 2.1. Alüminyum trihidroksitin yapısı; (a) Gibsit, (b) Gibsit ve (c) Bayerit üstten görünüşü (Shirai ve ark., 2009)

Bayirit doğada nadir olarak bulunan bir mineraldir ve katalizörler veya ürünler için yüksek kalite gerektiren diğer uygulamalar için laboratuvarında üretilir (Shirai ve ark., 2009; Levin ve Brandon, 1998). İlk olarak 1963 yılında Bentor ve arkadaşları tarafından X-ışını analizi ile doğrulanan bayiritin yapısı, Al-OH oktahedral tabakaların temel katmanları tarafından inşa edilen gibsite benzer. Ancak katmanlar A-B-A-B-A-B diziliminde düzenlenmiştir (Resim 2.1) (Wefers ve Misra, 1987).

Nordstrandit

Van Nordstrand, Hettinger ve Keith (1956), gibsit ve bayiritin difraksiyon modellerinden farklı olarak alüminyum trihidroksitin X-ışını diyagramını rapor etmişlerdir. Bu trihidroksiti, alüminyum klorür veya nitrat çözeltilerinden amonyum hidroksit ile jel çökelttilerek elde edilmiştir. Van Nordstrand, yapı ve büyüme özellikleri bayiritin yapısına çok benzer olduğundan bu mineral için Bayirit II adını önerdi ancak onun onuruna, bu trihidroksit daha sonra nordstrandit olarak adlandırılmıştır (Wefers ve Misra, 1987). Nordstranditin yapısında Al-OH oktahedral tabakası için iki tür düzenleme vardır (Resim 2.2) (Shirai ve ark., 2009). Nordstranditin teknik üretimi, 1964 yılında Hauschild tarafından patentlerle korunmasına rağmen, bugüne kadar ticari olarak kullanılmamıştır (Wefers ve Misra, 1987).

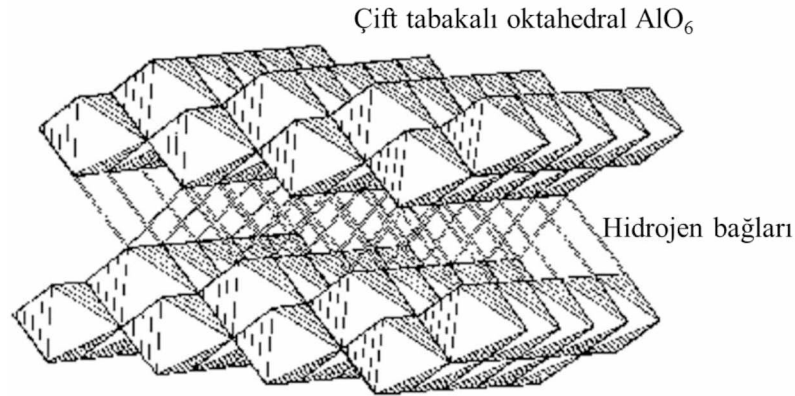


Resim 2.2. Nordstranditin kristal yapısı (Shirai ve ark., 2009)

2.1.1.2. Alüminyum oksit hidroksitler

Böhmit

Akdeniz tipi boksitin ana bileşenidir ve genellikle gibsit ile birlikte görülür (Wefers ve Misra, 1987). Laboratuvarda ise, örneğin alüminyum tuzlarının suyun kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda nötralize edilmesiyle veya aktif alüminyum su kaynar su ile işleyerek üretilebilir. Böhmitin kristal yapısı, bitişik tabakalar arasında bulunan alüminyum katyonları ile oksijen iyonlarının kübik tabakalarından oluşur (Resim 2.3) (Levin ve Brandon, 1998). İnce kristalli sentetik böhmit, katalizör ve emici ürünlerin üretiminde kullanılan aktif alüminaların öncüsü olarak üretilmektedir.



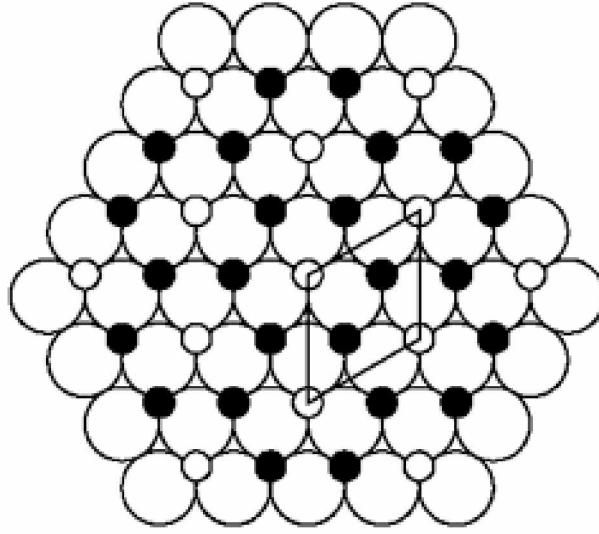
Resim 2.3. Böhmitin kristal yapısı (Barron, 2014)

Diasporit

Diasporit doğada bulunan bir mineraldir. Özellikle Yunanistan, Romanya ve Avrupa'daki boksitlerin bileşimindeki alüminyum oksit hidroksit miktarının büyük kısmını oluşturur. Diasporit genellikle eski boksitler ve metamorfik yapılarda görüldüğünden, bu mineralin oluşması için yüksek basınç ve yüksek sıcaklığın gerekli olduğu düşünülüyordu. Laubengayer ve Weiss (1943) tarafından yapılan, 400°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrotermal diasporit sentezi, bu teoriyi doğrulamaktadır. Bununla birlikte, diasporit, alüminyum oksidin aşınmasıyla oluşan doğal korundum kristallerinde görülmektedir (Wefers ve Misra, 1987). Kristal yapısı altıgen oksijen tabakalarından oluşur; oksijen önemli derecede bozulmuştur (Levin ve Brandon, 1998).

2.1.1.3. Alüminyum oksit

Termodinamik olarak kararlı olan alüminyum oksitler, içerdikleri safsızlıklara bağlı olarak farklı renklerde bulunabilirler. Kırmızı renkli kristaller yakut, mavi renkli kristaller ise safir olarak bilinir. Kristal yapıları altıgen tabakalar halinde olup prizmatik yapıdadır (Resim 2.4) (Wefers ve Misra, 1987).



Resim 2.4. Alüminyum oksitinin kristal yapısı (Wefers ve Misra, 1987)

2.1.2. Alümina tipleri

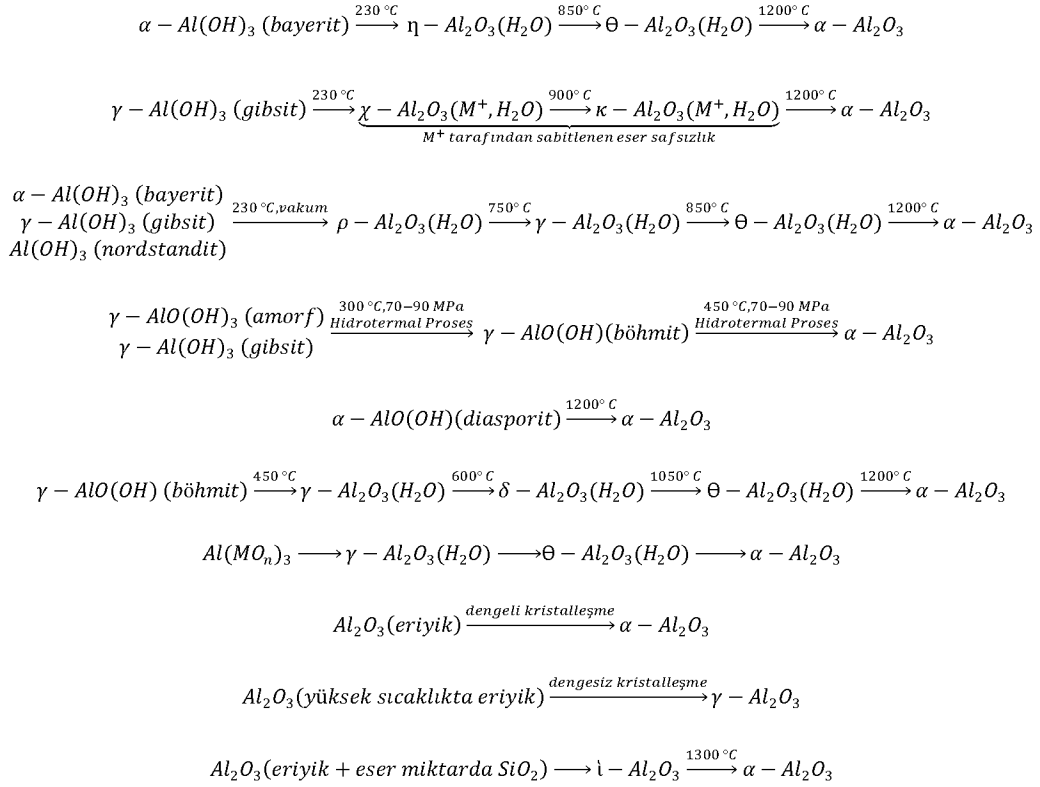
- **Aktifleştirilmiş Alümina:** Granül şeklinde oldukça gözenekli alümina (yüzey alanı yaklaşık 200-400 m²/g) . Bu tür alümina genellikle bir katalizör, katalizör taşıyıcısı ve adsorban olarak kullanılır. Termal ve mekanik şoklara ve aşınmaya karşı yüksek direnç gösterir. Ayrıca yüksek nem tutma kapasitesine sahip olup, endüstriyel tesislerde hava ve çeşitli gazların kurutulmasında kullanılır. Kristal yapıları χ , η , γ şeklindedir.
- **Tabular Alümina:** Alfa fazı yaklaşık % 100'dür. Alfa dönüşüm, malzemenin 1870°C'nin üstünde ısıtılmasından etkilenir. Büyük, altıgen, uzunlamasına tablet şeklindeki kristaller, alfa alümina kristalleri karakterize eder ve 'tabular alümina' ismini alır. Özellikle grafit içeren alümina esaslı refrakter malzemelerde ve düşük çimentolu refrakter karışımlarında kullanılırlar. Tabular alümina kristalleri, sert ve yoğun olup, iyi ısı iletkenliği ve yüksek kırma kuvvetine sahiptir.

- Füzyon Alümina: Bir elektrik ark ocağında kalsine alümina, 2040 °C' nin üzerinde eritilerek üretilir. Beyaz ve kahverengi olmak üzere iki biçimde üretilmektedir. Beyaz erimiş alümina, kalsine Bayer alüminadan yapılıdır. Kahverengi erimiş alümina, ferrosilikon gibi yabancı maddelerin yalnızca kısmen giderilmesine izin veren koşullar altında boksit cevheri ile üretilir.
- Kalsine Alümina: Na₂O içeriği ve kalsinasyon derecesine bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Tam kalsine alüminalar esas olarak alfa fazıdır. Kalsine alüminalar oldukça sert ve dayanıklıdır. Kalsine alüminaların, yüksek alümina içeriğine sahip seramik üretiminde, erimiş alümina üretiminde, refrakter malzemelerde katkı maddesi olarak ya da parlatma malzemesi olarak farklı kullanım alanları vardır.
- Kolloidal Alümina: Nanometre boyutlu alümina parçacıklarının sulu süspansiyonudur. Alümina parçacıkları, bir pozitif yüzey yükü üretmek için bir asit ile muamele edilmekte ve bu da parçacıkların birbirlerini geçersiz kılmasına neden olmaktadır. Kolloidal alüminanın önemli özellikleri termal direnç, yüksek sertlik ve elektrik yalıtımı ve ayrıca kimyasal kararlılıktır. Bununla birlikte, düşük tokluk, kötü termal şok direnci ve düşük sıcaklık mukavemeti gibi bazı sınırlamaları vardır (M.Sakar, 2000; Alanbey, 2009)

2.1.3. Alüminanın faz dönüşümleri

Alümina (Al₂O₃) olarak bilinen alüminyum oksit hem çok sayıdaki uygulama alanı hem de mükemmel fiziksel özellikleri nedeniyle en ilginç seramik malzemelerinden biridir (Kaur ve ark., 2016). Alümina yapıları, oksijen anyonlarının (yüzey merkezli kübik (ymk) ve altıgen yakın paket (ayp)) düzenleme şekline göre iki kategoriye ayrılabilir. Her kategori, katyonların dağılımına dayanan farklı yapıları içerir. γ , θ , δ ve η alüminaların ymk yapıları vardır. κ , α ve χ alüminaların ayp yapıları vardır. Kararlı alfa Al₂O₃ fazı (α -Al₂O₃ veya korundum) refrakter malzeme, aşındırıcı malzeme ve renk pigmenti olarak kullanılabilir. Kararlı Al₂O₃ dönüşüm fazları (ki (χ), eta (η), kappa (κ), gama (γ), delta (δ) ve teta (θ)) gözenekli bir yapı oluşturmakta olup bu yapı adsorbent, kurutucu, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılabilir (Mardkhe, 2014). Başlangıç malzemelerinin kimyasal yapısı ve ısısal geçmişine bağlı olarak tuzların, hidroksitlerin ve oksihidroksitlerin hava atmosferinde normal

basınçta ayrışmasının ve hatta eriyikten kristallenmesinin farklı alümina yapılarının oluşmasına sebep olmaktadır. (Şekil 2.1) (Al'myasheva ve ark., 2005).



Şekil 2.1. Çeşitli yapıdaki alüminanın faz dönüşümleri (Al'myasheva ve ark., 2005)

2.1.3.1. Gama (γ) alümina

γ - Al_2O_3 'ün yaygın kabul gören yapısı, oksit anyonları kübik yakın paketlenmiş bir kafeste düzenlenmiş ve katyonlar, kafesteki oktahedral ve tetrahedral bölgelerin bir kısmını veya tamamını içeren bir bozuk spinel yapısıdır. Nötron kırınımı, X-ışını kırınımı ve elektron mikroskobuna dayanarak, atom boşlukları oktahedral sitelerde, tetrahedral yerlerde bulunur veya her iki spinel alan konumlarına dağılır (Mardkhe, 2014; Santos ve ark., 2000). Düşük yüzey enerjisine ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip olduğu için, γ - Al_2O_3 katalizör destekleri olarak yaygın şekilde kullanılır (Kumar ve ark., 2013).

2.1.3.2. Alfa (α) alümina

Alüminanın α fazı korundum (saf α - Al_2O_3 'ten oluşan doğal mineral) olarak da bilinir. Şeffaf ve renksiz bir maddedir. Sadece malzeme bilimi alanında kullanılmaz, aynı zamanda değerli taşlar olarak da karşımıza çıkar. α -alümina, tüm sıcaklıklarda kararlı tek alümina fazıdır. Diğer alümina fazlarına göre yüzey alanı ve gözenekliliği düşüktür. α - Al_2O_3 , oktahedral geçiş noktalarının $2/3$ 'ünde oksijen düzlemlerinin alüminyum iyonlarıyla ABAB istiflenmesi şeklinde tanımlanan trigonal bir yapıya sahiptir. Oksijen iyonları, biraz bozulmuş altıgen yakın paketlenmiş bir yapı oluşturur. α -alüminanın termodinamik dengesi, birçok yüksek sıcaklık uygulamasında kullanım için en uygun faz olmasını sağlar. α -alüminanın diğer önemli özellikleri kimyasal atalet ve yüksek sertliktir. Bu özellikler α -alüminayı aşınmaya dirençli ve yüksek sıcaklık difüzyon bariyer kaplamalarda önemli kılmaktadır. Ayrıca α -alümina, 8.8 eV'lik geniş bant aralığına sahip olması nedeniyle elektronikte ve yüksek sıcaklıkta tamamen şeffaf ve kararlı bir yapıda olması nedeniyle de optik alanlarda da kullanılmaktadır (Levin ve Brandon, 1998; Mardkhe, 2014; Kumar ve ark., 2013; Santos ve ark., 2000).

2.1.3.3. Eta (η) alümina

η - Al_2O_3 spinel yapıya sahiptir ve yapısı γ - Al_2O_3 'e benzemektedir. NMR çalışmalarına dayanarak, alüminyumun % 35'inin tetrahedral bölgelerde olduğu ve kation boşluklarının tetrahedral ve oktahedral pozisyonlara dağıldığı bulunmuştur. η - Al_2O_3 bayerit ve böhmit olmak üzere alüminyum oksitinin iki farklı formundan üretilebilmektedir. η - Al_2O_3 , terminal olefinlerin izomerizasyonu için katalitik endüstride kullanılan yüksek sayıda asit bölgelerine sahiptir (Mardkhe, 2014; Santos ve ark., 2000).

2.1.3.4. Delta (δ) alümina

δ - Al_2O_3 'ün yalnızca γ - Al_2O_3 'den üretildiği Şekil 2.1'de görülmektedir. δ - Al_2O_3 , düzenli kation boşluklarına sahip üç spinel birim hücreden oluşur. Bununla birlikte, farklı öncülerden elde edilen δ - Al_2O_3 için iki tür birim hücre, dörtgen ve ortorombik önerilmiştir. δ - Al_2O_3 , oktahedral bölgelere rasgele dağılan 4 kation boşluğu olan 80

iyon içermektedir. δ - Al_2O_3 çoğunlukla metal matrisli kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır (Mardkhe, 2014; Santos ve ark., 2000).

2.1.3.5. Ki (χ) alümina

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi χ - Al_2O_3 kristalleri üreten tek alüminyum hidroksit gibsidir. χ - Al_2O_3 altıgen bir katman yapısına sahiptir, alüminyum iyonları altıgen oksijen tabakalarında oktahedral bölgeleri oluştururlar. Katmanların istiflenmesi düzensizdir ve hidroksil gruplarına sahiptir (Mardkhe, 2014; Santos ve ark., 2000).

2.1.3.6. Kappa (κ) alümina

Şekil 2.1'den görülebileceği gibi κ - Al_2O_3 , sadece χ - Al_2O_3 'ün ısıtılmasından oluşur. κ - Al_2O_3 , ABAB istifleme sırasındaki oksijen uçları dolu ortorombik bir kristal yapıya sahiptir. Alüminyum iyonlarının 3/4'ü oktahedral, 1/4'ü tetrahedral bölgelerde bulunur. κ - Al_2O_3 , yaygın olarak kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknolojisi kullanılarak hazırlanmaktadır (Mardkhe, 2014; Santos ve ark., 2000).

2.1.3.7. Teta (θ) alümina

Şekil 2.1'de, θ - Al_2O_3 'ün δ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 ve η - Al_2O_3 'ten üretilebileceği görülmektedir. θ - Al_2O_3 , deforme olmuş bir spinel örgüdür ve kübik paketleme ile altıgen yakın paketli yapı arasında bir ara madde olarak düşünülür. θ - Al_2O_3 monoklinik hücreye sahiptir ve alüminyum katyonları dört yüzlü ve oktahedral bölgeler arasında eşit olarak dağıtılır (Mardkhe, 2014; Santos ve ark., 2000; Kumar ve ark., 2013).

2.1.4. Alüminanın özellikleri

Alümina, kimyasal ve termal olarak kararlı, yüksek mukavemeti, termal ve elektrik yalıtım özellikleri sayesinde dünyada en çok çalışılan ve mühendislik uygulamalarında en yaygın kullanılan minerallerden biridir (Auerkari, 1996; Bottiglieri, 2012; Peelen, 1977).

Alüminanın mekanik, kimyasal ve elektriksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir

(Davis, 2011).

Çizelge 2.2. Alüminanın özellikleri (Davis, 2011)

| ÖZELLİKLER | KOŞULLAR | BİRİM | DEĞER |
|-------------------------------|-----------|----------------------|--------------------|
| <i>Mekanik Özellikleri</i> | | | |
| Kütle yoğunluğu | 20 °C | g/cm ³ | 3,96 |
| Gerilme direnci | 20 °C | MPa | 220 |
| Eğilme kuvveti | 20 °C | >MPa | 410 |
| Elastik modülü | 20 °C | GPa | 375 |
| Sertlik | 20 °C | kg/mm ² | 14 |
| Kırılma tokluğu | 20 °C | MPa*m ^{1/2} | 4-5 |
| <i>Termal Özellikleri</i> | | | |
| Maks. çalışma sıcaklığı | - | °C | 1700 |
| Termal genleşme katsayısı | 25-300°C | 10 ⁻⁶ /°C | 7,8 |
| Termal genleşme katsayısı | 25-1000°C | 10 ⁻⁶ /°C | 8,1 |
| Termal iletkenlik | 20°C | W/mK | 28 |
| <i>Elektriksel Özellikler</i> | | | |
| Dielektrik gücü | 2,5 mm TK | AC-kV/mm | 10 |
| Dielektrik sabiti | 1 MHz | - | 9,7 |
| Hacim direnci | 20°C | Ohm-cm | >10 ⁻¹⁴ |
| Hacim direnci | 300°C | Ohm-cm | 10 ⁻¹⁰ |
| Hacim direnci | 1000°C | Ohm-cm | 10 ⁻⁶ |
| Kayıp faktörü | 1 MHz | - | 0,009 |
| Dağılım Faktörü | 1 MHz | - | 0,0001 |

2.1.5. Alümina üretimi

Marggraf, 1754 yılında sülfürik asit kullanarak ve doğal kilden yola çıkarak "alümina" yı elde etti ve ilk olarak "alümina" ismi Guyton de Morveau tarafından 1761'de kullanıldı. Bunu, Les Baux (Arles bölgesi - Ortaçağ doğu ve güneydoğu Fransa krallığı bölgesi) yakınlarındaki alüminyumca zengin Bauxite adı verilen toprağın keşfi izledi. Alümina üretimi ilk olarak 1860 yılında Sainte-Claire Deville prosesi adı verilen, boksitin sodyum karbonat ile tutulması ve ardından alüminyum hidrat şeklinde çökeltilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Davis, 2011; Kumar ve ark., 2013).

Alümina üretim sürecinde diğer önemli gelişme, 1886'da Fransa'da Hérault ve ABD'de Hall tarafından geliştirilen, bugün hala kullanılan, alüminanın elektroliz edilmesi işleminin mükemmelleşmesiydi. Çünkü doğada saf metal halde bulunmayan alüminyum için ticari ölçekte üretim, alüminyum oksitin (alümina) elektrolizle metal alüminyuma indirgenmesi yoluyla gerçekleştirilebilmekteydi. Bunu takiben ise 1888'de Bayer tarafından boksitten alümina çıkarma prosesi geliştirilerek, % 99,6-99,9 saflıktaki alümina elde edildi. Bayer prosesi olarak bilinen bu proses bugün hala en çok kullanılan prosestir (Kumar ve ark., 2013; Davis, 2011).

Bayer prosesinden başka alümina üretilmesi için hidrotermal veya solvotermal, sol-jel yöntemi, kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli yöntemler geliştirildi (Noordin ve Liew, 2010; Tok ve ark., 2006; Piriawong ve ark., 2012). Kimyasal sentez ve sol-jel, seramik nanoparçacıkların üretilmesi için en uygun yoldur (Roque-Ruiz ve Reyes-López, 2017).

2.1.5.1. Bayer prosesi

Bayer prosesi boksitten alümina üretimi için kullanılan en eski ve en yaygın metodlardan birisidir. Bayer prosesi, boksitin öğütülmesi, bulamaç haline getirilmesi, kalıntıların çöktürülmesi ve yıkanması, hidratların kristallendirilmesi ve hidratların kalsine edilmesi olmak üzere 5 aşamadan oluşmaktadır (Davis, 2011).

2.1.5.2. Hidrotermal proses

Hidrotermal proses, sulu alümina karışımının kapalı bir reaktöre döküldüğü bir yaklaşımdır. Reaktördeki nispeten yüksek sıcaklığın ve yüksek basınçlı büyüme ortamının kullanılması, az çözünen veya çözünmeyen malzemenin çözünmesi ve yeniden kristalleşmesini artırır. Kristal yüzün gelişimi ve kristalin hidrotermal sentez tarafından oluşturulan morfolojisi, su sıcaklığı, basıncı, geçirgenlik, viskozite ve çözünme katsayısı gibi hidrotermal koşullarla yakından ilişkilidir. Suyun sıcaklığı değiştirilerek farklı morfolojilere sahip mezogözenekli alümina elde edilebilir (Xie ve ark., 2016).

2.1.5.3. In-situ kimyasal buhar biriktirme prosesi

Sumitomo Chemical'ın orijinal sentez yöntemidir "In-situ Kimyasal Buhar Birikimi", hammadde olan hidratlı alüminanın özel bir atmosferde kalsine edilerek gaz fazı yoluyla yerinde büyüyen taneler için bir tekniktir. Bu sentez tekniği ile üretilen tekli kristal α -Al₂O₃ parçacıklarından oluşan "Sumicorundum", üniform şekil ve mükemmel dağılım özelliklerine sahip çok ince olan tanecik çaplarına sahiptir (Fujiwara ve ark., 2007).

2.1.5.4. Çökeltme prosesi

Çökeltme, nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılan uygun bir kimyasal yöntemdir. Bir çökeltme işleminde amaç, çökeltme boyunca bileşenlerden oluşan homojen bir karışımın oluşması ve kalsinasyon işlemleri sırasında kimyasal homojenliğin korunması amacıyla, sulu oksitler veya oksalatlar gibi ara çökeltilerin oluşturulması yoluyla alümina oksitler üretmektir. Hidroksitlerin tuzlarının çöktürülmesi, tuzların suda çözünebilme özelliğine dayanan bir tekniktir (Ghanizadeh, 2013).

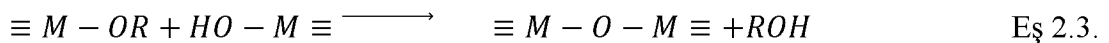
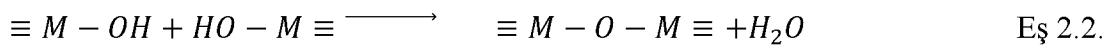
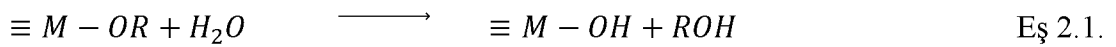
2.1.5.5. Termofiziksel sentez

Alümina parçacıklarının üretilmesine yönelik diğer yaygın teknik, termofiziksel sentez olup, bu yöntemde nispeten büyük partikülleri olan malzemeler kullanılır. Bu büyük partiküllere termal enerji uygulayarak, bu malzemeler kimyasal bileşimlerinde herhangi bir değişiklik olmadan bir toz formuna indirgenir. Bu yöntemde kullanılacak en önemli teknik, gaz fazı yoğunlaştırmasıdır. Bu yöntem katıların ısıtılması ile buharlaşmasını içerir ve böylece aşırı derecede parçalanmış parçacıkların yoğunlaştığı bir aşırı doymuş buhar meydana getirir. Bu aşırı doymuş buhar, hassas termofiziksel çalışmaya bağlı olarak çok çeşitli parçacık boyutları, şekilleri ve bileşimlerine yol açan elektron ışını buharlaştırma veya lazer ablasyon da dahil olmak üzere diğer yollarla da başarılabılır (Ghanizadeh, 2013).

2.1.5.6. Sol-jel prosesi

Sol-jel işlemi, oksit malzemelerinin sentezine yeni yaklaşımlar önermektedir (Livage ve ark., 1989). Seramik malzemelerin üretimi için bir sol çözeltisinin hazırlanması, solun jelleşmesi ve çözücünün çıkarılmasını içerir. Sol, sıvı bir çözücü içerisinde koloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Jel ise bu koloidal taneciklerin çöktürülmesiyle elde edilen gözenekli yapıya sahip katı bir matristir. Sol-jel yöntemi ise genel olarak inorganik tuzlar ya da metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonudur (Deng, 2006; Brinker ve Scherer, 1990). Diğer bir deyişle sol-jel işlemi, su ile indüklenen inorganik polimerizasyon reaksiyonları yoluyla bir öncü solüsyonun inorganik bir katı haline dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Metal alkoksitlerin sol-jel dönüşümü iki ana reaksiyon türünü içerir: hidroliz ve yoğunlaşma.

Alkoksit grupları (-OR), ilk olarak su moleküllerinin nükleofilik eklenmesiyle gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu verir ve sonrasında bunu alkolün ayrıldığı reaksiyon izleyerek, bir metal hidroksit oluşumu söz konusu olur (Eş.2.1) (Toygun ve ark., 2013). İki hidroksillenmiş metal türünün yoğunlaşma reaksiyonları, suyun serbest bırakılmasına bağlı olarak M-O-M bağlarına neden olurken, bir hidroksit ile bir alkoksit arasındaki reaksiyon, bir alkolün serbest bırakılması (alkoksileşme) altında M-O-M bağlarına götürür. Eşitlik 2.1'de hidroliz, Eşitlik 2.2'de oksolasyon ve Eşitlik 2.3'de alkoksilasyon içeren jelleşme reaksiyonları gerçekleşir.



Sol-jel prosesinde kimyasal reaksiyonlar ve onların kontrolü önemli bir rol oynamaktadır. Çoğu durumda yukarıdaki reaksiyonlar aynı anda gerçekleşir. Moleküler öncüllerin hidrolizi ve yoğunlaşmasına dayanan sol-jel yöntemlerinin en büyük sorunu reaksiyon hızlarının kontrolüdür. Çoğu geçiş metali oksidi öncüsü için, bu reaksiyonlar çok hızlıdır, bu da nihai oksit materyal üzerinde morfolojik ve ayrıca

yapısal kontrol kaybına neden olur (Schubert, 2015; Niederberger ve Pinna, 2009; Livage ve ark., 1989; Henry ve ark., 1992).

Hidroliz ve yoğunlaşma ilerledikçe, bir ağ oluşturduğu için sıvı sol jel haline gelir. Sol-jel geçişinden sonra, yapı katılaştıkça hacimde esasen hiç değişiklik olmadan viskozitede keskin bir artış olur. Bu noktada, jel ağının gözenekleri, çözücüyü içeren sıvıların yanı sıra hidroliz ve yoğunlaştırma reaksiyonlarının ürünleriyle doldurulur. Gözenekteki sıvı varlığı nedeniyle, malzeme bu aşamada "ıslak" bir jel olarak kabul edilir. Sol-jel dönüşümü geri dönüşümsüzdür. Yaşlanma süreci boyunca ağdaki çapraz bağların derecesini arttıran yoğunlaşma reaksiyonları devam eder ve jel yaşlandığında yapısı ve özellikleri değişir. Yaşlanmış jellerin mekanik mukavemeti ve sertliği yaşlanma süresi ile birlikte artar (Narottam ve Boccaccini, 2012).

Sol-jel işlemi ile hazırlanan jeller, sıvılarla doldurulmuş gözeneklere sahip iki fazlı katıdır. Başlangıçta elde edilen ıslak jellerin gözeneklerindeki sıvının uzaklaştırılarak kurutulması, jel ağının büzülmesine neden olan kılcal kuvvetler meydana getirir. (Schmidt, 1988; Schubert, 2015) Uygulanan kurutma yöntemine göre, buharlaştırarak kurutulanlar kserojel, ortam basıncında kurutulanlar ambijel, dondurularak kurutulanlar kriyojel ve süperkritik şartlarda kurutulanlar arojel olarak adlandırılır. Son iki kurutma yöntemi, ıslak jelin gözenekliliği ve jel ağının korunması için daha uygundur (Schneider ve Baiker, 1995).

Sol-jel işleminin malzeme sentezi için sağladığı avantajlar şu şekilde özetlenebilir:

- Yüksek saflıkta homojen malzemeler sağlar;
- İz elementlerin tanıtımı için kolay bir yol sunar;
- Reaksiyon kontrolü için kimyasal teknikler kullanılmasına izin verir;
- Solüsyondaki "başlangıç maddeleri" bir inorganik ağ oluşumuna izin verir;
- İnorganik katıların nispeten düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılmasını sağlar;
- Solüsyona kalıcı organik grupların girişini sağlar (böylece inorganik-organik hibrid malzemeler elde edilir);
- Filmler, reaktif seramik tozlar, lifler gibi özel malzemelerin sentezine izin verir;
- Kristalin olmayan katılardan yeni kristal fazlar oluşmasına izin verir;

- Jelin spesifik özellikleri ile belirlenen üstün özelliklere sahip yeni cam bileşiminin hazırlanmasını sağlar;
- Düşük işleme sıcaklıkları, enerji tasarrufuna izin verir, buharlaşma kayıplarını en aza indirir, ısı işlem sırasında kaplarla kontaminasyonu önleyerek saflığı sağlar, mikro fazların istenmeyen ayrılmasını ve kristalleştirilmesini önler.

Sol-jel işleminin uygulamalara göre dezavantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Ön başlangıç maddelerinin yüksek maliyeti ve neme duyarlılığı;
- Uzun proses süresi;
- Monolitlerin sentezindeki zorluklar;
- Proses kimyasında özelliklerin kontrolü ve tekrarlanabilirliği açısından zorluklar (Milea ve Bogatu, 2011; Schmidt, 1988).

2.1.6. Alüminanın kullanım alanları

Dünyada üretilen alüminanın % 90'ından fazlası alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Bunun nedeni, doğal olarak oluşan boksitin alüminaya dönüştürülmesinin alüminyuma dönüştürülmeden önce yapılması gereken ilk adım olmasıdır. Dünyadaki malzeme uygulamalarında (alüminyum üretimi için kullanılan alümina hariç) 4 milyon tondan fazla alümina kullanıldığı tahmin edilmektedir (Kumar ve ark., 2013).

Alümina ticari olarak ilk kez laboratuvar malzemeleri ve buji üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde, teknolojinin gelişmesiyle ve üretimin artmasıyla birlikte alüminanın kullanım alanları artış göstermiştir. Alümina farklı uygulamalara göre farklı saflık derecelerinde kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları arasında plazma ve LCD görüntü cihazları, ultra filtrasyon ve gaz membranlar, veri depolama, elektronik malzemelerde yalıtkan olarak, seramik ve refrakter malzemeler, biyomedikal uygulamalar, kesici aletler, katalizör desteği, laboratuvar malzemeleri, entegre devre sistemleri, zırh gibi askeri uygulamalar sayılabilir (Coşkun, 2007; Alanbey, 2009; Shirai ve ark., 2009; Davis, 2011).

2.2. Aerojel

2.2.1. Aerojelin tarihi

Aerojeller, düşük yoğunluğa, düşük ısıl iletkenliğe ve düşük dielektrik sabitine sahip olmanın yanı sıra yüksek özgül yüzey alanına sahip nano gözenekli üç boyutlu ağ yapılı katı maddelerdir. Sol-jel teknolojisi ve özel kurutma yöntemleri kullanılarak çok çeşitli moleküler ön-maddelerden sentezlenir. Günümüzde çok çeşitli aerojeller üretilmekte olup, gaz sensörleri, sorbent, ısı yalıtım malzemeleri ve hidrojen depolama gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle aerojeller konusunda yapılan araştırmalar son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır (Fricke ve Tillotson, 1997; García-González ve ark., 2012).

Aerojel ilk kez 1931 yılında Kistler tarafından sentezlenmiş olup ıslak jel içindeki sıvı bileşenin katı mikro yapıya zarar vermeden havayla yer değiştirilmesi sebebiyle "aerojel" (hava + jel) olarak adlandırılmıştır. Ancak aerojeller 1970'lere kadar ilgi görmemiştir (Du ve ark., 2013).

Islak jeller daha önce buharlaştırma yöntemi ile kurutulurken, Kistler, yeni bir süperkritik kurutma tekniği uygulamıştır. Buna göre, jelin bir otoklav içine yerleştirilmesiyle önce sıvının kritik noktasının üzerinde basınç ve sıcaklık sağlanmış ve jelin gözenekleri içerisindeki sıvı jelin yapısına zarar verilmeden çıkartılmaya çalışılmıştır. Süperkritik durumda, sıvı artık sıvı gibi davranmaz; daha ziyade tüm moleküllerin serbestçe dolaşmaya yetecek kadar enerjiye sahip olduğu, yüzey gerilimlerinin sona erdiği bir sıvı gibidir. Süperkritik bir sıvı, gaz olarak boşaltılabilir ve bu da ıslak malzemenin "kuru katı iskeleti"nin oluşmasını sağlar. Elde edilen kuru numuneler, ıslak evrelerinde olduğu gibi çok açık gözenekli bir dokuya sahiptir.

Kistler, ilk olarak ürettiği silika aerojelden sonra alümina aerojel, tungstik, ferrik katalitik oksit ve nikel tartarattan egzotik aerojeller gibi çok farklı yapıda bir dizi aerojel sentezlemeyi başarmıştır. Bunun yanı sıra etanol, etileter, propan ve sıvı CO₂ gibi çözücüler kullanarak süperkritik kurutma işlemini gerçekleştirmiştir.

Ayrıca Kistler, silika aerojelin patentini alarak Santocel ticari adıyla endüstriyel

üretimine başlamıştır. Bunun dışında su iticileri olarak kullanmak suretiyle triklorometil silan ile silikatla yapılan ilk hidrofobik silika aerojelin patentini almıştır.

Kistler'den sonra, aerojel olarak üretilen malzemelerin kimyasal bileşimi kademeli olarak çeşitlenmiştir. Silisyumun önemli bir bileşen olduğu aerojel silikatların listesi sürekli olarak artmıştır. Teichner tarafından basit oksitler veya ikili oksitlerden oluşan geniş bir aralık araştırılmıştır. Borat aerojelleri Sandia National Laboratories'de hazırlanmıştır. Pekala (1989), Berkeley'deki Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarı'nda, bir lazer projesi için resorsinol-formaldehitin polikondensasyonu ile yapılan yeni organik aerojel geliştirmiştir. Bu aerojellerin ısı iletkenliği $0,012 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'den düşüktür. İnert bir atmosferde piroliz yaparak, elektrik ileten bir karbon hava jeli üretmiştir (Aegerter ve Prassas, 2012).

Daha sonra yapılan pek çok çalışmada buharlaştırarak, dondurarak veya atmosfer basıncında kurutma işlemleriyle ıslak jelin kurutulması gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu malzemelere “dondurularak kurutulmuş aerojel” (Tamon ve ark., 2001) , “ortam basıncında kurutulmuş aerojel” (Wu ve Fu, 2008) gibi isimler verilerek bunların aerojel olduğu belirtilmiştir. Ancak sonrasında yapılan çalışmalarda ıslak jellerden farklı kurutma koşulları sonucunda elde edilen gözenekli malzemelere farklı isimler verilmiştir.

2.2.1.1. Sol-jel yöntemiyle gözenekli malzeme sentezi

Gözenekli malzemelerin sol-jel yöntemiyle hazırlanması genel olarak üç temel aşamayı gerektirir:

1. Sol Çözeltisi: Nano yapıdaki sol parçacıklar çözelti içerisindeki hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile kendiliğinden ya da katalizör ilave edilerek oluşturulur.
2. Jelleşme: Sol partiküller çapraz bağlar oluşturarak kararlı bir ağ ile ıslak jeli meydana getirir.
3. Kurutma: Islak jel içindeki çözücünün hava ile yer değiştirmesi sağlanır.

İnorganik oksitlerin yaş jelleri tipik olarak, alkoksitlerinin veya inorganik tuzlarının

hidrolize edilmesi ve yoğunlaştırılması ile hazırlanır ve böylece üç boyutlu bir ağ oluşturulur. Jelleştirme işlemi, sıvı dolu bir katı ağ oluşumuyla sonuçlanır ve kurutulmuş bir katı yapının üretilmesi için jel yapısının gözenekleri içinde bulunan çözücü çıkarılır. Alkojelin sentezi, mikro yapıya bağlı özelliklerine dayanmaktadır. Bu sebeple kontrollü sentezlemek oldukça önemlidir.

Islak jellerin nasıl kurutulduğuna bağlı olarak, yoğunluk sistematik olarak değiştirilebilir ve kurutma koşulları değiştirilerek; aerojel, kserojel, kriyojel ve ambijel üretilir (Şekil 2.2).

Islak jelleri kurutmak ya da çözücüyü jelden uzaklaştırmak için ise dört temel yaklaşım kullanılabilir. Bunlar;

1. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile kurutma
2. Dondurarak kurutma
3. Atmosfer basıncı altında kurutma
4. Buharlaştırma ile kurutma (Goksu ve ark., 2010; Du ve ark., 2013; Yu ve ark., 2009; Deng, 2006)

Kurutma koşullarının değişmesi, kurutma gerilmesi, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu, gözenek morfolojisi veya yığın yoğunluğu üzerinde önemli değişiklikler yaratır (Schneider ve Baiker, 1995).

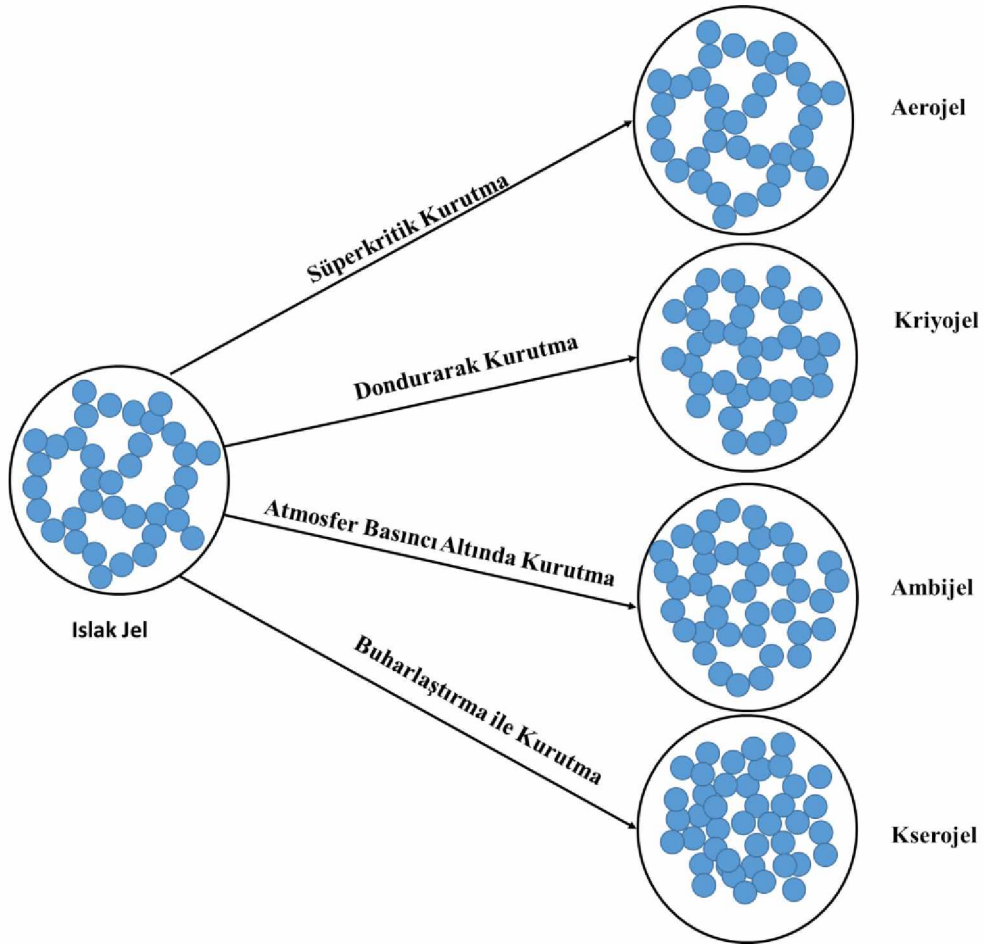
Aerojel

Aerojellerin hazırlanmasındaki en büyük zorluk, halihazırda mevcut nano gözenekli yapıyı bozmadan sıvı çözücüyü jelden uzaklaştırmak ve böylece kurutulmuş jelin daha sonraki büzülme ve çatlamasını önlemektir (García-González ve ark., 2012). Jellerin iskeletini korumak ve kuruma sırasında büzülmelerini en aza indirmek için, çözücüyü ıslak jelden süperkritik koşullar altında çıkarmak gereklidir. Çünkü kritik koşullarda, sıvı-buhar fazı yoktur ve bu nedenle jel üzerinde yüzey gerilimi yoktur. Bu, jel yapısının büzülme olmadan bozulmadan kalmasını sağlar. Süperkritik koşullar altında kurutulan jellere aerojeller adı verilir (Yu ve ark., 2009; Du ve ark., 2013; Tamon ve ark., 2001; Sachithanadam ve Joshi, 2016; Fricke ve Tillotson,

1997).

Kriyojel

Islak bir jelin dondurularak kurutulması ile kriyojel elde edilir. Pajonk ve ark. (1990) ile Kalinin ve ark. (1999) opak bir aerojel tozuyla sonuçlanan dondurarak kurutma süreçlerini tarif etmektedir. Islak jel "dondurulur" ve daha sonra çözücünün düşük basınçlarda süblime bırakılması ile kurutma süreci tamamlanır. Kalinin ve ark., ıslak jelin dondurarak kurutulmasıyla süperkritik ekstraksiyonla kurutulmasına göre daha fazla makrogözenek oluşturduğunu belirtmiştir. Dondurarak kurutma jellerin büzülmesini önlemek için oldukça elverişli bir yöntemdir. Kriyojellerin yapısal özellikleri aerojelinkine çok yakındır. Kriyojellerin mezogözenek hacimleri aerojelinkinden daha küçüktür (Aegerter ve Prassas, 2012; Tamon ve ark., 2001; Pajonk ve ark., 1990; Babkić ve ark., 2005; Maleki ve ark., 2014).



Şekil 2.2. Islak jelin kurutma koşullarına göre isimlendirilmesi

Ambijel

Ambijeller, arojeller ile karşılaştırıldığında daha düşük gözenekliliğe sahiptirler ancak gözenek hacmi ve yüzey alanı olarak yakındırlar. Kontrollü jel kurutması, istenmeyen yüzey gerilimini düşürmek için çözücü değişimiyle birlikte kullanıldığında da, bir ambijel üretmek mümkündür. Yapısı ve dokusal özellikleri arojellere benzer ancak çözücü uzaklaştırma atmosfer basıncında gerçekleşir. Süperkritik koşullarda kurutma yerine atmosfer basıncında kurutma yapılması üretim maliyetini önemli ölçüde azaltmakta ve üretim sürecini de büyük ölçüde kolaylaştırmaktadır. Bazı çalışmalarda ambijeller, çevre basıncında kurutulmuş arojel benzeri malzemeler olarak tanımlanmıştır. Ambijeller ile ilgili çalışmalar hala devam etmekte ve ambijellerin ortam koşullarında sentezi ile ilgili şartlar literatürde yaygın olarak bildirilmektedir (Graciano Bay ve ark., 2017; Rolison ve Dunn, 2001; Aravind ve Soraru, 2011; Gan ve ark., 2005).

Kserojel

Freundlich (1923) tarafından küçülen jelleri belirtmek için ortaya atılan kserojel terimi, IUPAC tarafından "tüm ağda şişirici ajanların bir jelden çıkarılarak oluşturulan açık ağ" olarak tanımlanmıştır. Buharlaştırılarak kurutulan modifiye edilmemiş sol jeller, bu gözenek çökmesi nedeniyle başlangıç hacminin yaklaşık 1/8'ine kadar küçülür; elde edilen malzemeler "Kserojeller" (kuru jeller) olarak adlandırılır. Bu kurutma işlemi yavaş yavaş gerçekleşirse bozulmamış kserojel monolitleri üretilebilir (Aegerter ve Prassas, 2012; Maleki ve ark., 2014). Kserojellerin sentezlenmesinde, ortam koşullarında çözücünün buharlaşması sırasında jelin yapı iskeletinde çökme meydana gelir bu da kserojellerin daha keskin kenarlı ve daha yoğun yapıya sahip olmasına neden olur (Schneider ve Baiker, 1995). Kurutulduktan sonra, katı ürün olan kserojel, % 0-50 arasında gözeneklilik gösterebilir (Göksu ve ark, 2010).

2.3. Kaynak Araştırması

2.3.1. Aerojel özelliklerine yaşlanma süresinin etkisi

Sarawade ve ark. (2010), sodyum silikat bazlı çevre basıncında kurutulmuş silika aerojellerin yaşlanma süresi ve sıcaklığının yapısal ve fizikokimyasal özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bunun için silika jeller; 6, 12, 18 ve 24 saat ile 25, 40, 60, 80 °C' de yaşlandırılmıştır. Yaşlanma sıcaklığı ve süresi arttıkça gözenek boyutu ve hacmi artarken, özgül yüzey alanının da arttığını belirlemişlerdir. En düşük yoğunluğa ($\sim 0,069 \text{g/cm}^3$), en yüksek spesifik yüzey alanına ($820 \text{m}^2/\text{g}$), en büyük gözenek hacmine ($3,8 \text{cm}^3/\text{g}$) ve en yüksek gözenekliliğe ($\sim 96\%$) sahip olan aerojellerin $60 \text{ }^\circ \text{C}$ 'de 18 saat yaşlandırılan jellerde meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Omranpour ve ark. (2014), çalışmalarında yaşlandırmanın silika aerojelin mekanik özellikleri üzerindeki iyileştirici etkilerini incelemişlerdir. Çözücü türü, süre ve sıcaklığın etkilerini ayrı ayrı test etmişlerdir. Hazırladıkları 12 numunenin n-hekzan, metanol ve su içerisinde farklı sıcaklıklarda yaşlandırılmasıyla, % küçülme, elastikiyet modülü, basınç dayanımı, basınç modülü, BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapı ve özgül hacimleri değerlendirilmiştir. Su ile yaşlandırılan numunenin tüm değerlerinin iyileştiğini, metanol ile yaşlandırılan numunenin ise basınç dayanımı hariç tüm değerlerinin yükseldiğini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak tüm numuneler için yaşlandırma süresi ve sıcaklığı arttıkça basınç dayanımında iyileşmeler görmüşlerdir. Bununla birlikte yüzey gerilimi fazla olan çözücülerin polimerleşmeyi arttırdığını ve bunun da kurutma sırasında oluşan kapiler basınçlara daha dayanıklı olduklarını belirtmişlerdir. Ortam koşullarında kurutmanın uzun zaman gerektirdiği ve bunun da jel yapısının güçlenmesi için gerekli süreyi sağladığından yaşlandırmanın gereksiz olduğu sonucuna varmışlardır.

Suh ve ark. (2000), çalışmalarında Ti, Zr, N ve Si kullanarak dört tip metal oksit aerjel üretmişler ve yaşlandırmanın bu aerjeller üzerine etkisini incelemişlerdir. 2 saat ile 80 gün arasında değişen sürelerde numunelerin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları ölçülmüştür. Titanya aerojelin

gözenek çapları yaşlandırma süresinin artmasıyla daha fazla yoğunlaşmaya bağlı olarak artmıştır. Niobyta aerogelin ise yaşlandırma süresi ile ölçülen özelliklerinde farkedilir bir değişim gözlenmemiştir. Zirkonya aerogeller için ise yüksek yüzey alanı ve dar bir gözenek dağılımı ancak uzun yaşlandırma sürelerinden sonra elde edilebilmiştir. Silika aerogeller için iki alana yayılmış olan gözenek çapı dağılımı, 11 günlük yaşlandırma süresi sonunda iyi belirlenebilen tek bir alanda toplanmıştır. Numuneler için yaşlandırma hızı farklı olabilir ancak ilgili aerogel için stabil bir gözenek yapısı uzun yaşlandırma süreleri sonunda elde edilebilmiştir.

Smitha ve ark. (2006), çalışmalarında kritik altı basınçta kurutulan silika aerogellerin gözeneklilik özellikleri üzerine yaşlandırma süresi ve yaşlandırma çözeltisinin derişiminin etkisini incelemişlerdir. Asidik koşullarda tetraetoksisilan kullanarak ürettikleri silika aerogelleri silan içeren izopropanol çözeltisinde yaşlandırmışlardır. Yaşlandırma süresi 0, 6, 12, 24, 30 ve 48 saat, yaşlandırma çözeltisi derişimi ise %0, %10, %20, %40, %60 ve %80 silan olarak deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri aerogelleri 50 °C’de bir gün, sonrasında 70 °C’de iki gün kurutmuşlardır. Numunelerin özgül yüzey alanlarını, yığın yoğunluklarını, gözenek hacimlerini ve ortalama gözenek büyüklüklerini BET yöntemi ile belirlemişlerdir. Yaşlandırma çözeltisi derişiminin artışıyla özgül yüzey alanı ve gözenek hacminin de arttığını, yığın yoğunluğunun ise azaldığını tespit etmişlerdir. 48 saat yaşlandırma süresinin yüksek gözenek hacmi ve özgül yüzey alanı için en uygun süre olduğunu, artan sürelerin olumsuz etki gösterdiğini belirtmişlerdir. %80 silan çözeltisi ve 48 saat yaşlandırma sonucu elde ettikleri aerogel için özgül yüzey alanını $1098 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, gözenek hacmini $1,31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve ortalama gözenek büyüklüğünü $47,7 \text{ \AA}$ olarak bulmuşlardır.

Smitha ve ark. (2007), kritik altı basınçta kurutulan silika aerogellerin gözenek karakterleri üzerine yaşlandırma sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Numuneler silan çözeltisi içinde 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 °C’ de yaşlandırılmıştır. Elde edilen jeller 200, 400, 600, 800 °C’ de kalsine edilmiş ve 3 saat bu sıcaklıklarda tutulmuşlardır. Tüm numunelerin BET yüzey alanları, yığın yoğunlukları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Yaşlandırma sıcaklığı 60 °C ’ye kadar arttıkça yığın yoğunluğu azalmakta ve bu

sıcaklıktan sonra ani yükselmeler olmaktadır. Yine 60 °C 'ye kadar yüzey alanı ve gözenek hacminin de arttığı ve yüksek sıcaklıklarda tersi bir durum olduğu gözlenmiştir.

Nadargi ve ark. (2009), yaptıkları çalışmalarında, metiltrimetioksisilan (MTMS) esaslı silika aerogelin özellikleri üzerine jel yaşlandırmasının etkilerini incelemiştir. Ürettikleri aerogellerin yığın yoğunluğu, hacimsel küçülme, gözeneklilik ve termal iletkenlik gibi fiziksel özelliklerini ve SEM analizi ile yüzey yapısını belirlemiştir. Ayrıca FT-IR ile de ağ yapısının oluşmasından sorumlu kimyasal bağlanmayı incelemiştir. Yaşlandırmanın jelin fiziksel özellikleri üzerine güçlü bir etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. 0 ile 5 gün arasında değişen yaşlandırma süreleri içinde 2 gün yaşlandırmanın en iyi özelliklerde aerogel elde etmek için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Deshpande ve ark. (1992), gerçekleştirdikleri çalışmalarında kurutma ve yaşlandırma sırasında oluşan yüzey geriliminin silika jellerin gözenek yapılarına etkisini incelemiştir. Farklı yüzey gerilimine sahip sıvılarla yaşlandırılan numuneler daha sonra 323K'de 48 saat ve 383 K'de 48 saat kurutulmuştur. Numunelerin BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Yüzey gruplarının miktarını ve doğasını belirlemek üzere TGA ve DTA analizleri uygulanmıştır. Ayrıca karbon miktarını belirlemek üzere MAS ²⁹Si NMR spektrumları 79.459 MHz'de kaydedilmiştir. Yaşlandırma sırasında farklı yüzey gerilimine sahip sıvılar kullanarak üretilen aerogelin yüzey alanında 700 ile 1200 m²/g arasında değişen değerler elde etmişlerdir. Kullanılan sıvının yüzey gerilimi arttıkça elde edilen aerogelin yüzey alanının azaldığı sonucuna varmışlardır. Gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımında da benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Wiener ve ark. (2004), karbon aerogel üretimi için gerekli süreyi kısaltmak için iyileştirmeler yapmaya çalışmışlardır. Çalıştıkları parametreler arasında yaşlandırma süresi ve sıcaklığını da incelemiştir. Jel üretimi sırasında oluşan karışımı hemen yaklaşık 90 °C sıcaklığa çıkardıklarında jel oluşumu ve yaşlandırma için gereken 3 günlük süreyi 1 güne indirebildiklerini tespit etmişlerdir. Ayrıca oluşan aerogelin daha küçük parçacık boyutuna ve gözenek dağılımına sahip olduğunu

belirlemiştir.

Rao ve ark. (2004), cam suyu esaslı silika aerojellerin fiziksel özellikleri üzerine yaşlandırmanın etkisini incelemiştir. Sentezledikleri numuneleri 1 ile 96 saat arasında yaşlandırmaya tabi tutarak yığın yoğunluklarını ölçmüşlerdir. 2 ile 50 saat arasında yığın yoğunluğunun doğrusal arttığını belirtmişlerdir. Yine 1 ile 50 saat arasında aerojelin optik geçirgenliğinin %20'den %50'ye arttığını tespit etmişlerdir.

Estella ve ark. (2007), silika jellerin yapısal özelliklerine yaşlandırma ve kurutmanın etkisini inceledikleri çalışmalarında, atmosferik (kserojel) ve süperkritik (aerjel) koşullarda kurutulan numuneler kullanmışlardır. Aerjellerin yapılarını aydınlatmak için SEM, TEM ve FT-IR analizleri yanında yığın yoğunluğu, iskelet yoğunluğu, BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek amacıyla da analizler gerçekleştirmişlerdir. Kserojellerin yüzey alanlarının ve mikro gözenek hacimlerinin aerjellerden daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Aerjellerin ise iskelet yoğunluklarının kserojellere göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Iswar ve ark. (2017), yaptıkları çalışmalarında silika aerjellerin özellikleri üzerine yaşlandırmanın etkisini incelemiştir. Ortam basıncında kurutulan kserojeller için 55, 65 ve 75 °C'de, süperkritik olarak kurutulan aerjeller için ise 65 °C'de, 2 ile 24 saat arasında yaşlandırma yapmışlardır. Tüm numunelerin yığın yoğunluklarını, BET yüzey alanlarını, gözenek çaplarını ve gözenek hacimlerini belirlemiştir. Ayrıca numunelerin küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS) ölçümlerini yapmışlar ve SEM görüntülerini almışlardır. Silika alkojellerin NMR, FT-IR ve elementel analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Son olarak numunelerin dinamik salınımlı reolojik ölçümlerini yapmışlardır. Kserojellerin yığın yoğunluğu ve gözenek hacminin aerjellere oranla yaşlandırma koşullarıyla çok daha fazla etkilendiğini belirtmişlerdir.

Taulbee-Combs ve ark. (2010), gerçekleştirdikleri çalışmalarında sol-jel yaşlandırmasında nemin etkisini incelemiştir. Bunun için Terahertz zaman etki alanı yansıtma spektroskopisi yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemle malzemenin iç yüzeyini de malzemeye zarar vermeden temassız bir şekilde gözlemleyebildiklerini belirtmişlerdir. Kullandıkları yöntemin %95 güvenilirlikle diğer geleneksel test

yöntemleri ile uyumlu sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir.

2.3.2. Kurutma koşullarının etkisi; aerojel, kriyojel, kserojel ve ambijel sentezi

He ve ark. (2015), çalışmalarında ürettikleri alümina-selüloz aerojelleri dondurarak kurutma metodunu kullanarak kurutmuşlardır. Elde ettikleri jeli $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve $\sim 25\text{ Pa}$ vakum altında 2-3 gün kurutmuşlardır. Numunelerin FT-IR spektrumlarını ve SEM görüntülerini yorumlamışlardır. Kütle kaybı eğrileri TGA yoluyla kaydetmişlerdir.

Graciano Bay ve ark. (2017), çalışmalarında nükleer atıkların sabitlenmesi için amorf SiO_2 ambijel üretmeyi amaçlamışlardır. SiO_2 kaynağı olarak TEOS kullanmışlardır. Yaşlandırma sonrası jel oluşumu tamamlandığında numuneler cam desikatör içinde 5 gün kurutulmuştur. Numunelerin özgül yüzey alanlarını belirlemek üzere BET, BJH ve DFT modelleri kullanılmıştır. Kuru numunelerin ve nükleer atık emdirilmiş numunelerin TGA, SEM ve EDS analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla gözenek büyüklüğünün arttığını ancak toplam gözenek hacminin değişmediğini vurgulamışlardır.

Ganesan ve ark. (2016), hiyerarşik gözenek yapılı selüloz aerojeller, kserojeller ve kriyojeller üretmek amacıyla mikro kristalin selüloz kullanmışlardır. Sentez sonucu elde ettikleri jellerden aerojel elde etmek üzere saf karbon dioksit ile süperkritik kurutma işlemine tabi tutmuşlardır. Benzer şekilde kriyojel elde etmek amacıyla önce $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat, daha sonra da $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat dondurarak kurutma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Ambijel için ise atmosferik koşullarda gerçekleştirdikleri kurutma işlemi 3 hafta sürmüştür. Elde ettikleri aerojellerin BET özgül yüzey alanları yaklaşık $300\text{ m}^2/\text{g}$ iken, kriyojellerde bu değer $20\text{ m}^2/\text{g}$ 'ın biraz üzerindedir. Kserojellerin ise BET özgül yüzey alanı değeri yaklaşık $100\text{ m}^2/\text{g}$ olarak kaydedilmiştir. Gözeneklilik değerleri ise aerojel için %96, kriyojel için %94 ve kserojel için %80'dir. Elde edilen numunelerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında kserojellerin çok daha yüksek dayanım gösterdiklerini bildirmişlerdir.

García-González ve ark. (2012), aerojellerin süperkritik CO_2 ile kurutulmasında ekstraksiyon süresinin elde edilen malzemenin dokusal özelliklerine etkisini

incelemişlerdir. Silika aerojel hazırlamak üzere iki adımlı sol-jel yöntemi kullanmışlardır. İlk adımda tetrametilortosilikat, metanol, su ve hidroklorik asit karışımı 30 dk karıştırılmış ve istenilen aerojel yoğunluğunu elde etmek üzere etanol ile seyreltilmiştir. İkinci adımda ise molar oranları yakalamak için su ve amonyak çözeltisi ilave edilmiştir. Çalışmada elde edilen silika aerogellerin yoğunlukları $0,08 \text{ g/cm}^3$ ve $0,15 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Süperkritik kurutma işlemini 318 K 'de 2 NL/dk CO_2 akış hızında gerçekleştirmişlerdir. Numunelerin özgül yüzey alanlarını BET metodu ile belirlemişlerdir. Gözenek hacimlerini ve ortalama gözenek çaplarını BJH metodu ile hesaplamışlardır. Yüksek BET yüzey alanları ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ve BJH gözenek hacimleri ($2,6\text{-}3,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) 2 saat kurutma sonucu elde edilmiştir. Yalnızca yüksek değerde yüzey alanı ($\sim 900\text{-}1100 \text{ m}^2/\text{g}$) isteniyorsa daha kısa kurutma süreleri (20 dk) de uygundur.

Durães ve ark. (2012), çalışmalarında silika esaslı kserojellerin ve aerogellerin mikro yapıları üzerine kurutma koşullarının etkisini incelemişlerdir. Kserojel üretmek için atmosferik basınçlı kurutma ve aerojel elde etmek için süperkritik kurutma yöntemlerini kullanmışlardır. Atmosferik basınçlı kurutma için farklı sıcaklık döngüleri ve süperkritik kurutma için iki ısıtma hızı test edilerek elde edilen jellerin yoğunluk ve gözenek özelliklerini analiz etmişlerdir. Elde ettikleri en iyi malzemeler $\sim 80 \text{ }^\circ\text{C/sa}$ kurutma hızı ile elde edilen aerogellerdir. Çok düşük yığın yoğunluğuna ($\sim 50 \text{ kg/m}^3$), çoğunlukla mikro ve mezo gözeneklerden oluşan yüksek gözenekliliğe (%95) ve yüksek yüzey alanına ($\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptirler. Atmosfer basıncında kurutmanın sıcaklık döngülerinin aerogellerin özellikleri ile karşılaştırılabilir kserojelleri elde etmek üzere ayarlanabileceğini belirtmişlerdir. Sentezledikleri tüm malzemelerin uzay ortamında yalıtkan olarak kullanılabilecek gereksinimleri karşıladığını bildirmişlerdir.

Gan ve ark. (2005), çalışmalarında ürettikleri alümina aerogellerin yapılarını, ortam basıncında kurutma metodu ile kontrol etmeyi amaçlamışlardır. Başlangıç materyali olarak $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ kullanmışlardır. Jelleşme tamamlandıktan sonra $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 saat yaşlandırdıkları numuneleri, 24 saat $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de mutlak alkolde bekletmişlerdir. Islak jelleri, aerojel elde etmek üzere $10 \text{ }^\circ\text{C/sa}$ ısıtma hızıyla $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutmuşlardır. Yüzey alanlarını ve gözenek hacimlerini BET yöntemiyle

hesaplamışlardır. Aerojel yoğunluklarını hacim ve ağırlık ölçümünden belirlemişlerdir. Yüzey yapısını incelemek üzere TEM ve SEM görüntülerini çekmişlerdir. Kurutma sırasında buharlaşan sıvıların, gözeneklerde kapiler kuvvetlerin oluşmasına sebep olduğunu ve bu durumun da jellerin kuruması sırasında küçülmesi ve çatlakların oluşmasıyla sonuçlandığını belirtmişlerdir. Bunu önlemek için çalışmalarında kurutma aşamasından önce jelleşme tetikleyici madde (1,2-epoksi propan) ve formamid kullanmışlardır. Formamidi tekdüze gözenek yapısı elde edebilmek amacıyla kullanmışlardır.

Bono Jr. ve ark. (2010), hızlı süperkritik ekstraksiyon ile yüzey alanları 460 ile 840 m²/g arasında, yığın yoğunlukları 0,025 ile 0,079 g/cm³ arasında değişen alümina aerogeller hazırlamışlardır. Hızlı süperkritik ekstraksiyon ile alümina aerogel başlangıç malzemelerini 7,5 saat gibi kısa bir sürede aerojele dönüştürmenin mümkün olduğunu bildirmişlerdir. Kullandıkları sulu HNO₃ derişimini arttırarak elde ettikleri aerogellerin yüzey alanlarını önemli derecede arttırabildiklerini belirtmişlerdir. Hızlı süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile elde ettikleri aerogellerin gözenek boyut dağılımı, SEM, iskelet yoğunluğu ve XRD ölçümlerini kaydetmişlerdir. Yüzey alanlarını BET yöntemi ile, gözenek boyut dağılımlarını ise BJH yöntemi ile belirlemişlerdir.

Osaki ve ark. (2015), çalışmalarında seryum dioksit nano parçacıkları disperse edilmiş alümina kriyojellerin ısıl kararlılığı ve oksijen depolama kapasitelerini incelemişlerdir. Başlangıç malzemeleri olarak seryum nitrat ve alüminyum-tri-sec-bütoksit kullanmışlardır. Tek adımlı sol-jel yöntemi sonrası dondurarak kurutma ile kriyojelleri hazırlamışlardır. Karşılaştırma amacıyla elde ettikleri ıslak jeli normal şekilde kurutarak kserojel elde etmişlerdir. Ayrıca ürettikleri alümina kriyojeller ve ticari alümina ile geleneksel emdirme tekniği kullanarak seryum emdirilmiş alümina elde etmişlerdir. BET yüzey alanlarını, gözenek hacimlerini ve ortalama gözenek çaplarını 500 °C'de kalsinasyon ve 900 °C'de ısıtma sonrası ölçmüşlerdir. Sıcaklık programlı indirgeme deneyleri sonrası numunelerin XRD desenlerini elde etmişlerdir. Tüm numuneler için oksijen depolama kapasitelerini belirlemişlerdir. Dondurarak kurutma yönteminin gözlemledikleri avantajlarını şu şekilde sıralamışlardır: (1) hassas yapıların yüksek sıcaklıkta parçalanması önlenmiştir, (2)

seryum oksitin ısısal kararlılığı iyileşmiştir, (3) düşük sıcaklıklarda oksijen depolama/salma devam etmiştir, (4) dinamik oksijen depolama kapasitesi artmıştır.

Hernandez ve Pierre (2001), çalışmalarında SiO_2 ve Al_2O_3 kserojellerin ve aerojellerin, Si/Al mol oranlarına göre yapısal ve dokusal özelliklerini değerlendirmişlerdir. Si/Al oranını 0,25 ile 20 arasında değiştirerek pH 2'de asidik koşullarda sol-jel yöntemiyle elde ettikleri jelleri süperkritik CO_2 ve çözücü buharlaştırma yöntemleriyle kurutmuşlardır. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum-tri-sekbütoksit ve tetraetilortosilikat, çözücü olarak ise 2-propanol kullanmışlardır. Karakterizasyon için BET, ^{27}Al MAS-NMR, FT-IR ve TPD analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Kserojel için Si/Al oranı 1,43 olan numune, aerojel için ise Si/Al oranı 0,25 olan numune en yüksek yüzey alanlarını vermiştir.

Cao ve ark. (2015), çalışmalarında ortam basıncında kurutarak yüksek dayanıma sahip alümina aerojeller üretmeye çalışmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve katalizör olarak 1 M hidroklorik asit kullanmışlardır. Jelleşme tetikleyici madde olarak ise propilen oksit kullanmışlardır. Elde ettikleri numunelerin SEM ve TEM görüntülerini değerlendirmişlerdir. XRD desenlerini BET yüzey alanlarını ve BJH gözenek boyut dağılımlarını belirlemişlerdir.

Zhu ve ark. (2009), süper hidrofobik silika ve silika/titania aerojel üretmek üzere sol-jel prosesini ve ortam basıncında kurutma yöntemlerini kullanmışlardır. Elde ettikleri süper hidrofobik aerojellerin temas açısı değerinin 152° gibi yüksek değerlere ulaştığını bildirmişlerdir. SiO_2 ve $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aerojellerin karakterizasyonu için TEM, SEM ve BET yöntemlerini kullanmışlardır. Ayrıca $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aerojellerin foto katalitik aktivitelerini incelemek üzere Rhodamin B'nin bozunma tepkimesini kullanmışlardır. SiO_2 aerojellerin yüzey alanını $765 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aerojellerin yüzey alanını $735 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Rhodamin B bozunma tepkimesini UV-Vis dağılarak yansıma spektrumları (DRS) yardımıyla takip etmişlerdir.

Hwang ve ark. (2010), çalışmalarında cam suyundan (sodyum silikat çözeltisi) mezo gözenekli silika aerojeller üreterek ortam basıncında kurutmuşlardır. Yüzey modifikasyonunun aerojelin hidrofobikliğine etkisini incelemek üzere temas açısı

ölçüm metodunu kullanmışlardır. Aerojellerin yüzey alanlarını BET yöntemi ile, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı hesaplamaları için BJH yöntemini kullanmışlardır. Kimyasal bağlanmaları yorumlamak üzere FT-IR desenlerini ve mikro yapısını gözlemlemek üzere TEM görüntüleri elde etmişlerdir. Yüzey modifikasyonu için izopropil alkol (IPA) ve trimetilklorosilan (TMCS) kullanmışlardır. Yüzey modifikasyonunun hidrofobikliği arttırdığını FT-IR ve temas açısı ölçümleri ile doğrulamışlardır. Modifikasyon maddesi/SiO₂ oranı artarken hidrofobikliğin arttığını, yoğunluk ve gözenekliliğin ise neredeyse sabit kaldığını bildirmişlerdir. Elde ettikleri aerojellerin özgül yüzey alanlarının yaklaşık 730 m²g⁻¹ ve gözenek büyüklüklerinin 12,7-17,9 nm olduğunu belirtmişlerdir.

Wu ve Fu (2008), çalışmalarında karbon aerojellerin hazırlanmasında ortam basıncında kurutmanın etkisini incelemişlerdir. Kurutma sırasında oluşan gerilimlerin ve kurutma küçülmesinin azaltılmasında yüzey aktif maddelerin rolünü değerlendirmişlerdir. Bunun için setiltrimetilamonyum bromid (CTAB) kullanmışlardır. BET özgül yüzey alanlarını, BJH gözenek boyut dağılımlarını, yaşlandırma süresinin aerojellerin yoğunluklarına ve basınç dayanımlarına etkisini, CTAB oranının gözenek büyüklüğüne ve kurutma küçülmesine etkisini değerlendirmişlerdir. Kuruma küçülmesinin üç etken tarafından etkilendiğini belirtmişlerdir. Bunların yüzey aktif madde, dayanıklılık ve gözenek boyutu olduğunu bildirmişlerdir.

Tokudome ve ark. (2009), çalışmalarında sol-jel yöntemi ile AlCl₃.6H₂O ve poli(etilen oksit) kullanarak elde ettikleri aerojel ve kserojellerin nano yapılarını incelemişlerdir. Kurutma sırasında alümina kserojellerin önemli ölçüde küçülme gösterdiğini ve bunun da göreceli olarak daha küçük mezo gözeneklerin (5,4-6,2 nm) oluşumuna yol açtığını belirtmişlerdir. Aerojellerde ise gözenek büyüklüklerinin başlangıç malzemelerinin oranına bağlı olarak 13,9 ile 33,1 nm arasında değiştiğini vurgulamışlardır. Numunelerin yüzey yapılarını SEM, FE-SEM, HRTEM kullanarak gözlemlemişlerdir. Gözenek boyut dağılımını BJH yöntemiyle belirlemişlerdir. Özgül yüzey alanlarını ise BET yöntemi ile belirlemişlerdir.

2.3.3. Alümina Sentezi

Tzompantzi ve ark. (2014), UV ışık altında fenolik bileşiklerin bozunmasını hızlandıracak bir fotokatalizör geliştirmek amacıyla hidroksilli alümina jeller üzerinde çalışmışlardır. Sol-jel yöntemiyle ürettikleri alümina için alüminyum-trisek-bütoksit ve bütül alkol kullanmışlardır. Karışımı 4 saat 25 °C'de karıştırmış ve sonra metil alkol-su karışımında hidroliz olması için 90 °C'de 24 saat bekletmişlerdir. Elde ettikleri ürünü saf su ile yıkayarak 100 °C'de 12 saat kurutmuşlardır. Son olarak örnekleri 400, 500, 600 ve 700 °C'de 12 saat boyunca 1 °C/dk hızla kalsine etmişlerdir. Numuneleri XRD, FT-IR, UV-Vis, BET ve ²⁷Al NMR-MAS ile karakterize etmişlerdir.

Shojaie-Bahaabad ve Taheri-Nassaj (2008), çalışmalarında ekonomik olarak nano alümina toz üretmek için sulu bir sol-jel metodu kullanmışlardır. AlCl₃.6H₂O ve Al tozu kullanarak elde ettikleri Al₂O₃ nano tozu karakterize etmek için XRD, TGA, DTA ve SEM analizlerini yapmışlardır. Çalıştıkları yöntem ile en uygun Al/AlCl₃ oranını 1,81 olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri nano Al₂O₃ tozunun boyutu 32 ile 100 nm arasında değişmektedir.

Farahmandjou ve Golabiyani (2016), basit bir sol-jel yöntemiyle ürettikleri alüminayı karakterize etmişlerdir. Başlangıç materyali olarak alüminyum nitrat, su ve etanol kullanmışlardır. Elde ettikleri jeli 3 saat kurutmuşlar ve 500 °C'de 5 saat kalsine etmişlerdir. Elde ettikleri kristallerin fazlarını ve boyutlarını belirlemek için XRD kullanmışlardır. Yüzey yapılarını SEM ve TEM görüntülerini değerlendirerek karakterize etmişlerdir. EDS ile Al ve O elemental analizlerini tamamlamışlardır.

Tok ve ark. (2006), çalışmalarında Al₂O₃ nano parçacıkları sentezlemek için alev sprej pirolizi yöntemini kullanmışlardır. Bunun için AlCl₃ kullanarak alev sprej piroliz düzeneğinde 2000 °C'nin altında sıcaklıklarda asetilen ve oksijen yardımıyla nano kürecikler üretmişlerdir. Numunelerin özgül yüzey alanları BET metoduyla belirlenmiştir. Nano parçacıkların tepkime karakteristiğini belirlemek için 10 °C/dk hızla 1300 °C'ye kadar ısıtılarak DSC analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Faz geçişlerini belirlemek üzere ise XRD analizi gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca

parçacıkların TEM görüntülerini çekmişlerdir. Elde ettikleri numunelerin kalsinasyon öncesi 10-30 nm boyut aralığında olduğunu, kalsinasyondan sonra ise 80-100 nm aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Niesz ve ark. (2005), çalışmalarında alüminyum-tri-ter-bütoksit kullanarak yüksek yüzey alanına ve dar bir gözenek boyut dağılımına sahip mezo gözenekli Al_2O_3 üretmişlerdir. Numuneleri yaşlandırma amacıyla üç gün 40 °C'de N_2 akışı altında bekletmişler ve 400 °C'de oksijen atmosferinde 4 saat boyunca kalsine etmişlerdir. Karakterizasyon için küçük açılı X ışını saçılması (SAXS), BET yüzey alanı ve TEM analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri numunenin yüzey alanının yaklaşık $410 m^2g^{-1}$ olduğunu bildirmişlerdir.

Sinkó (2017), yüksek gözenekli alüminyum oksit seramiklerin absorbe edebilirlikleri üzerine çalışmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla farklı organik sıvı ve gazlar kullanmıştır. Öncelikle ürettikleri jelleri SEM ve N_2 sorpsiyonu ile karakterize etmişlerdir. Yüzey alanı ve gözenekliliklerini belirledikleri kserojeller, kriyojeller ve aerojeller üzerinde GC kullanarak aseton, benzen, asetik asit, toluen vb. organik kimyasalların absorplanma miktarlarını mg/mg olarak ölçmüşlerdir. Gözenekli alüminyum oksit seramiklerin piyasada bulunan aktif karbon adsorbanlardan ortalama %70 daha fazla adsorbsiyon gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir. Adsorbsiyon verilerini göz ardı ederek sadece üretim maliyetini göz önüne aldıklarında en iyi alüminyum oksit seramiğin kserojel olduğunu vurgulamışlardır.

Seo ve ark. (2008), sol-jel yöntemiyle mezo gözenekli alümina kserojeller üretmişler ve farklı sıcaklıklarda kalsine etmişlerdir. Daha sonra emdirme yöntemiyle Ni/kserojel katalizör hazırlamışlardır. Bu katalizörü ise sıvılaştırılmış doğal gazın buhar reformasyonu tepkimesinde kullanarak katalitik performansını değerlendirmişlerdir. Değerlendirmelerinde farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kserojellerde oluşan farklı alümina fazlarının etkisini yorumlamışlardır. BET yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı arttıkça azaldığını göstermişlerdir. En yüksek yüzey alanına sahip kserojel ve Ni/kserojel katalizör 700 °C'de kalsine edilen numune iken en düşük yüzey alanına sahip numunelerin 1000 °C'de kalsine edilenler olduğunu belirtmişlerdir.

Ma ve ark. (2007), çalışmalarında γ -alümina nano çubukları üretmek üzere yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , sodyum dodesil sülfonat ve dimetilbenzen kullanmışlardır. Elde ettikleri numuneleri XRD, TEM ve HRTEM ile karakterize etmişlerdir. Deneylerinde yüzey aktif maddelerin böhmit oluşumunda ve yapısında önemli rol oynadığını belirtmişlerdir. Ayrıca böhmit nano çubukların fotolüminesans tayflarını incelemişlerdir. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenlerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının açıkça görüldüğünü bildirmişlerdir. Elde ettikleri nano çubukların çaplarının 15-25 nm ve boylarının 170-320 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Parida ve ark. (2009), çalışmalarında nano boyutta gözenekli γ -alümina üretmek üzere kontrollü çökeltme yöntemini uygulamışlardır. Başlangıç malzemeleri olarak alüminyum nitrat ve amonyum bikarbonat kullanmışlardır. Fazları ve kristal yapıyı aydınlatmak için XRD desenlerini, BET yüzey alanı ve gözenek hacimlerini hesaplamak için N_2 adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermelerini kullanmışlardır. Ayrıca SEM ve FT-IR analizlerini yorumlamışlardır. Elde ettikleri nano parçacıkların yüzey alanının $140\text{-}190\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, kristal büyüklüklerinin $4,7\text{-}5,7\text{ nm}$ ve gözenek hacimlerinin ise $0,291\text{-}0,467\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ değerlerinde olduğunu belirtmişlerdir.

Rogojan ve ark. (2011), çalışmalarında sol-jel yöntemi ile biyo uyumlu implant olarak kullanmak amacıyla Al_2O_3 nano tozlar üretmeyi ve karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Başlangıç malzemeleri olarak inorganik ve organik olarak sınıflandırdıkları AlCl_3 ve $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ kullanmışlardır. Elde ettikleri kuru malzemeleri 1000 ve $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kalsine etmişlerdir. Kristal yapılarını XRD desenleri aracılığı ile yorumlamışlardır. Mikro yapılarını ve yapısal özelliklerini SEM ve TEM görüntüleri ile değerlendirmişlerdir. Ayrıca ısıl davranışlarını TGA ile $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar belirlemişlerdir. XRD sonucu elde ettikleri ortalama kristal büyüklüklerinin $2,70$ ile $12,35\text{ nm}$ arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Lukić ve ark. (2015), kimyasal buhar sentezi yöntemiyle ürettikleri Al_2O_3 nano tozlarını XRD, FT-IR, SEM, TEM, termogravimetri ve düşük sıcaklık azot adsorbsiyonu yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum tri-sekbütoksit ve oksijen kaynağı, alüminyum tri-sekbütoksit için

taşıyıcı gaz olarak 200 ve 300 sccm (standart cubic centimeter) akış hızında HE kullanmışlardır. Ürettikleri tüm nano tozların mikro yapı özelliklerinin benzer olduğunu belirtmişlerdir. Yazarlar, bu yöntemle literatürde daha önce alümina nano toz sentezi yapılmadığını, bu çalışmanın yapılan ilk çalışma olduğunu bildirmişlerdir.

Sadabadi ve ark. (2013), çalışmalarında yüksek saflıkta α -alümina üreterek karakterize etmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum nitrat ve üre kullanmışlardır. Çözelti yanması yöntemi kullanarak elde ettikleri alümina tozunu 450 °C'de kurutmuşlardır. Karakterizasyon için XRD, SEM, TEM, HR-TEM, TG/DTA ve nano parçacık boyutu analizlerini yorumlamışlardır. XRD ve EDAX sonuçlarından yüksek saflıkta α -alümina tozlar elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Matori ve ark. (2012), atık alüminyumdan çöktürme yöntemiyle elde ettikleri α -alüminanın faz dönüşümlerini incelemişlerdir. Çöktürme sonucu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ elde etmişler ve 400-1400 °C arasında 10 °C/dk hızla 3 saat kalsine etmişlerdir. Elde ettikleri alümina örneklerini XRD ve XRF ile karakterize etmişlerdir. Al_2O_3 ve SO_3 ağırlık oranlarındaki değişimi inceleyerek kalsinasyonun hidrate alüminyum sülfat üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. SO_3 'ün 600 ile 1000 °C arasında salındığını ve α -alümina faz oluşumunun 1200 °C ve sonrasında oluştuğunu belirtmişlerdir.

Suzuki ve ark. (2009), çalışmalarında yüksek yüzey alanına sahip düzenli gözenekli γ -alümina üretmek için tek adımlı bir yöntem kullanmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum tri-n-bütoksit ve polistiren kullanmışlardır. Yüzey alanlarını BET yöntemi ile, gözenek boyut dağılımlarını ise BJH yöntemi ile belirlemişlerdir. SEM, TEM ve XRD ile de ürettikleri alüminanın mikro yapısını ve kristal özelliklerini değerlendirmişlerdir. Numuneleri 500, 700 ve 900 °C'de kalsine etmişlerdir. 900 °C'de kalsine edilen numunenin yüzey alanının $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ civarında olduğunu belirtmişlerdir.

2.3.4. Alüminanın faz dönüşümleri

Rajaeiyan ve Bagheri-Mohagheghi (2013), çalışmalarında sol-jel ve birlikte-çökme metotlarının γ - ve α -alümina nano parçacıklarının faz geçişlerine ve yapısal özelliklerine etkisini karşılaştırmışlardır. Sol-jel metoduyla ürettikleri jel için başlangıç malzemeleri olarak alüminyum nitrat, sitrik asit, 1,4-bütandiol, etanol ve su kullanmışlardır. Elde ettikleri jeli 200 °C'de 4 saat kuruttuktan sonra öğütürerek toz haline getirmişlerdir. Üç kısma ayırarak her birini ikişer saat 750, 1000 ve 1250 °C'de kalsine etmişlerdir. Birlikte-çökme metodunda ise $AlCl_3$, etanol ve %25 amonyak çözeltisi başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. Yine aynı şekilde elde ettikleri jeli 4 saat boyunca 200 °C'de kurutmuş ve 750, 100 ve 1250 °C'de kalsine etmişlerdir. Faz tanımlamaları ve yapısal değerlendirmelerini XRD kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yüzey yapısını, homojenliğini ve tozların parçacık büyüklüğünü incelemek için TEM ve SEM görüntülerini incelemişlerdir. Özgül yüzey alanları ve ortalama tane büyüklüğünü BET yöntemi ile belirlemişlerdir. Organik madde varlığını ve faz dönüşümlerini değerlendirmek için FT-IR kullanmışlardır. Sonuç olarak sentez yöntemi ve sıcaklığın alümina nano kristallerinin faz oluşumlarında önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Padilla ve ark. (2016), farklı başlangıç malzemeleri kullanarak böhmit ve γ - ve α -alümina üreterek, başlangıç malzemelerinin etkisini incelemişlerdir. Böhmit için başlangıç malzemesi olarak %31 Al_2O_3 içeren bir atık ve $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanarak hazırlanan aynı derişimde bir çözelti kullanmışlardır. Atığı ön işlemlerden geçirdikten sonra elde ettikleri başlangıç materyalini ve $AlCl_3$ ile hazırladıkları başlangıç materyalini γ - ve α -alümina elde etmek amacıyla hava atmosferinde 600 °C'den 1400 °C'ye kadar kalsine etmişlerdir. Numuneleri karakterize etmek için XRD kullanmışlardır. DTA için de hava atmosferinde 1300 °C'ye kadar analiz gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca BET özgül yüzey alanlarını belirlemişlerdir. Böhmitin karakteristiğinin başlangıç materyaline oldukça bağlı olduğunu ancak α -alümina için başlangıç materyalinin gözlenebilir bir fark oluşturmadığını bildirmişlerdir.

Kim ve ark. (2010), çalışmalarında kserojel ve arojellerden kalsinasyon yoluyla yüksek gözenek hacmine sahip alümina tozları elde etmeye çalışmışlardır. α - Al_2O_3

fazına geçişlerin 1200 °C sonrasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Öncelikle elde ettikleri kserojel ve aerojelleri XRD ve DT-TGA ile karakterize etmişlerdir. Yüzey alanlarını BET metodu ile belirlemişlerdir. Gözenek boyut dağılımını ise BJH metodu ile belirlemişlerdir. Ayrıca KBr-pellet tekniği ile infrared spektrumlarını elde etmişlerdir. Aerojel ve kserojellerin faz geçişlerini değerlendirmişlerdir. Böhmite yapısının çökmesiyle oluşan amorf alüminanın 800 °C'de γ -Al₂O₃ kristallerine dönüşmeye başladığını bildirmişlerdir. θ -Al₂O₃ geçişinin 1000 °C'de başladığını, α -Al₂O₃ geçişinin ise 1200 °C sonrasına kadar tamamlanmadığını belirtmişlerdir.

Osaki ve ark. (2012), katalizör desteği geliştirmek amacıyla ısıl kararlılık gösteren alümina kriyojeller üretmişlerdir. Kolloidal böhmite çözeltisinden sol-jel yöntemiyle ve sonrasında dondurarak kurutma işlemiyle elde ettikleri kriyojellerin ısıl kararlılığını kserojeller ve ticari alümina ile karşılaştırmışlardır. TEM, XRD ve BET yüzey alanlarını belirlemişlerdir. Kriyojelleri Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit (ATSB) ve alüminyum iso-propoksit (AIP) kullanarak üretmişlerdir. ATSB ile üretilerek elde edilen kriyojelin yüzey alanının 226 m²/g ve AIP ile üretilen aerojelin yüzey alanının ise 181 m²/g olduğunu belirtmişlerdir. Aynı şekilde gözenek hacminin de ATSB için 466 mm³/g iken AIP için bu değer 279 mm³/g olduğunu bildirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçları değerlendirdiklerinde deneylerinin kalanında ATSB'yi başlangıç malzemesi olarak kullanmaya karar verdiklerini belirtmişlerdir. Elde ettikleri alümina kriyojellerin yüksek ısıl kararlılık gösterdiğini ve 1100 °C'de 5 saat ısıtma sonrasında θ -Al₂O₃ fazıyla ilişkili yaklaşık 10 nm çapında küresel parçacıkların varlığını tespit etmişlerdir.

Barzegar-Bafrooei ve Ebadzadeh (2011), sol-jel yöntemi ile γ -alümina-karbon nano tüp toz üretmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum nitrat ve karbon nano tüp kullandıkları yöntemde elde ettikleri tozları karakterize etmek için XRD, TEM, FT-IR ve BET analizlerini değerlendirmişlerdir. Karbon nano tüp eklenmiş ve eklenmemiş numuneleri 500 ile 1300 °C arasında farklı sıcaklıklarda kalsine etmişler ve yüzey alanlarını belirlemişlerdir. 1300 °C'de var olan fazın yalnızca α -Al₂O₃ olduğunu belirtmişlerdir. Başlangıç malzemelerinin 200 °C'de ısıtılmasıyla böhmite nano kristallerinin oluştuğunu ve karbon nano tüp eklenmesiyle γ -Al₂O₃ fazının görece daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğunu ve daha yüksek yüzey alanına

sahip olmasını sağladığını söylemişlerdir. %5 karbon nano tüp içeren numunelerin 1300 °C’de 2 saat tutulmasıyla γ - fazından α -Al₂O₃ fazına dönüşümün tamamlandığını göstermişlerdir.

Lamouri ve ark. (2017), çalışmalarında γ -alümina fazından α -alümina fazına dönüşümün istenilen yoğunlukta alümina elde edilebilmesi için kontrol edilmesini amaçlamışlardır. Bunun için ısıtma hızının yoğunlaşma ve mikro yapı gelişimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ faz geçişini ortam sıcaklığından 1200 °C’ye kadar XRD ile karakterize etmişlerdir. DTA ve dilatometri sonuçlarından düşük ısıtma hızının α -Al₂O₃ fazına geçiş sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. α -Al₂O₃ fazına geçişin 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 1190, 1217 ve 1240 °C olduğunu belirlemişlerdir.

Huang ve ark. (2010), geniş yüzey alanına sahip düzenli mezo gözenekli γ -alümina üretmek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Elde ettikleri alüminanın yüzey alanının 520,65 m²g⁻¹ ve gözenek hacminin 0,82 cm³g⁻¹ olduğunu, 800 °C ’de kalsine edilerek elde edilen γ -alüminanın ise yüzey alanının 300,20 m²g⁻¹ ve gözenek hacminin 0,51 cm³g⁻¹ olduğunu bildirmişlerdir.

Sathyaseelan ve ark. (2013), çalışmalarında nano kristal Al₂O₃ tozların faz dönüşüm davranışlarını değerlendirmişlerdir. Yanma sentezi yöntemiyle elde ettikleri alüminayı XRD, SEM, TEM ve TGA kullanarak karakterize etmişlerdir. TG-DTA sonuçlarından γ -fazından α -alümina fazına basamaklı bir geçiş olduğunu görmüşlerdir. İlk faz olan γ -Al₂O₃ fazının 600-875 °C aralığında bulunduğunu, kübik kristal yapıları gözlemledikleri XRD deseninden yorumlamışlardır. İkinci basamağın 900-1000 °C aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Son basamağın ise 1000 °C üzerinde olduğunu ve bu sıcaklık ve sonrasında alüminyum oksitinin tamamen α -Al₂O₃ olarak görüldüğünü bildirmişlerdir. γ -fazından α -alümina fazına dönüşüm sırasında parçacık boyutlarının birbirleriyle ilgili olduğunu söylemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan, alüminyum-tri-sec-bütoksit - $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ (ATSB), etanol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (EtOH), metanol - CH_3OH (MetOH), glasiyel asetik asit - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (AA) ve aseton - CH_3COCH_3 (A) sentez saflığında olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

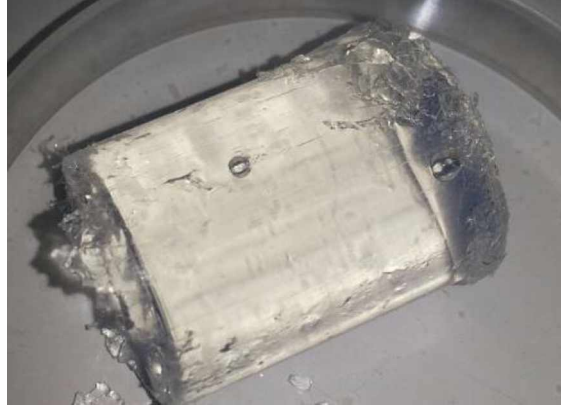
3.2.1. Alümina alkojelin hazırlanması

Sol-jel yöntemi ile alümina aerojelin sentezlenmesi için ilk aşama; sol oluşumu yani alüminanın hidrolizidir. Bunun için alüminyum-tri-sec-bütoksit, etanol ve ultra saf sudan oluşan ve ATSB:EtOH:H₂O 1:16:0,6 molar oranında alınan karışım 60 °C' ye ısıtılarak 45 dakika karıştırılmıştır. Kontrollü olarak hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta karışım, beyaz (bulanık) renkte ve viskoz iken, hidroliz tamamlandıkça şeffaf ve akışkan kıvama geldiği görülmüştür (Resim 3.1). Jelleşme aşamasına geçmeden önce sol çözeltisi oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Resim 3.1. Alüminyum-tri-sec-bütoksitin hidrolizi

Jelleşme için sol çözeltilisine kütle oranı, SOL:MetOH:H₂O:AA 1:0,2:0,003:0,03 olacak şekilde metanol, su ve asetik asit ilave edilmiştir ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözeltinin viskoz bir kıvama geldiği görülmektedir. Oluşan viskoz sıvının jelleşmesinin tamamlanması için kalıba dökülerek 120 dakika beklenilmiştir (Yoldaş, 1975, Poco ve ark., 2001). Elde edilen ıslak jeller şeffaf renkte ve oldukça kırılabilir yapıdadır (Resim 3.2).



Resim 3.2. Jelleşme süresi tamamlanan alümina alkojel

3.2.2. Alümina alkojelin yaşlandırılması

Islak jeller öncelikle 24 saat boyunca metanol banyosunda dinlendirilmiştir. Metanol banyo süresi tamamlandığında jellerin şeffaflığını kaybettiği ve daha opak renkte ve daha az kırılabilir bir yapı gösterdiği gözlemlenmiştir (Resim 3.3).



Resim 3.3. Metanol banyo süresi tamamlanan alümina alkojel

Bu aşamadan sonra alümina alkojel numuneleri, aseton banyo süresinin etkisinin araştırılması için 7 gün ve 30 gün süreyle aseton banyosunda yaşlandırılmıştır.

3.2.3. Alümina alkojelin kurutulması

Banyo süresi tamamlanan ıslak jeller süperkritik kurutma süresinin etkisinin araştırılması için, 45°C sıcaklık ve 100 bar basınçta CO₂ atmosferinde, süperkritik koşullarda 2 saat ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde kurutulmuştur.

Ayrıca farklı kurutma koşullarının etkisinin araştırılması için ıslak jeller su içerisinde -70° C'de dondurulduktan sonra ve dondurmak için ön işlem uygulanmadan Christ marka Epsilon 2-4 LSC model liyofilizatörde kurutulmuş farklı dondurarak kurutma koşulları araştırılmıştır.

Bunların dışında ise atmosfer basıncında 5 gün süreyle jellerin kuruması sağlanarak kurutma koşullarının jel özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

3.2.4. Alümina kriyojelin kalsinasyonu

Islak jele ön işlem uygulanmadan liyofilizatörde dondurularak kurutma sonucunda elde edilen alümina kriyojeller, 5 °C/dk hızla sırasıyla 600, 700, 800, 900, 1100 ve 1300 °C'de 5 saat süreyle kalsine edilerek alüminanın faz geçişleri ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

3.3. Karakterizasyon

Elde edilen numuneleri karakterize etmek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller), FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), XRD (X-ışını kırınımı), TGA (Termogravimetrik analiz), SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

3.3.1. BET Analizi

BET analizi Quantachrome marka IQ-Chemi model cihaz ile yapılmıştır. Numunelere analiz öncesinde 200 °C'de 12 saat degaz işlemi uygulanmış sonrasında

77,3 K'de sıvı N₂ ortamında, N₂ gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak çok noktalı BET analizi yapılarak, özgül yüzey alanı belirlenmiştir.

3.3.2. FT-IR Analizi

Numunelerin FT-IR spektrumları KBr ile pellet yapılarak, Thermo Scientific marka Nicolet IS10 model FT-IR spektrofotometresi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında alınmış olup, elde edilen spektrumlardan her bir farklı koşul için hazırlanan numunelerde yapısal değişimin olup olmadığı, fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla belirlenmiştir.

3.3.3. XRD Analizi

X-ışını kırınım desenleri Cu-K β radyasyonu ($\lambda = 1.392 \text{ \AA}$) kullanılarak 40 kV ve 30 mA'de çalışan Rigaku SmartLab X-ışını difraktometresi ile 10° – 80° (2 θ) aralığında kaydedilmiştir.

3.3.4. Eş zamanlı TGA-DSC Analizi

Numunelerin ısısız davranışı, Mettler – Toledo/TGA/DSC 1 HT marka cihaz ile 10 °C/dk hızla hava ortamında 25-1400 °C arasında ölçülmüştür. TGA eğrisinden sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı ve DSC eğrisinden ısı akışına bağlı olarak faz geçişleri yorumlanmıştır.

3.3.5. SEM Analizi

Hazırlanan numunelerin yapılarını nano boyutta görüntüleyebilmek için Quanta marka FEI/Quanta 450 FEG model SEM cihazı kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyinin topografik görüntüleri, 20 kV ile 25.000, 50.000 ve 100.000 büyütme oranında elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Yaşlandırma ve Kurutma Süresinin Etkisi

Sol-jel yöntemiyle alümina aerogel sentezinde jelin hazırlamasında, 2003 yılında Poco ve Hrubesh (US6620458 B2) tarafından patenti alınan reçete kullanılmıştır (Poco ve ark., 2001). Hazırlanan alümina aerojellerde aseton banyosunda yaşlandırma ve süperkritik şartlarda kurutma süresinin, jelin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi için numuneler 7 ve 30 gün olmak üzere iki farklı zaman periyodunda aseton banyosunda yaşlandırılmıştır ve sonrasında süperkritik koşullarda 2 ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde kurutulmuştur. Hazırlanan aerojellerin karakterizasyonu için gerçekleştirilen analiz sonuçları, gerek yaşlandırma gerekse kurutma süresinin değişimi ile numunelerin fizikokimyasal özelliklerinin değiştiğini göstermektedir.

Farklı yaşlandırma ve kurutma koşullarında hazırlanan alümina aerogel numunelerine ait bilgiler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Numune hazırlama koşulları

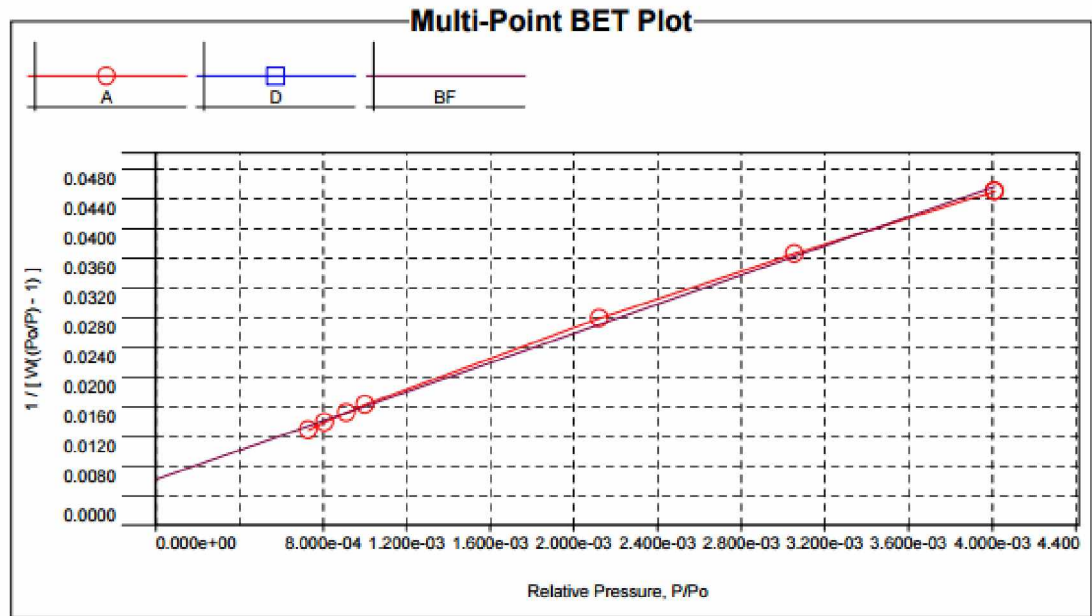
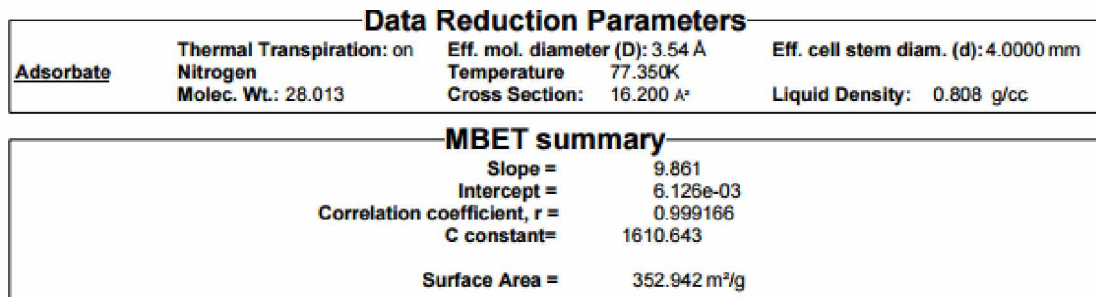
| Numune İsmi | Yaşlandırma Süresi (Gün) | Kurutma Süresi (Saat) |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------|
| GS ₇₋₂ | 7 | 2 |
| GS ₇₋₄ | 7 | 4 |
| GS ₃₀₋₂ | 30 | 2 |
| GS ₃₀₋₄ | 30 | 4 |

4.1.1. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yüzey alanına etkisi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina aerojellerin yaşlandırma ve kurutma sürelerindeki değişimin, alümina aerogelin yüzey alanı üzerine etkisini belirlemek amacıyla çok noktalı BET analiz yöntemi ile özgül yüzey alanı ölçümü yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ardından 4 saat süperkritik kurutmaya tabi tutulan numune için (GS₇₋₄) elde edilen BET eğrisi örnek olarak Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı yaşlandırma ve kurutma koşullarında hazırlanan alümina aerojellerin BET yüzey alanı değerleri

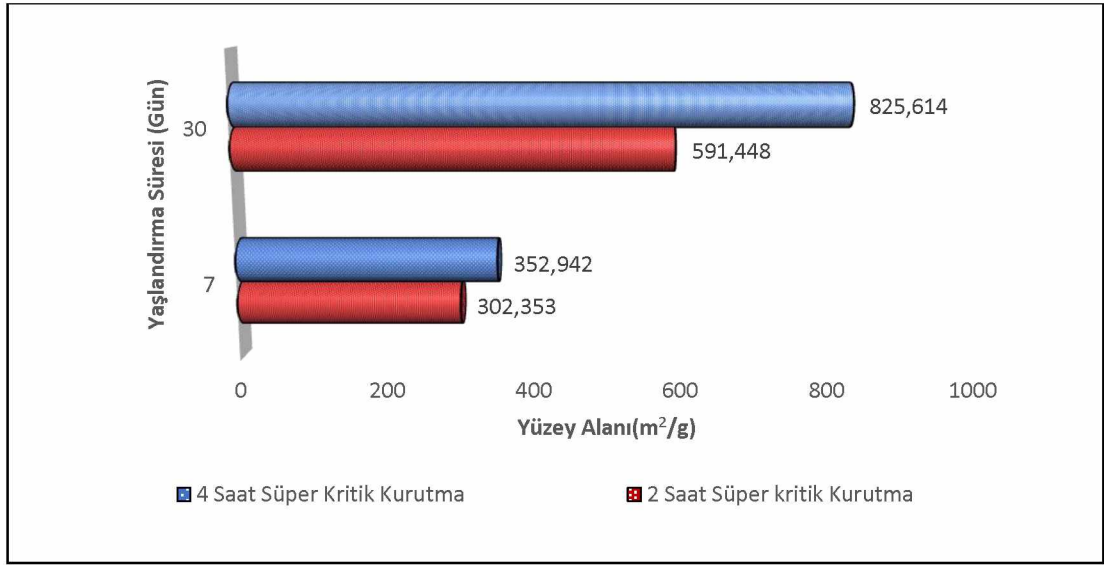
| Numune İsmi | Yaşlandırma Süresi (Gün) | Kurutma Süresi (Saat) | Bet Yüzey Alanı (m ² /g) |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| GS ₇₋₂ | 7 | 2 | 302,353 |
| GS ₇₋₄ | 7 | 4 | 352,942 |
| GS ₃₀₋₂ | 30 | 2 | 591,448 |
| GS ₃₀₋₄ | 30 | 4 | 825,614 |



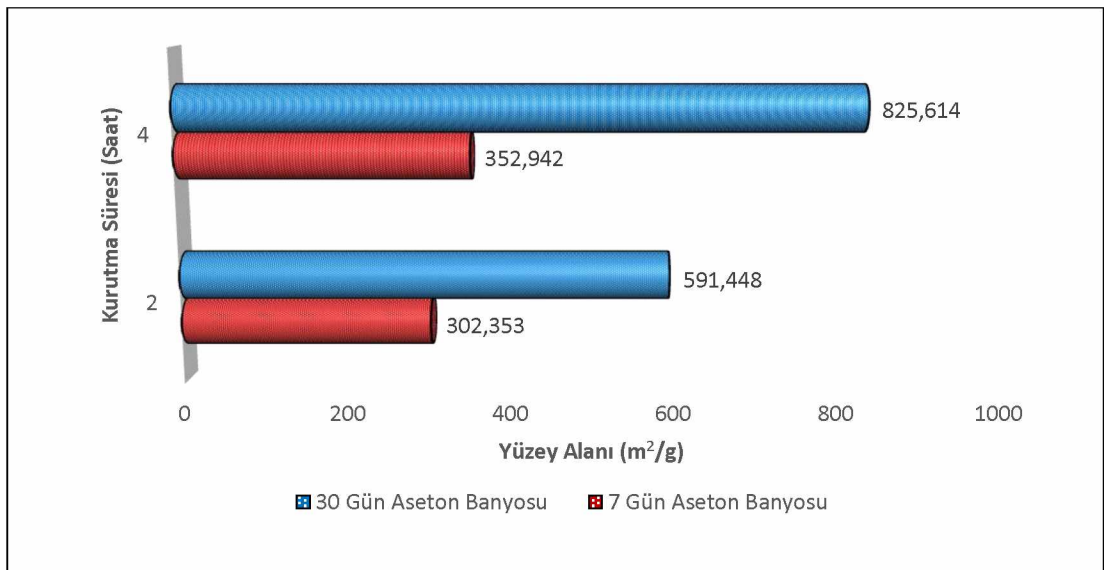
Şekil 4.1. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan 4 saat süperkritik koşullarda kurutulmuş GS₇₋₄ numunesine ait BET eğrisi

Alümina aerojelin aseton banyosunda yaşlandırılma süresi (Şekil 4.2) ve kurutma süresi (Şekil 4.3) arttıkça, yüzey alanının da arttığı görülmüştür. Ancak artış oranları

göz önüne alındığında, 4 saatlik kurutma işlemine tabi tutulan numunede yüzey alanındaki %134'lük artış, kurutma süresinden ziyade yaşlandırma süresinin yüzey alanının artmasında daha etkili olduğu sonucunu doğurmuştur. Yaşlandırma süresi, sol-jel tekniği kullanılarak üretilen aerojellerde, jel oluşumu ile çözücünün uzaklaştırılması arasındaki zamanı ifade eder. Dolayısıyla gözenek sıvısı jel ağında kaldığı sürece, jel sabit değildir ve pek çok dönüşüme maruz kalır.



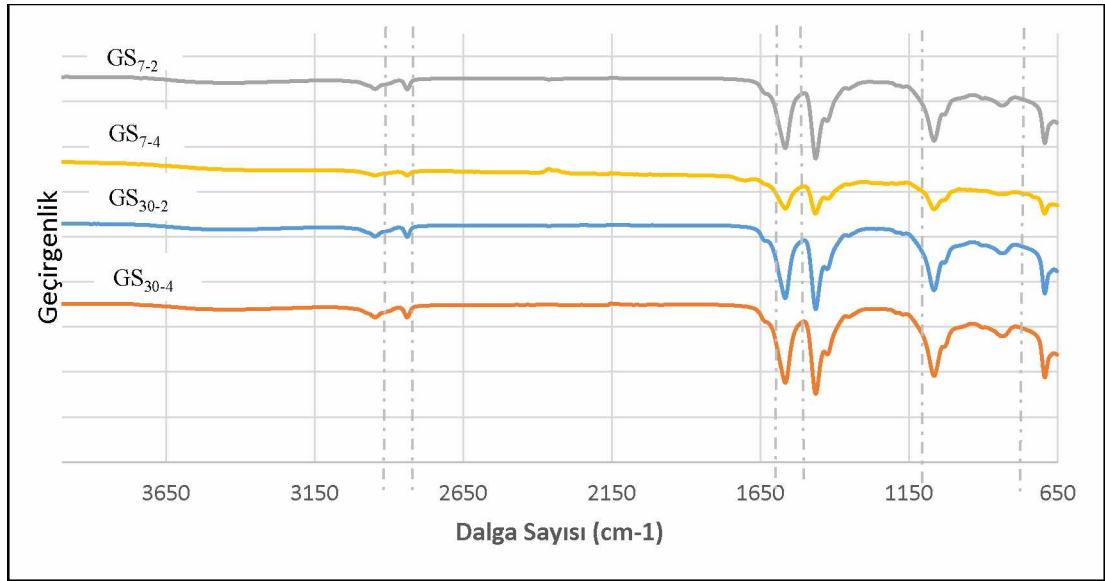
Şekil 4.2. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojellerde yaşlandırma süresinin yüzey alanına etkisi



Şekil 4.3. Aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı sürelerde süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojellerde kurutma süresinin yüzey alanına etkisi

4.1.2. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yapısal özelliklere etkisi

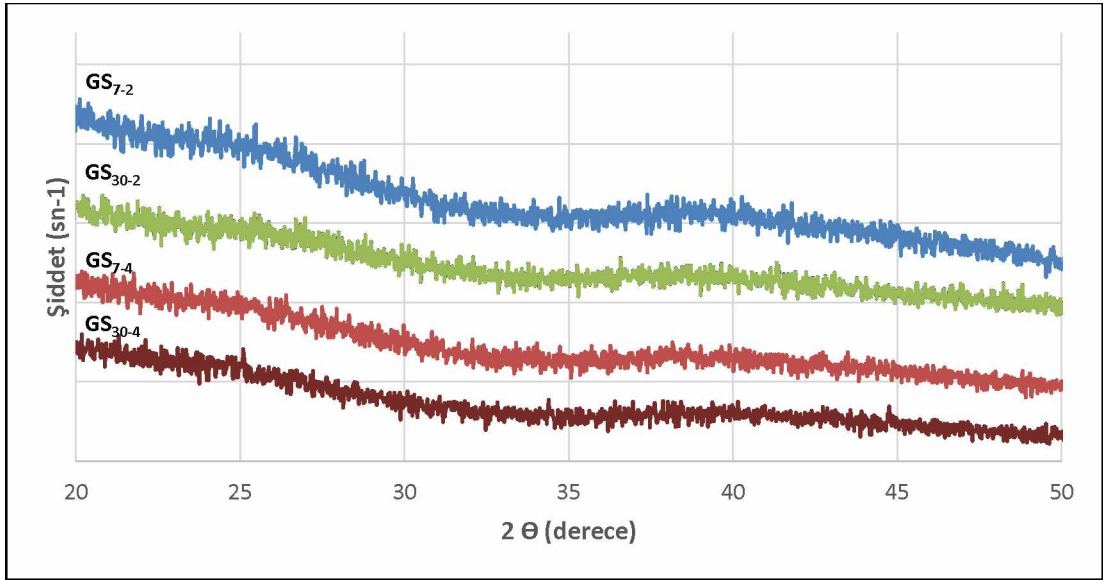
Hidroliz, yoğunlaşma, yüzey modifikasyonu ve kuruma gibi tüm aşamaların formülasyon ve reaksiyonunu teyit etmek için dört farklı numuneye FT-IR analizi yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Spektrumda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi olup, 1200-600 cm^{-1} aralığındaki bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesidir. Bir molekülün yapısında meydana gelebilecek küçük farklılıklar spektrumun parmak izi bölgesindeki absorpsiyon piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Çünkü pek çok tek bağ bu bölgede absorpsiyon bandı verir ve bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan bu bölgede komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler vardır. Bu nedenle özellikle spektrumun parmak izi bölgesi dikkate alındığında, 1050 cm^{-1} 'de yapıdaki Al-O-H gerilmesine ait absorpsiyon piki, 650 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'de ise Al-O gerilmesine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir (Zu ve ark., 2011; Yang ve ark., 2016).



Şekil 4.4. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerogel numunelerine ait FT-IR spektrumları

Bu pikler su ile hızlıca hidroliz olan alüminyum alkoksitler kullanılarak yani hidratlı alüminyum tuzlarından yola çıkılarak alümina aerogellerin hazırlandığının bir göstergesidir. Bu bölgede elde edilen absorpsiyon pikleri benzer ve karakteristik

olduğundan, farklı yaşlandırma ve kurutma sürelerinde hazırlanmış tüm aerojel numunelerinde molekülün iskelet yapısının aynı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Başka bir deyişle; numunelerin sol formülasyonu ve yüzey modifikasyonu benzer olduğundan, beklenildiği gibi FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar ve bunlarla ilgili pikler tam olarak birbiriyle örtüşmüştür. Spektrumun fonksiyonel grup bölgesinde yer alan 2850 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri C-H gerilme bandına ait olup, bu pikler kurutma işleminden sonra alümina aerojelin iskelet yapısına bağlı kalan karbon içerikli kalıntıların varlığını göstermektedir. 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} 'de ise H-O-H gerilme bandına ait absorpsiyon pikleri görülmektedir (Yang ve ark., 2016). Sonuç olarak, tüm numunelerde sentez aşamasında herhangi bir fark olmadığı, numunelerin tamamında aynı reaksiyonların aynı zamanlarda gerçekleştiği spektrumdan anlaşılmaktadır. Daha da önemlisi sonuçlar göstermektedir ki her ne kadar sentez aşaması aynı olsa da aseton banyosunda yaşlandırma ve süperkritik kurutma sürelerinin farklı olması elde edilen nihai ürünün yapısında ve var olan kimyasal gruplarda herhangi bir değişime sebep olmamıştır.



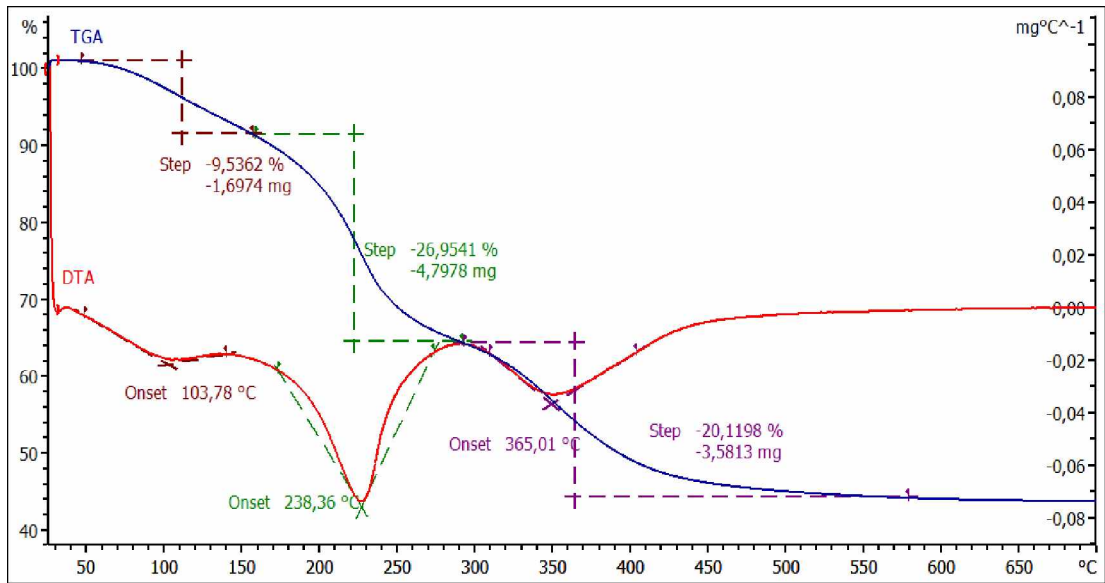
Şekil 4.5. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojel numunelerine ait XRD deseni

Farklı yaşlandırma sürelerinde dinlendirilen ve farklı süperkritik kurutma sürelerinde kurutulan alümina aerojeller amorf yapıda olup, Şekil 4.5’de görülen $25^\circ(2\theta)$ 'deki geniş pik alüminanın böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) (Zu ve ark., 2013) formuna, $38^\circ(2\theta)$ 'de

görülen geniş pik ise hem böhmit (γ -AlO(OH)) hem de bayerit (α -Al(OH)₃) formuna aittir (Kim ve ark. 2005; Zu ve ark., 2013). Burada süperkritik koşullarda aynı zaman periyodunda kurutulan numunelerin benzer yapı gösterdiği, 4 saat kurutulan numunelerin piklerinin kısmen daha şiddetli olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, aerojelin yapısal özellikleri üzerinde kurutma süresinin daha etkili olduğu XRD sonuçlarıyla belirlenmiştir.

4.1.3. Yaşlandırma ve kurutma süresinin ısıl davranışa etkisi

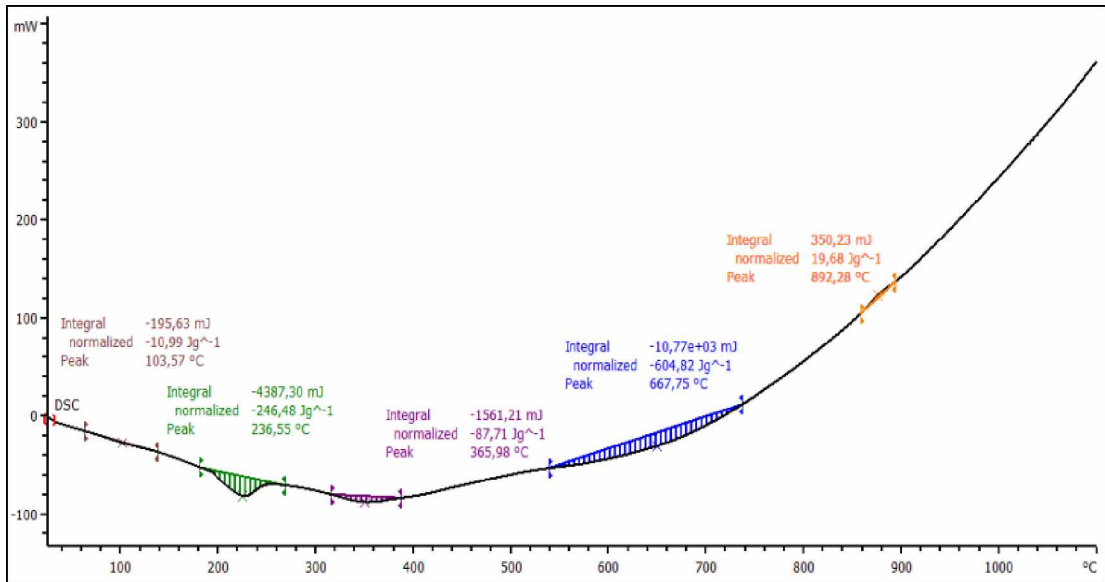
Farklı yaşlandırma ve kurutma sürelerinde hazırlanan aerojel numunelerine kontrollü sıcaklık programı uygulanarak, numunelerin fiziksel özelliklerindeki değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirleyebilmek için TGA-DTA ve DSC analizleri yapılmıştır. GS₇₋₂ numunesine ait TGA-DTA eğrisi Şekil 4.6'da, DSC eğrisi ise Şekil 4.7'de örnek olarak verilmiş olup, diğer numunelere ait eğriler Ek 1 ve Ek 2'de yer almaktadır. Termal analiz sonuçları ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.6. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan 2 saat süperkritik koşullarda kurutulan GS₇₋₂ alümina aerojel numunesine ait TGA- DTA eğrisi

TGA-DTA eğrileri incelendiğinde, toplamda yaklaşık % 45-57 arasında olan kütle kaybının üç aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Birinci aşamada, 25-130 °C arasında fiziksel olarak adsorbe edilen suyun ve fazla çözücünün desorpsiyonu sonucu yaklaşık % 8-10 arasında bir kütle kaybı tespit edilmiştir. İkinci aşamada,

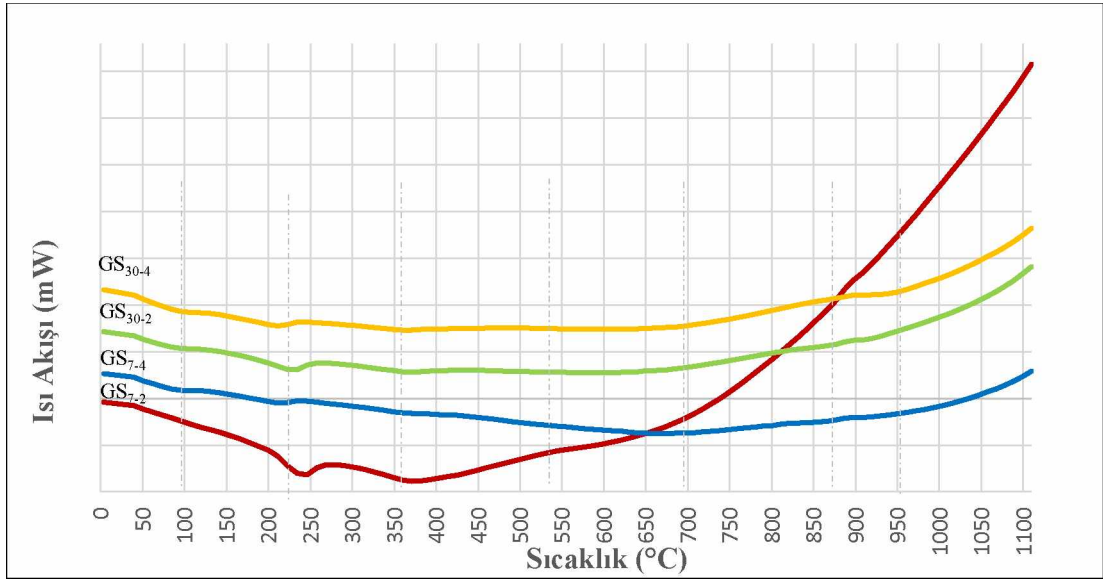
130-250 °C arasında görülen % 15-27 arasında kütle kaybı, kimyasal olarak bağlanmış olan suyun yapıdan ayrışmasından ileri gelmektedir (Kumar, 2013). Ayrıca alüminanın bayerit formunun (α -Al(OH)₃), η -alüminaya (η -Al₂O₃(H₂O)) dönüşümü de bu sıcaklık aralığında (~230 °C) gerçekleşmektedir. Üçüncü aşamada ise, 250- 700 °C arasında görülen % 21-30 arasında kütle kaybı ise, fazla asetik asitin (~440 °C) uzaklaşmasından (Siahpoosh ve ark., 2017) kaynaklanmakta olup, alüminanın böhmite formunun (γ -AlO(OH)), ~450 °C'de γ -Al₂O₃(H₂O) ve ~600 °C'de δ -Al₂O₃(H₂O) fazlarına dönüşümü yine bu sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. 700 °C'den sonra kütle kaybı gözlenmemiştir.



Şekil 4.7. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan 2 saat süperkritik koşullarda kurutulmuş GS₇₋₂ alümina aerojel numunesine ait DSC eğrisi

Termodinamik özelliklerin belirlendiği DSC eğrileri incelendiğinde, 25-1100 °C arasında hem endotermik hem de ekzotermik piklerin mevcut olduğu görülmektedir. 50-110 °C arasında adsorbe edilen suyun ve fazla çözücünün uzaklaştırılması için 11- 57 J/g arasında değişen endotermik pikler görülmektedir. 180-250 °C arasında kimyasal suyun yapıdan ayrılmasından ve alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 51-247 J/g arasında değişen endotermik pikler mevcuttur. 300-400 °C arasında alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 49-88 J/g arasında değişen endotermik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Alüminanın böhmite formunun δ -alüminaya (~600 °C) ve θ -alüminaya (~1050 °C) ve bayerit formunun θ -alüminaya (~850 °C)

dönüşümünün gerçekleştiği 550-1100 °C arasında TGA eğrisinde herhangi bir kütle kaybı gözlenmemesine rağmen DCS eğrisinde hem endotermik hem de ekzotermik pikler mevcuttur. Bunların alüminanın faz geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. GS₇₋₂ numunesi hariç diğer numunelerde pik noktası 620-666 °C arasında yer alan ve 1-3 J/g arasında enerji açığa çıkan ekzotermik bir pik görülmektedir. Burada gözlemlenen pik böhmitin, γ -alüminaya dönüşümüne aittir (Yan ve ark, 2016). GS₃₀₋₂ numunesi hariç diğer numunelerde pik noktası 667-684 °C arasında olan ve 260-604 J/g arasında değişen enerji ihtiyacı olan endotermik pikin varlığı tespit edilmiştir. Yalnızca GS₇₋₄ numunesinde 815 °C'de 11,1 J/g enerji açığa çıkan ekzotermik pik görülmektedir. Tüm numunelerde 890-899 °C arasında 10-57 J/g enerjili ekzotermik pikler görülmektedir. Burada gözlemlenen pikler γ -alüminanın dönüşümüne karşılık gelir (Yan ve ark, 2016). GS₃₀₋₂ ve GS₃₀₋₄ numunelerinde, sırasıyla 919 ve 949 °C'de alüminanın bayerit formunun θ -alüminaya dönüşümünün tamamlandığı ve XRD grafiğinde gözlenen γ -alümina fazından ileri gelen 44 ve 219 J/g endotermik pikler görülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulularak hazırlanan aerojel numunelerinin DSC eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.3. Farklı sürelerde aseton banyosunda yaşlandırılan ve süperkritik koşullarda kurutulan alümina aerojel numunelerine ait TGA-DSC sonuçları

| Numune | TGA | | | DSC | | |
|--------------------|---------|------------------|------------------|------------|------------|--------|
| | T (°C) | Δm_p (%) | Δm_t (%) | T_p (°C) | Reak. | E(J/g) |
| GS ₇₋₂ | 25-130 | 9,5 | | 103 | Endotermik | 11 |
| | 130-250 | 27 | 56,6 | 238 | Endotermik | 246,5 |
| | 250-700 | 30,1 | | 365 | Endotermik | 87,7 |
| | | | | 667 | Endotermik | 604,8 |
| | | | | 892 | Ekzotermik | 19,7 |
| GS ₇₋₄ | 25-130 | 7,8 | | 90 | Endotermik | 52,3 |
| | 130-250 | 15 | 45,5 | 212 | Endotermik | 51 |
| | 250-700 | 22,7 | | 365 | Endotermik | 49,4 |
| | | | | 620 | Ekzotermik | 3,8 |
| | | | | 667 | Endotermik | 515,1 |
| | | | | 815 | Ekzotermik | 11,1 |
| GS ₃₀₋₂ | 25-130 | 7,3 | | 89 | Endotermik | 44,8 |
| | 130-250 | 27,6 | 56,8 | 228 | Endotermik | 166,4 |
| | 250-700 | 21,9 | | 364 | Endotermik | 69,3 |
| | | | | 654 | Ekzotermik | 3,13 |
| | | | | 863 | Endotermik | 17,35 |
| | | | | 894 | Ekzotermik | 10,99 |
| | | | | 919 | Endotermik | 44,15 |
| GS ₃₀₋₄ | 25-130 | 9,7 | | 92 | Endotermik | 56,6 |
| | 130-250 | 18,8 | 54,6 | 213 | Endotermik | 85,9 |
| | 250-700 | 26,1 | | 363 | Endotermik | 58,9 |
| | | | | 666 | Ekzotermik | 1,15 |
| | | | | 684 | Endotermik | 260,7 |
| | | | | 899 | Ekzotermik | 57 |
| | | | | 949 | Endotermik | 219 |

Şekil 4.8’de farklı yaşlandırma ve kurutma süresinde hazırlanan aerojel numunelerinin DSC eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Burada piklerin yerinin kaydığı noktalar açıkça görülmektedir. GS₇₋₂ numunesinin yaklaşık 700 °C’den sonra

kuvvetli şekilde oksidasyona uğradığı görülmektedir. Numune içerisindeki böhmit miktarı arttıkça pik noktası daha düşük bir sıcaklığa doğru kaymaktadır (Rodríguez ve ark., 2013). Dolayısıyla piklerde gözlenen kaymanın nedeninin oluşan böhmit formunun miktarı olduğu ve aerojellerin yaşlandırma ve kurutma sürelerinin böhmit ve bayerit formunun oluşum miktarında etkili olduğu söylenebilir.

4.2. Kurutma Yönteminin Etkisi

Aynı reçete ile sentezlenen ve aseton banyosunda yaşlandırılan jellerin kurutma koşullarının değiştirilmesiyle elde edilen ve aerjel, ambijel ve kriyojel gibi kurutma şekline göre farklı isimler alan numunelerin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine kurutma yöntemlerinin etkisini araştırmak için, ıslak jeller, süperkritik şartlarda, atmosfer basıncında ve ön işlem yapılarak ve yapılmadan iki farklı dondurma işlemiyle kurutulmuştur. Farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan jellerin karakterizasyonu için gerçekleştirilen analiz sonuçları, kurutma şekli değiştikçe jellerin fizikokimyasal özelliklerinin de değiştiğini göstermektedir.

Farklı kurutma koşullarında hazırlanan alümina jellere ait bilgiler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Numune kurutma koşulları

| Numune Simgesi | Numune İsmi | Yaşlandırma Süresi (Gün) | Kurutma Şekli |
|-----------------|-------------|--------------------------|---|
| AE | Aerjel | 7 | Süperkritik CO ₂ (45 °C - 100 bar) 4 saat |
| AMB | Ambijel | 7 | Atmosfer basıncında doğal kurutma |
| KR ₁ | Kriyojel | 7 | Su içerisinde (- 70 °C - 24 saat) ön işlem sonrası dondurarak kurutma |
| KR ₂ | Kriyojel | 7 | Ön işlem yapılmadan dondurarak kurutma |

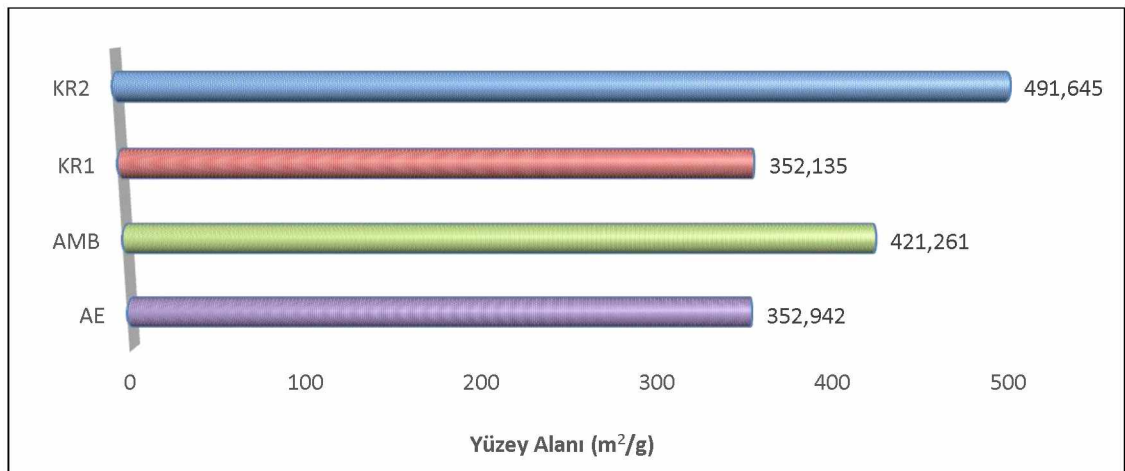
4.2.1. Kurutma yönteminin yüzey alanına etkisi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve farklı kurutma yöntemleriyle elde edilen alümina aerojel, ambijel ve kriyojelin yüzey alanı üzerine kurutma tekniğinin etkisini belirlemek amacıyla numunelere çok noktalı BET analiz yöntemi ile özgül yüzey alanı ölçümü yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan alümina aerojel, kriyojel ve ambijel numunelerinin BET yüzey alanı değerleri

| Numune İsmi | BET Yüzey Alanı (m ² /g) |
|-----------------|-------------------------------------|
| AE | 352,942 |
| AMB | 421,261 |
| KR ₁ | 352,135 |
| KR ₂ | 491,645 |

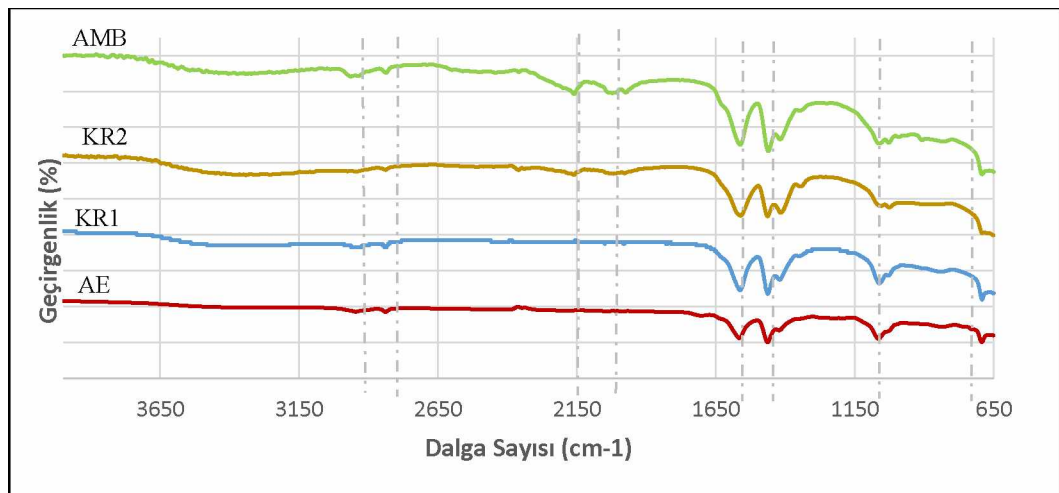
Şekil 4.9'da farklı kurutma yöntemleriyle kurutulan ve kurutma yöntemine bağlı olarak farklı isimler alan alkojellerin BET yüzey alanları verilmiştir. Genel olarak bakıldığında yüzey alanlarının birbirine yakın olduğu, KR₁ ve AE numunelerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. En yüksek yüzey alanının ön işlem yapılmadan dondurularak kurutulan KR₂ numunesinde ve en düşük yüzey alanının ise su içerisinde dondurulmak suretiyle ön işlem yapıldıktan sonra kurutulan KR₁ numunesinde elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.9. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan jellerde kurutma yönteminin yüzey alanına etkisi

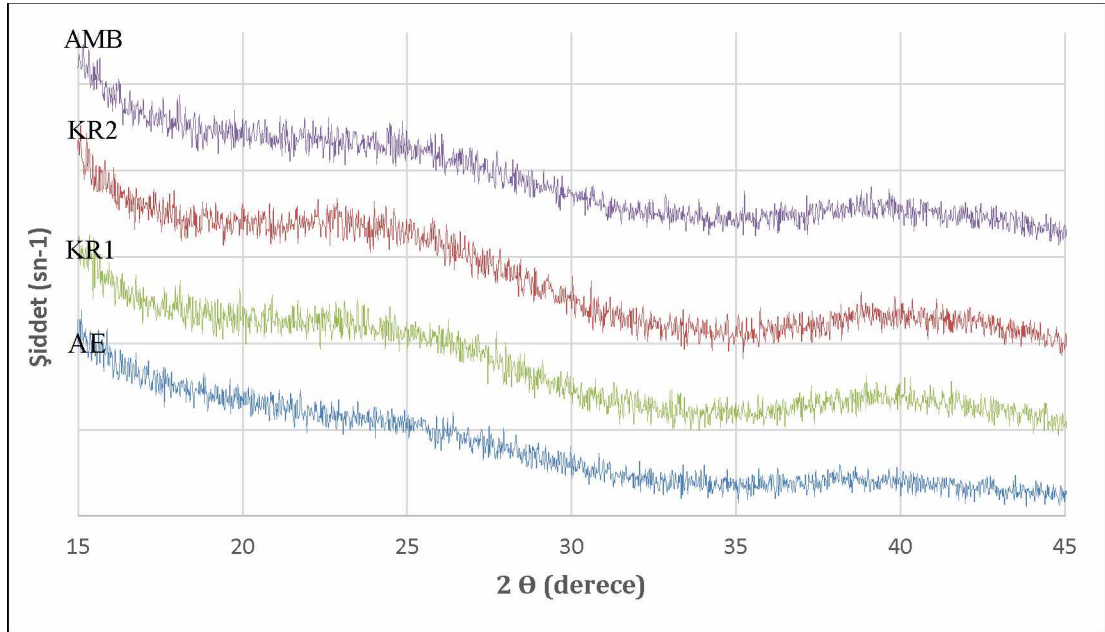
4.2.2. Kurutma yöntemlerinin yapısal özelliklere etkisi

Farklı kurutma yöntemleriyle kurutulmuş elde edilen arojel, ambijel, kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda gerek parmak izi bölgesindeki gerekse fonksiyonel grup bölgelerindeki piklerin aynı kaldığı ancak şiddetlerinin değiştiği görülmüştür. Spektrumun fonksiyonel grup bölgesinde yer alan 3500 cm^{-1} 'deki geniş emilim, neme duyarlı alümina alkojellerin yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerinden kaynaklanan hidroksil gruplarına ait (O-H) karakteristik germe titreşimidir (Gondal ve ark., 2016). Ayrıca 1630 cm^{-1} 'deki pikler yapıdaki serbest su moleküllerine ait H-O-H gerilme bandını göstermektedir (Oréface ve Vasconcelos, 1997). Bu bilgiler ışığında; grafikten de görüldüğü gibi süperkritik şartlarda kurutulmuş olan arojel içerisindeki nem miktarının en az, ortam basıncında kurutulmuş olan ambijel içerisindeki nem miktarının ise en fazla olduğu anlaşılmaktadır. $2150\text{ cm}^{-1} - 2175\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında, O-H grupları ile birlikte C-O komplekslerine ait ve 2850 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'de ise C-H gerilimine ait pikler bulunmaktadır (Belskaya ve ark., 2012; Yang ve ark., 2016). Bu pikler süperkritik şartlarda kurutma işleminde jel içerisindeki C-O, H-O ve C-H içerikli kalıntıların en az, atmosfer basıncında kurutulmuş jel içerisinde ise daha fazla olduğunu göstermektedir. 2000 cm^{-1} ile 2500 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki absorbans, saçılmadan kaynaklanan ışık kaybını ve yaklaşık 1800 cm^{-1} 'de yoğunlukta keskin bir azalma "dağılım sorununu" göstermektedir (Bassan, 2011).



Şekil 4.10. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulmuş arojel, ambijel, kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları

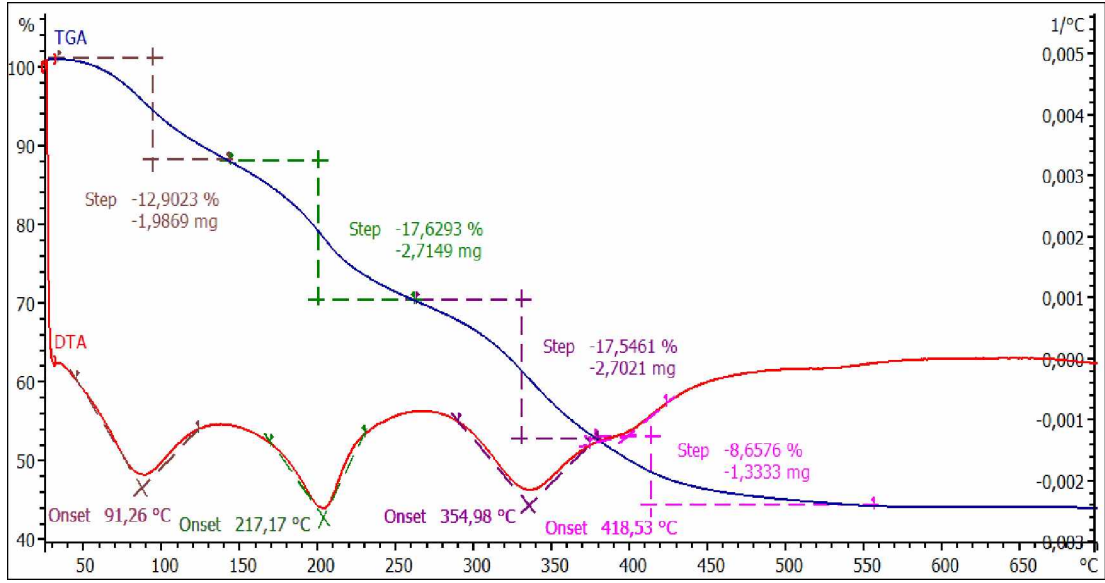
Farklı kurutma yöntemleriyle kurutularak elde edilen alümina arojeller, ambijeller ve kriyojeller de amorf yapıdadır. Şekil 4.11'den de görülebileceği gibi yine 25° (2θ)'de alüminanın böhmit (γ -AlO(OH)) formuna ve 38° (2θ)'de ise hem böhmit (γ -AlO(OH)) hem de bayerit (α -Al(OH)₃) formuna ait pikler gözlenmiştir. Hem böhmit hem de bayerit piklerinin ön işlem yapılmadan yapılan dondurarak kurutmada daha şiddetli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulan alümina arojel, ambijel ve kriyojel numunelerine ait XRD deseni

4.2.3. Kurutma yöntemlerinin ısısal davranışa etkisi

Farklı kurutma yöntemleriyle elde edilen alkojel numunelerinde yapılan termal analiz sonucu KR₂ numunesine ait TGA-DTA eğrisi Şekil 4.12'de, DSC eğrisi ise Şekil 4.13'de örnek olarak verilmiş olup, diğer numunelere ait eğriler Ek 1 ve Ek 2'de yer almaktadır. Deneysel sonuçlar ise Çizelge 4.6'da sunulmaktadır.



Şekil 4.12. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan KR₂ alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA eğrisi

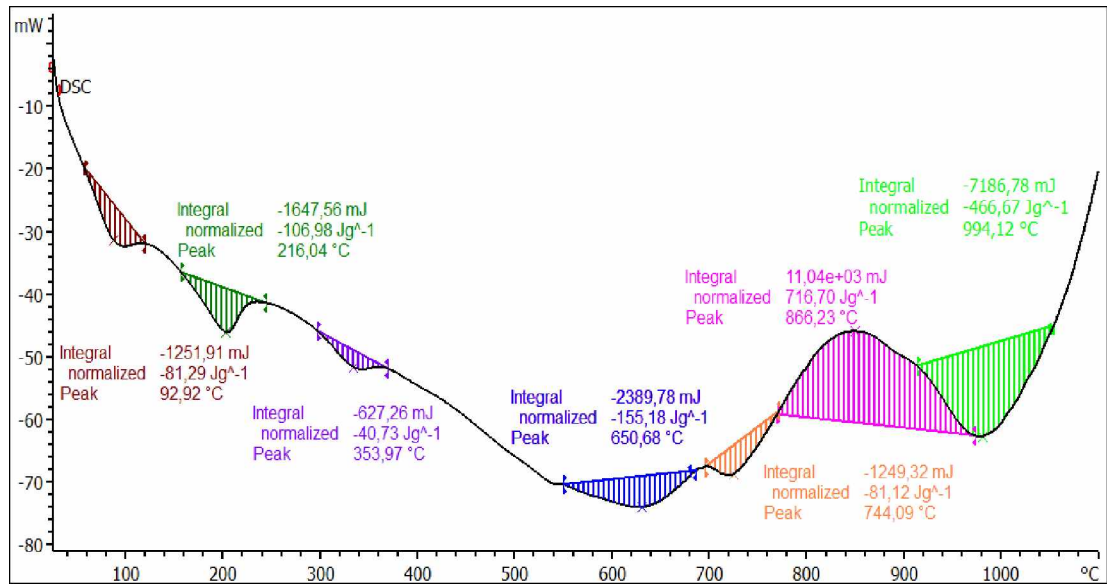
TGA-DTA eğrileri incelendiğinde, kurutma yöntemlerine bağlı olarak toplamda yaklaşık %39-57 arasında değişen kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Kütle kaybının AMB numunesinde iki aşamalı, AE ve KR₁ numunelerinde üç aşamalı, KR₂ numunesinde ise dört aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Tüm numunelerde birinci aşamada 90-108 °C arasında fiziksel olarak adsorbe edilen suyun ve fazla çözücünün desorpsiyonuna bağlı olarak yaklaşık % 5-13 arasında değişen kütle kaybı tespit edilmiştir. AMB numunesi hariç diğer numunelerde ikinci aşamada 212-224 °C arasında kimyasal olarak bağlanmış olan suyun yapıdan ayrılmasından ileri gelen yaklaşık %15-22 arasında değişen kütle kaybı tespit edilmiştir. 354-371 °C arasında görülen ve % 21-30 arasında kütle kaybının olduğu tespit edilen aşama ise AMB numunesi için ikinci aşamayı oluştururken, diğer numunelerde üçüncü aşama olarak karşımıza çıkmaktadır. KR₂ numunesinde ise 651 °C'de % 8,7 kütle kaybı olan dördüncü aşamanın mevcut olduğu görülmektedir. 700 °C'den sonra numunelerde kütle kaybı gözlenmemiştir.

Çizelge 4.6. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan alkojel numunelerinin TGA-DSC sonuçları

| Numune | TGA | | | DSC | | |
|-----------------|---------|------------------|------------------|------------|------------|--------|
| | T (°C) | Δm_p (%) | Δm_t (%) | T_p (°C) | Reak. | E(J/g) |
| AMB | 25-230 | 5 | 39,8 | 108 | Endotermik | 6,6 |
| | 230-700 | 34,8 | | 371 | Endotermik | 756,9 |
| | | | 677 | Endotermik | 620 | |
| | | | 858 | Ekzotermik | 90,8 | |
| AE | 25-130 | 7,8 | 45,5 | 90 | Endotermik | 52,3 |
| | 130-250 | 15 | | 212 | Endotermik | 51 |
| | 250-700 | 22,7 | | 365 | Endotermik | 49,4 |
| | | | 620 | Ekzotermik | 3,8 | |
| | | | 667 | Endotermik | 515,1 | |
| | | | 815 | Ekzotermik | 11,1 | |
| KR ₁ | 25-130 | 10,8 | 56 | 97 | Endotermik | 46,18 |
| | 130-250 | 21,9 | | 224 | Endotermik | 118,8 |
| | 250-700 | 23,3 | | 359 | Endotermik | 76,1 |
| KR ₂ | 25-130 | 12,9 | 56,8 | 93 | Endotermik | 81,3 |
| | 130-250 | 17,6 | | 216 | Endotermik | 107 |
| | 250-360 | 17,6 | | 354 | Endotermik | 40,7 |
| | 360-700 | 8,7 | 651 | Endotermik | 155,1 | |
| | | | 744 | Ekzotermik | 81,1 | |
| | | | 866 | Endotermik | 716,7 | |
| | | 994 | Endotermik | 994,1 | | |

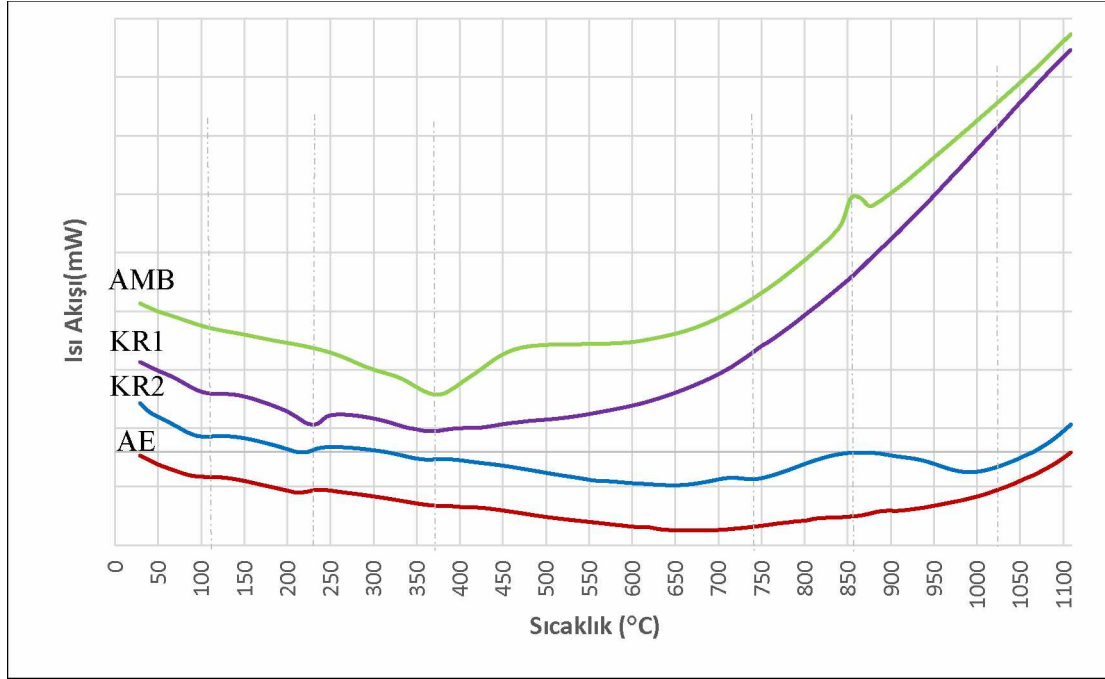
Farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan alkojel numunelerinin DSC eğrileri incelendiğinde, 25-1100 °C arasında hem endotermik hem de ekzotermik piklerin mevcut olduğu görülmektedir. Tüm numunelerde 50-110 °C arasında adsorbe edilen suyun ve fazla çözücünün uzaklaştırılması için 6-82 J/g arasında değişen endotermik pikler görülmektedir. AMB numunesi dışındaki numunelerde 150-250 °C arasında kimyasal bağlı suyun yapıdan ayrılmasından ve alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 51-119 J/g arasında değişen endotermik pikler mevcuttur. Tüm

numunelerde 250-420 °C arasında alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 40-757 J/g arasında değişen endotermik piklerin olduğu tespit edilmiştir. KR₁ numunesinde bunların dışında pik tespit edilmemiştir. 550-800 °C arasında, AMB ve AE numunelerinde sırasıyla 677 ve 515 J/g olan endotermik pik mevcuttur. KR₂ numunesinde ise bir tanesi TGA eğrisinde kütle kaybı olarak tespit edilen olmak üzere 650 ve 744 °C'de 155,1 ve 81,1 J/g olan iki tane endotermik pik olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulmuş KR₂ alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

Yalnızca KR₂ numunesinde tespit edilen 651 °C'de 155,1 J/g endotermik pik olduğu görülmektedir. 800-1100 °C arasında AMB numunesinde bir adet 90,9 J/g ekzotermik pik mevcuttur. Bu sıcaklık aralığında AE numunesinde 11,1 ve 19 J/g olan iki adet ekzotermik pik olduğu tespit edilmiştir. KR₂ numunesinde ise 866 °C'de 716,7 J/g ekzotermik ve 994 °C'de 466,7 J/g endotermik piklerin varlığı tespit edilmiştir. Tüm bunların ışığında alümina alkojellerin kurutma yöntemlerinin değişmesi ile farklı formlarda alüminanın oluşmasına dolayısıyla da ısıl davranışında ve faz geçiş sıcaklıklarında farklılıklar olmasına sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve farklı yöntemlerle kurutulunan alkojel numunelerinin DSC eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.14' de farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan alkojel numunelerinin DSC eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Burada piklerin yerinin kaydığı noktalar açıkça görülmektedir. Yapısal olarak ve faz geçişleri bakımından AE ve KR₂ numunelerinin benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. AMB ve KR₁ numunelerinin yaklaşık 700 °C'den sonra kuvvetli şekilde oksidasyona uğradığı görülmektedir. 850 °C'de AMB numunesinde bir keskin ve KR₂ numunesinde ise 710 °C ve 850 °C'de daha geniş iki ekzotermik pik olduğu görülmektedir. Elde edilen tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde; alkojelin kurutma yönteminin yapısal özelliklerinde, ısıl davranışında ve hatta oluşan alümina formu ve faz geçiş sıcaklıklarında etkili olduğu söylenebilir.

4.3. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

4.3.1. Kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelere ait bilgiler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan kriyojel numunelerde kalsinasyon koşulları

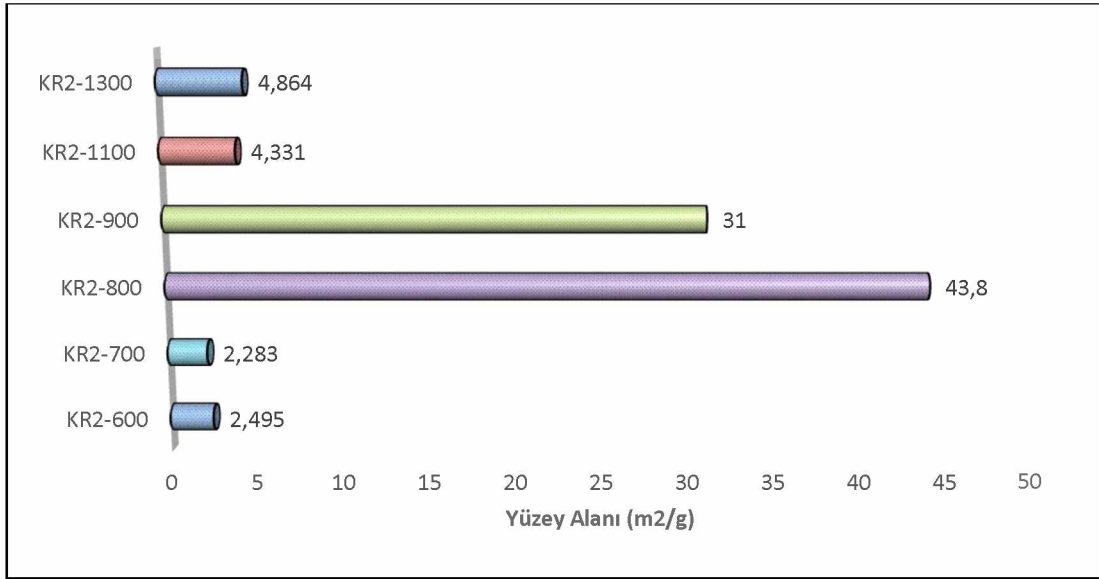
| Numune İsmi | Numune Hazırlama Koşulları |
|----------------------------|---|
| KR₂ | Ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan Alümina Kriyojel |
| KR₂₋₆₀₀ | 600 °C’de kalsine edilen Alümina Kriyojel |
| KR₂₋₇₀₀ | 700 °C’de kalsine edilen Alümina Kriyojel |
| KR₂₋₈₀₀ | 800 °C’de kalsine edilen Alümina Kriyojel |
| KR₂₋₉₀₀ | 900 °C’de kalsine edilen Alümina Kriyojel |
| KR₂₋₁₁₀₀ | 1100 °C’de kalsine edilen Alümina Kriyojel |
| KR₂₋₁₃₀₀ | 1300 °C’de kalsine edilen Alümina Kriyojel |

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen alkojelin dondurularak kurutulmasıyla elde edilen alümina kriyojelin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucunda yüzey alanlarındaki değişim, çok noktalı BET analiz yöntemi ile belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerinin BET yüzey alanı değerleri

| Numune İsmi | BET Yüzey Alanı (m ² /g) |
|----------------------|-------------------------------------|
| KR ₂₋₆₀₀ | 2,495 |
| KR ₂₋₇₀₀ | 2,283 |
| KR ₂₋₈₀₀ | 43,800 |
| KR ₂₋₉₀₀ | 31,000 |
| KR ₂₋₁₁₀₀ | 4,331 |
| KR ₂₋₁₃₀₀ | 4,864 |

Şekil 4.15'den görüldüğü gibi kalsinasyon öncesi 491,645 m²/g yüzey alanına sahip ön işlem yapılmadan dondurularak kurutulan alümina kriyojelin kalsinasyonla birlikte yüzey alanında ciddi bir azalma meydana gelmektedir. 600 °C ve 700 °C'deki yüzey alanları birbirine oldukça yakındır. 230-850 °C arasında bayerit formundaki alüminanın η , böhmit formundaki alüminanın δ fazında olduğunu düşünecek olursak bu sonuç oldukça anlamlıdır. Yine benzer şekilde 850-1100 °C arasında bayerit formundaki alümina Θ , böhmit formundaki alümina 1050 °C'ye kadar δ , bu sıcaklıktan sonra Θ fazında olduğundan, 800°C ve 900 °C' deki yüzey alanları birbirine yakındır. 1200 °C'den sonra ise hem bayerit hem de böhmit formundaki alümina α fazına geçtiği için ise 1100 °C ve 1300 °C'deki yüzey alanları birbirine yakındır. 800 °C ile 900 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numuneleri arasındaki fark diğer sıcaklıklarda kalsine edilen numunelere oranla daha fazladır. Bunun sebebinin bayerit formundaki alüminanın, η fazından Θ fazına geçiş sıcaklığının bu iki sıcaklık aralığında kalmasından ve böhmit formundaki alüminanın ise δ fazında olması sebebiyle bu sıcaklık aralığında aynı anda üç fazın birden bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

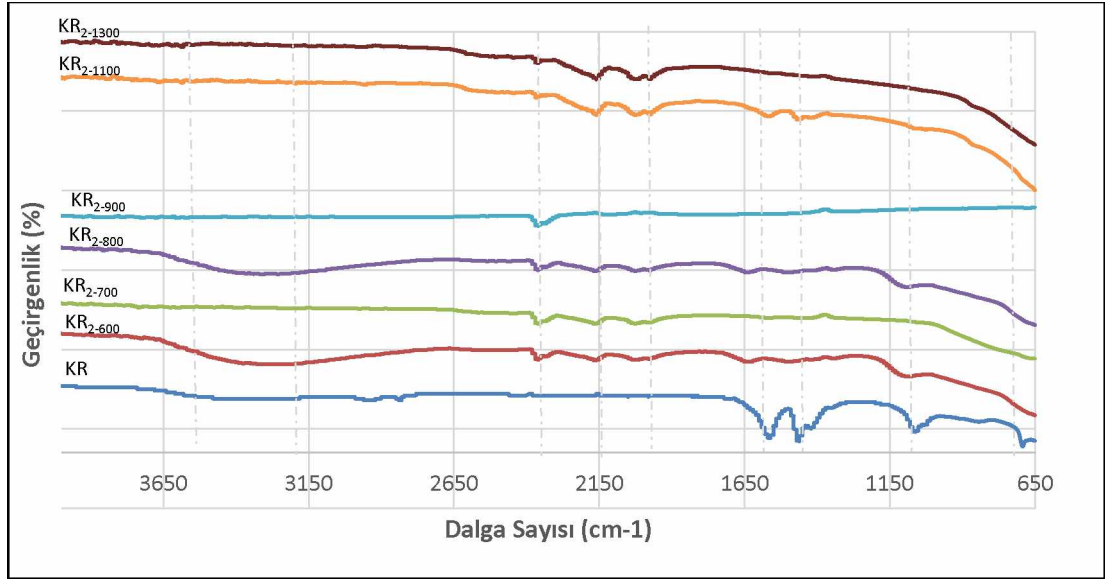


Şekil 4.15. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojelin BET yüzey alanına kalsinasyon sıcaklığının etkisi

4.3.2. Kalsinasyon sıcaklığının yapısal özelliklere etkisi

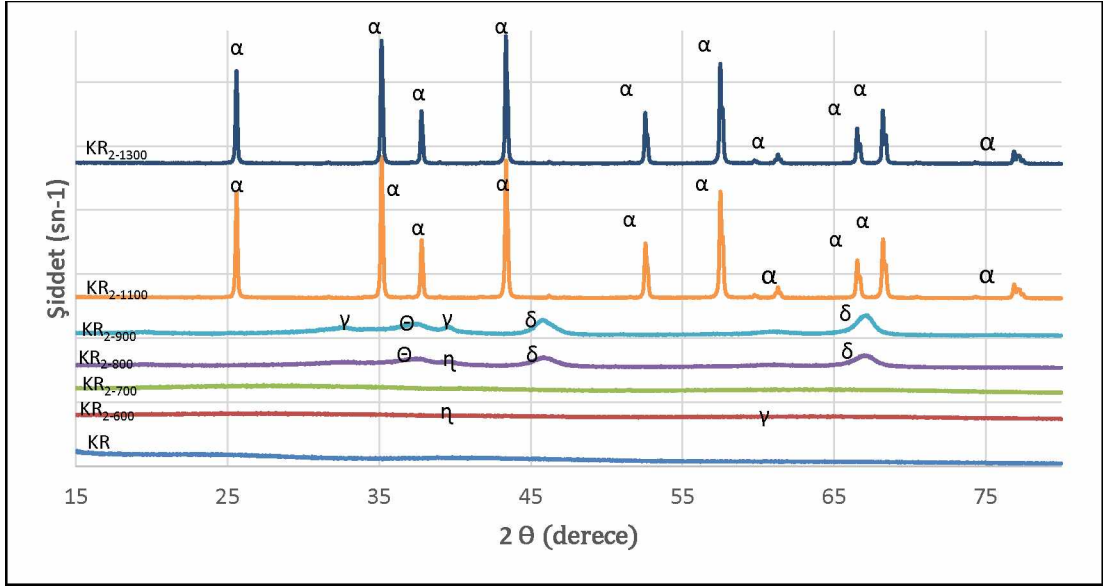
Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kalsinasyon sıcaklığının ve dolayısıyla da faz dönüşümlerinin yapısal farklılıklara yol açtığı görülmüştür. 1050 cm^{-1} 'de yapıdaki Al-O-H gerilmesine ait absorpsiyon pikinin, 650 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'de ise Al-O gerilmesine ait absorpsiyon piklerinin $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar görünür şekilde azaldığı $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den sonra ise tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} 'de H-O-H gerilme bandına ait absorpsiyon piklerinin 1630 cm^{-1} 'de yapıda yer alan serbest su moleküllerine ait piklerin ve 3500 cm^{-1} 'de alümina kriyojelin yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerinden kaynaklanan O-H piklerinin kalsinasyon sıcaklığı arttıkça tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. $2150\text{ cm}^{-1} - 2500\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında, O-H grupları ile birlikte C-O komplekslerine ait piklerin $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleşen kalsinasyon ile birlikte ortaya çıktığı ve $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar sabit kaldığı ancak $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den sonra ise piklerin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 2000 cm^{-1} ile 2500 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki saçılmadan kaynaklanan ışık kaybını gösteren piklerin kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar arttığı $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de neredeyse kriyojelin başlangıç seviyesine döndüğü ve $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den sonra yeniden ve

daha şiddetli olarak ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.16. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulmuş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları

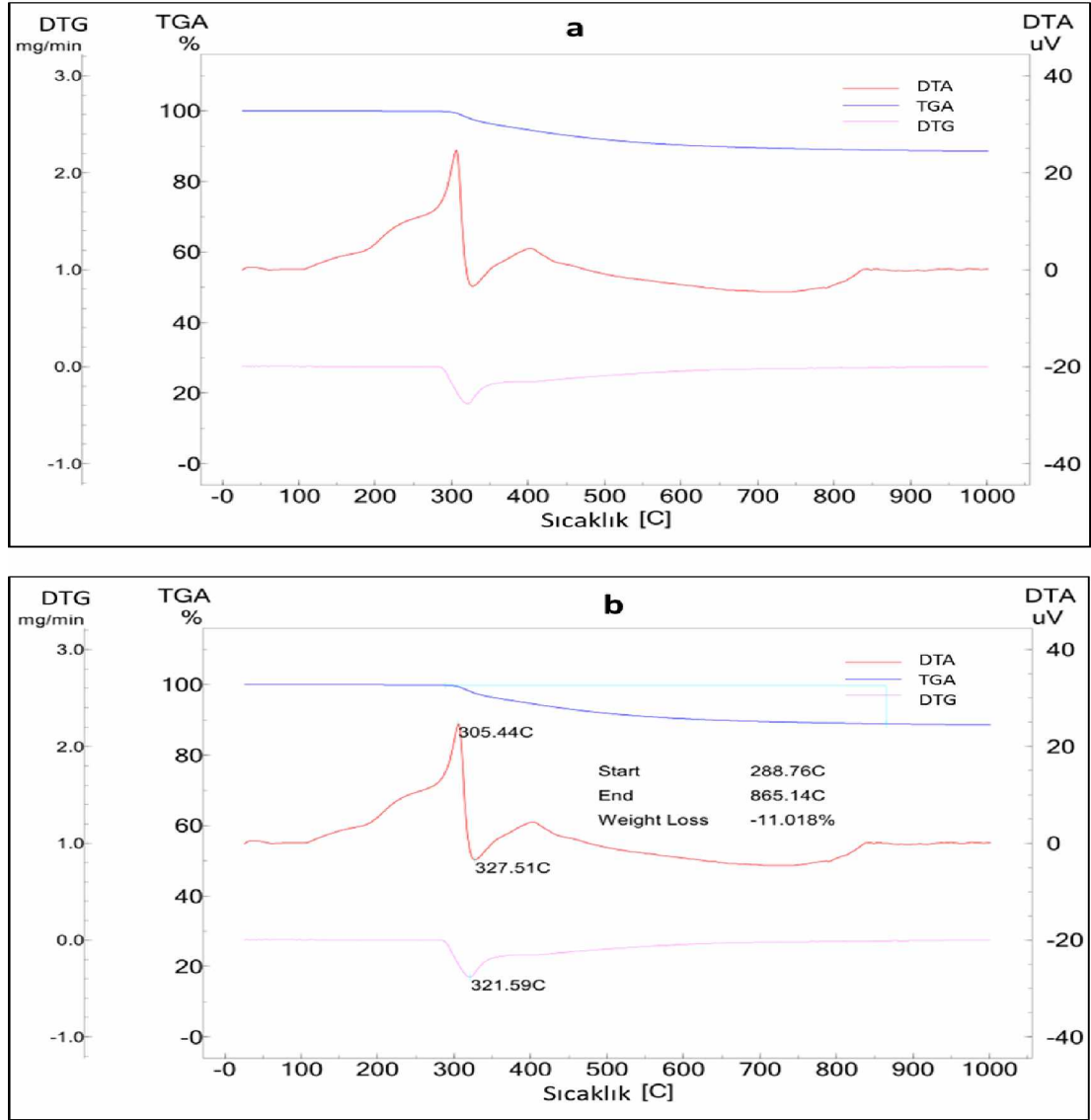
Şekil 4.16'da yer alan kalsine edilmiş olan kriyojellere ait spektrumlar gerek birbirleri arasında gerekse kalsine edilmemiş kriyojelin spektrumu ile kıyaslandığında, hemen hemen tüm piklerde özellikle 600 °C'de, 800-900 °C arasında ve 1100 °C sonrasında keskin değişimler görülmektedir. Bahsi geçen sıcaklık aralıkları alüminanın faz geçiş sıcaklıkları olduğundan, piklerde gözlemlenen değişimler faz geçişinden kaynaklanmaktadır. Alüminanın bayerit formu 230-850 °C arasında η -alümina, 850-1200 °C arasında θ -alümina ve 1200 °C'den sonra ise en kararlı formu olan α -alümina formundadır. Alüminanın böhmite formu ise 450-600 °C arasında γ -alümina, 600-1050 °C arasında δ -alümina, 1050-1200 °C arasında θ -alümina ve 1200 °C den sonra α -alümina formuna geçmektedir. Dolayısıyla farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş kriyojel numunelerinde her sıcaklıkta alüminanın farklı bir fazını görmek mümkündür. Bu fazlar Şekil 4.17' de verilen XRD sonuçlarında açıkça görülmektedir.



Şekil 4.17. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerine ait XRD deseni

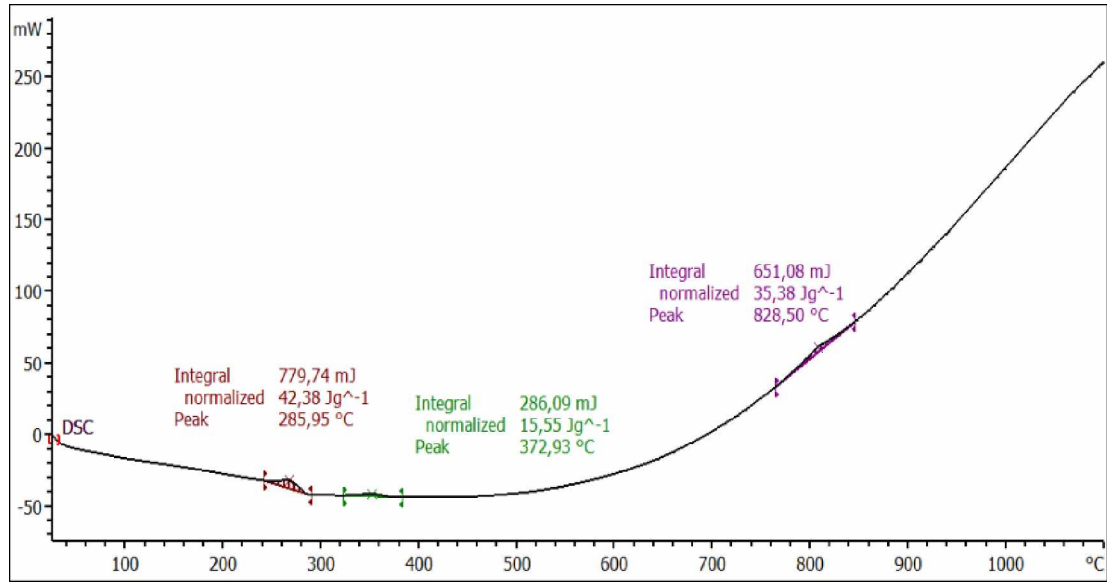
5 °C/dk ısıtma hızı ve 5 saat süreyle farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerine ait XRD deseni Şekil 4.17’de gösterilmektedir. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina kriyojel numunesi içerisinde daha önce belirtilmiş olan alüminanın hem bayerit hem de böhmitten kaynaklanan faz pikleri görülmektedir. Bayeritten kaynaklanan η fazına ait pikin 600 ve 700 °C’de geniş ve şiddeti çok az olduğu için XRD deseninde açıkça görülememektedir. Bununla birlikte literatüre göre γ fazına ait pik böhmitten kaynaklanmakta olup, 450-600 °C arasında görülmesi gerekmektedir (Du ve ark., 2009; Al’myasheva ve ark., 2005). Ancak 900 °C’de elde edilen XRD deseninde γ fazına ait pik görülmektedir. 800 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesinde böhmitten kaynaklanan δ fazı (Rajaeiyan ve Bagheri-Mohagheghi, 2013; Padmaja ve ark., 2004) ve bayeritten kaynaklanan η (Keysar ve ark., 1997) fazı görülmektedir. 900 °C’de yapılan kalsinasyon işleminde, böhmitten kaynaklanan δ fazı (Masuda ve ark., 2015) ve bayeritten kaynaklanan θ fazı (Du ve ark., 2009) ile birlikte ayrıca γ fazına ait pik de görülmektedir. 1100 ve 1300 °C’de yapılan kalsinasyon işleminde ise yalnızca α alüminaya ait pikler görülmektedir.

4.3.3. Kalsinasyon sıcaklığının ısıl davranışa etkisi



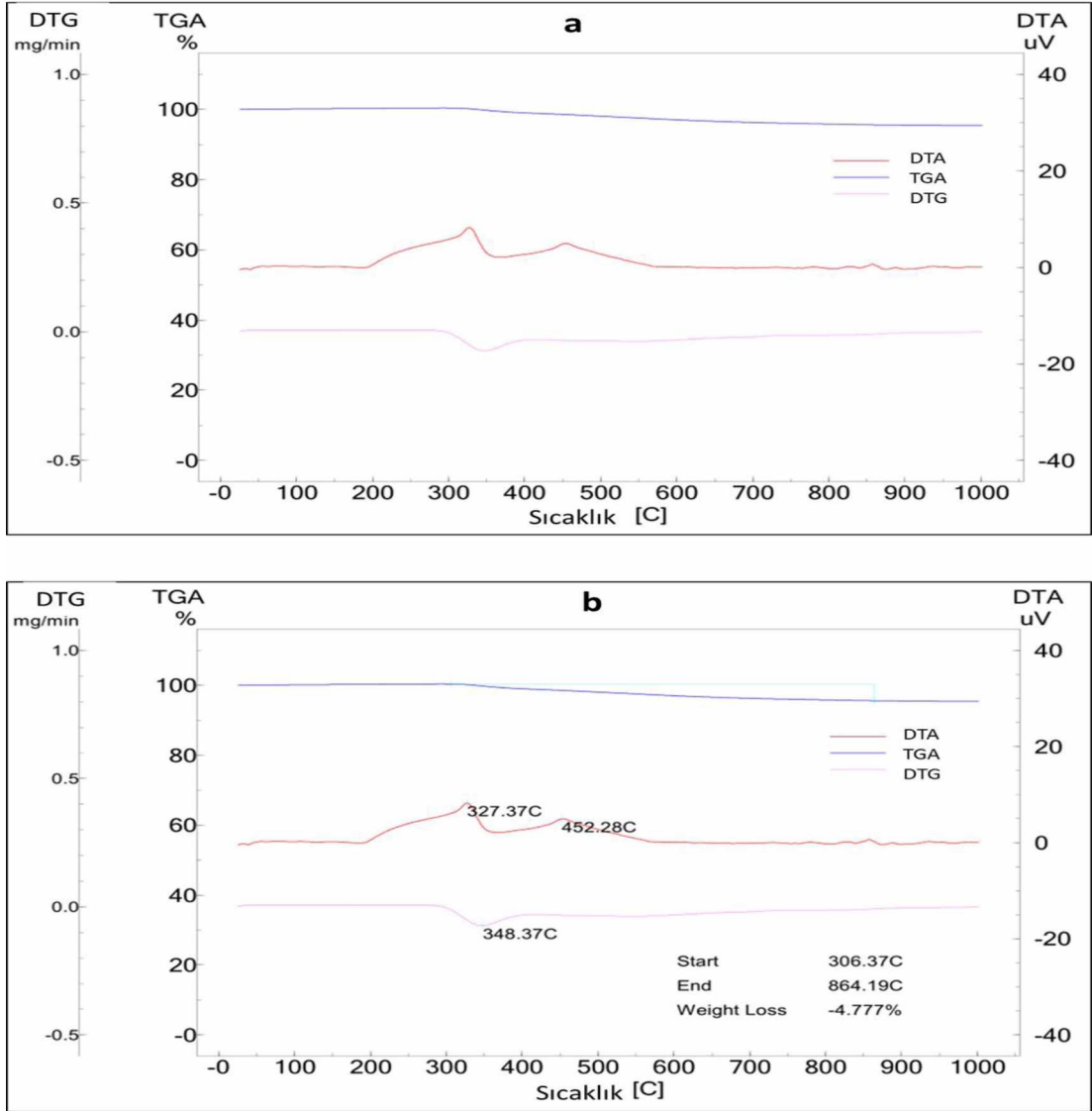
Şekil 4.18. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 600°C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri

Şekil 4.18’de görülen 600 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde; yaklaşık % 11’lik kütle kaybı olduğu anlaşılmaktadır. 300-350 °C arasında alüminanın faz geçişinden kaynaklanan kütle kaybının önemli bir kısmının gerçekleştiği görülmektedir. Kalsinasyon işlemi sırasında faz geçişlerinin tamamlanmadığı düşünülmektedir.



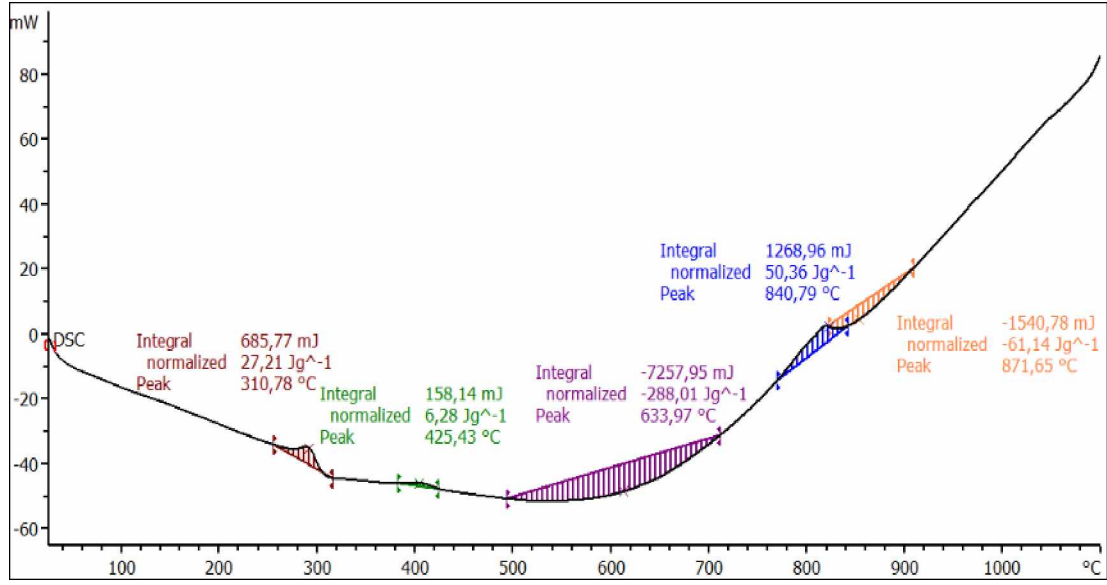
Şekil 4.19. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 600°C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

Şekil 4.19’da 600 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi verilmiştir. 240-290 °C arasında 42,4 J/g, 320-380 °C arasında 15,5 J/g ve 760-960 °C arasında 35,4 J/g ekzotermik üç pik tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralıkları yine alüminanın faz geçiş bölgelerine aittir.



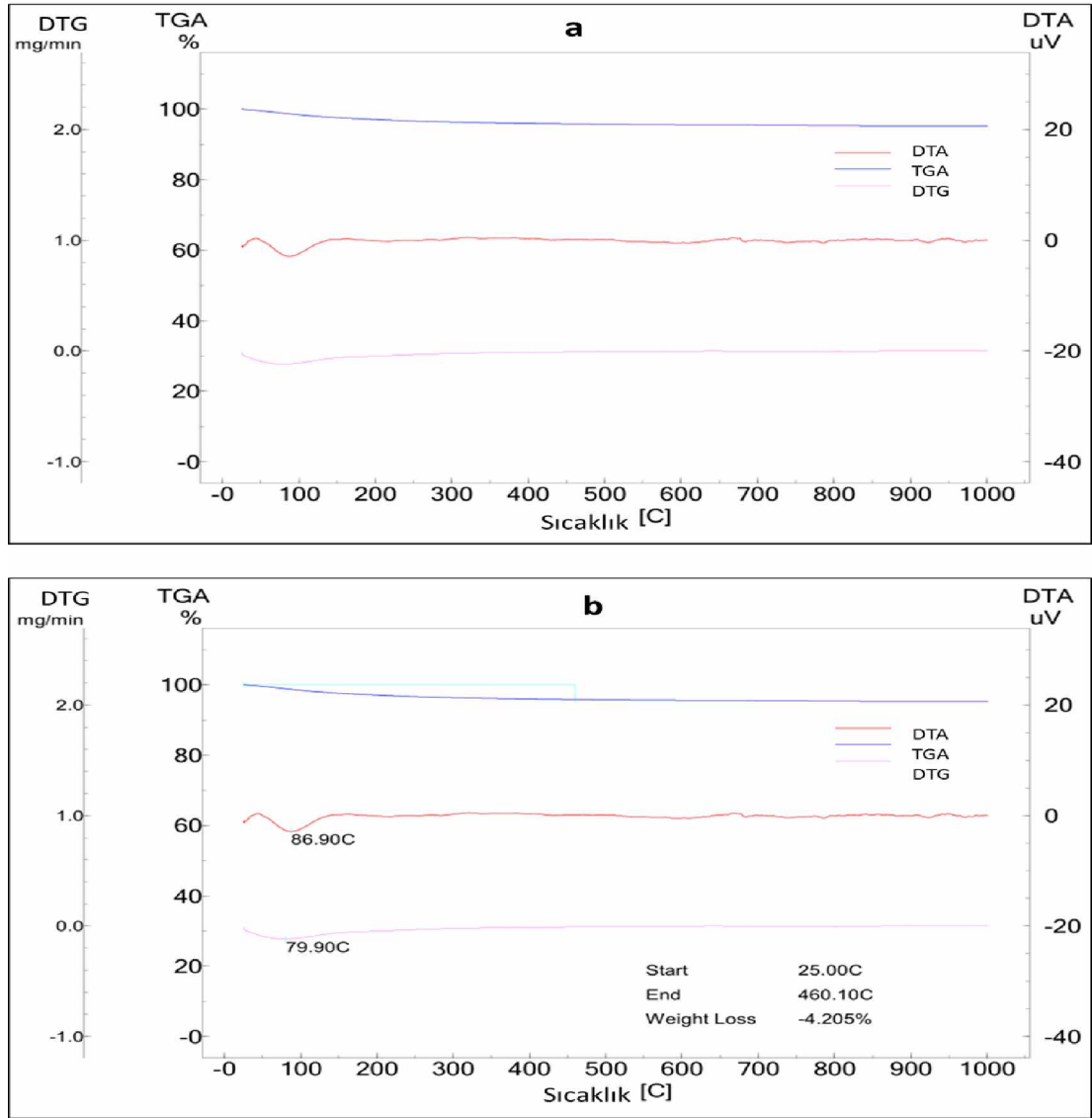
Şekil 4.20. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 700°C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri

Şekil 4.20’de görülen 700 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde; toplamda yaklaşık % 4,8 kütle kaybı olduğu görülmektedir. 300-500 °C arasında alüminanın faz geçişinden kaynaklanan kütle kaybının önemli bir kısmının gerçekleştiği görülmektedir. Kalsinasyon işlemi sırasında faz geçişlerinin tamamlanmadığı düşünülmektedir.



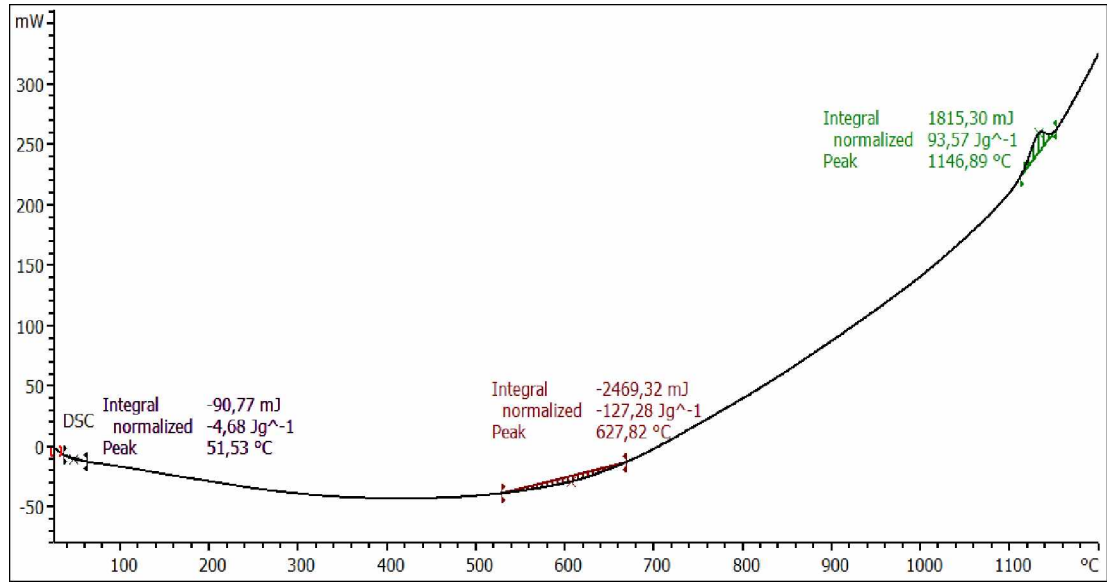
Şekil 4.21. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulmuş ve 700°C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

Şekil 4.21'de 700 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi verilmiştir. Alüminanın faz geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak; 260-320 °C arasında 27,2 J/g, 380-440 °C arasında 6,2 J/g ve 760-820 °C arasında 50,4 J/g ekzotermik üç pik görülmektedir. Ayrıca 500-720 °C arasında 288 J/g ve 820-940 °C arasında 61,1 J/g endotermik iki pik olduğu tespit edilmiştir.



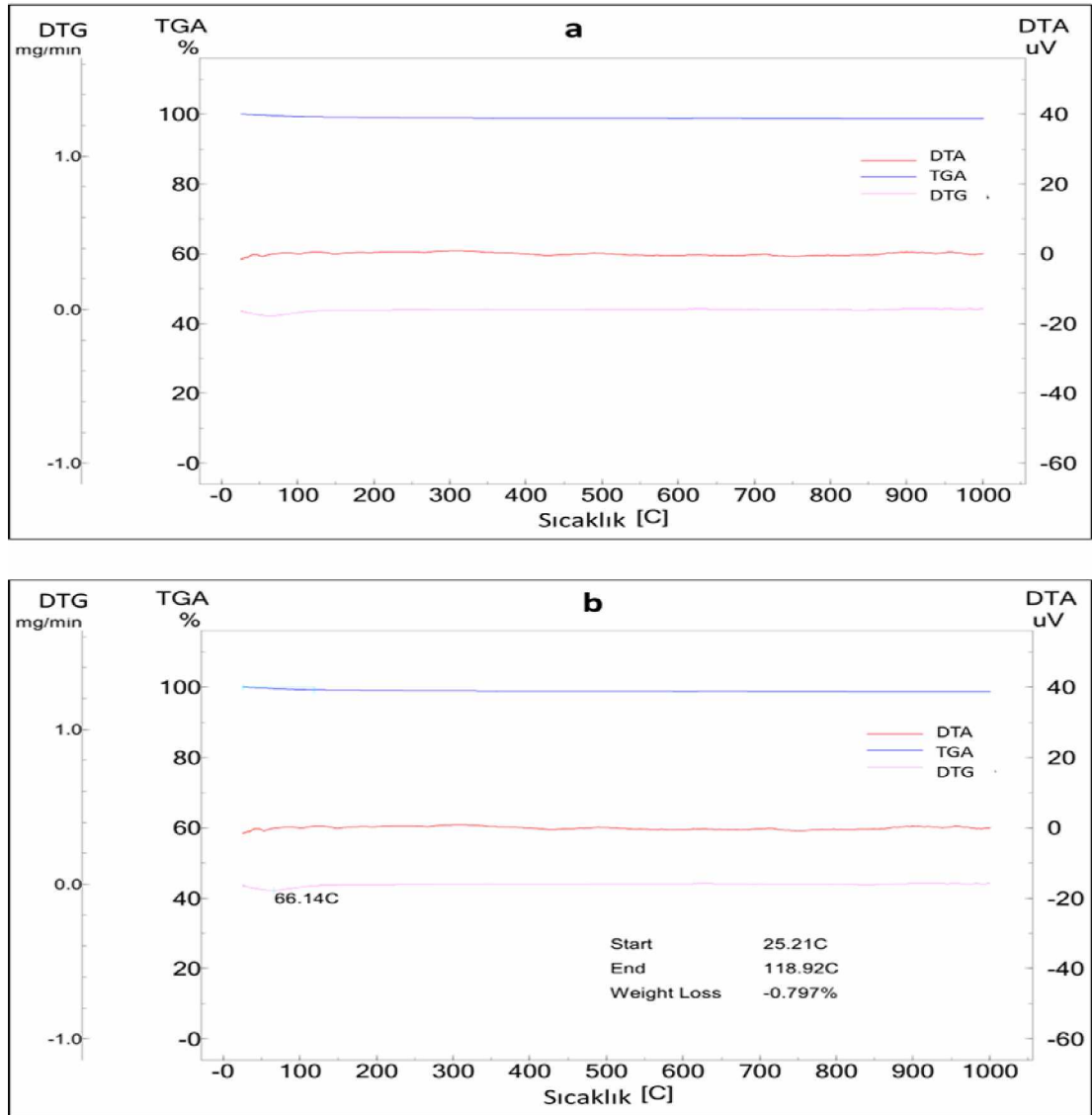
Şekil 4.22. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 800°C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri

Şekil 4.22’de görülen 800 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde; 100 °C civarında numunenin absorbe ettiği nemden kaynaklanan yaklaşık % 4,2 kütle kaybı olduğu görülmektedir.



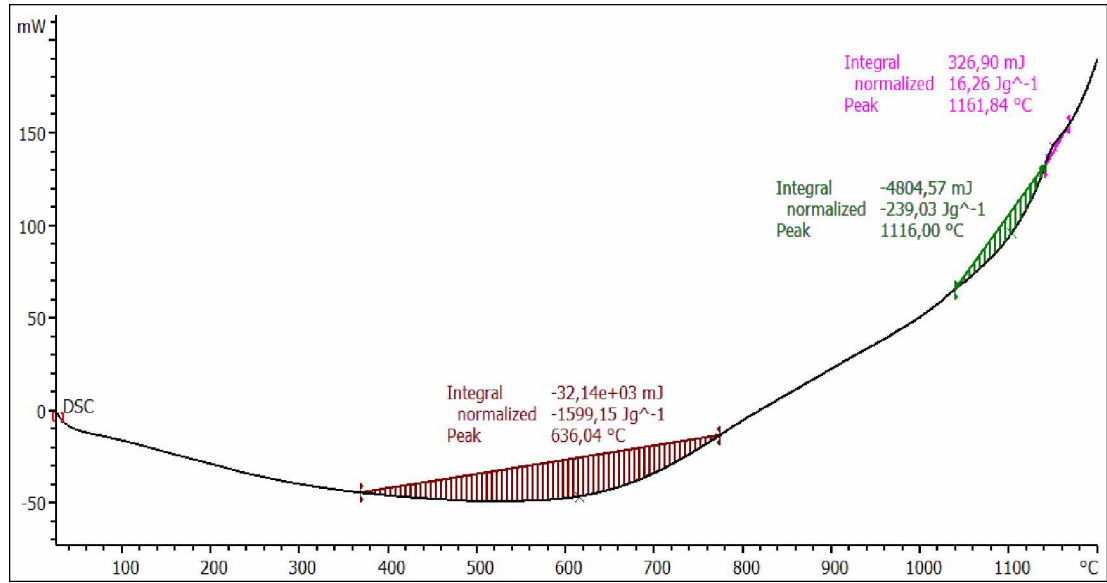
Şekil 4.23. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulmuş ve 800°C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

Şekil 4.23'de 800 °C 'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi verilmiştir. 30-70 °C arasında numunenin absorbe ettiği nemden kaynaklı 4,7 J/g ve 530-670 °C arasında alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 122,3 J/g endotermik iki pik olduğu tespit edilmiştir.



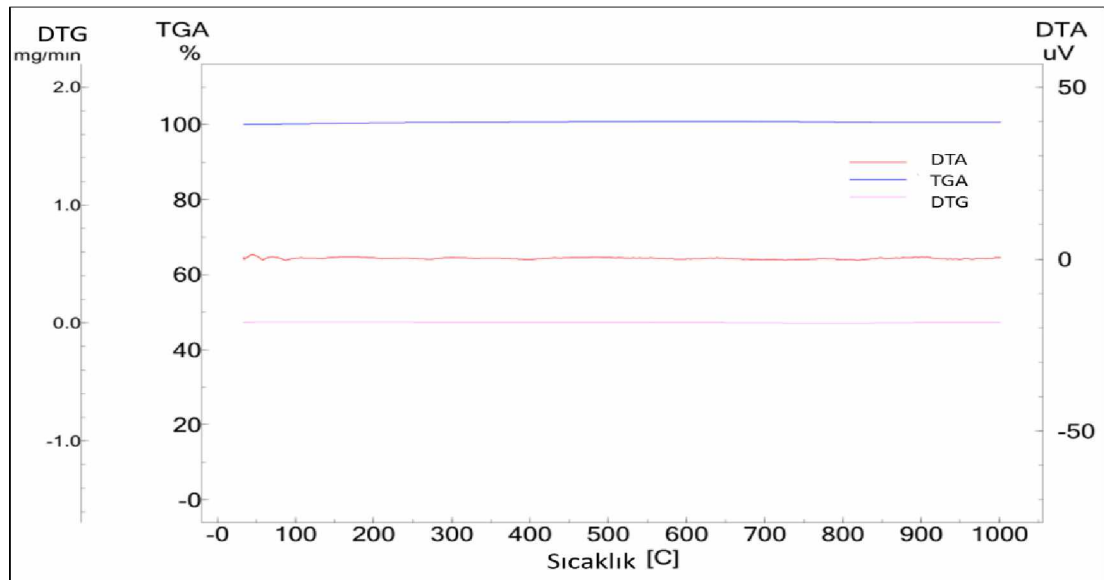
Şekil 4.24. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900°C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri

Şekil 4.24’de görülen 900 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde; numunenin absorbe ettiği nemden yaklaşık % 0,8 ihmal edilebilir bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



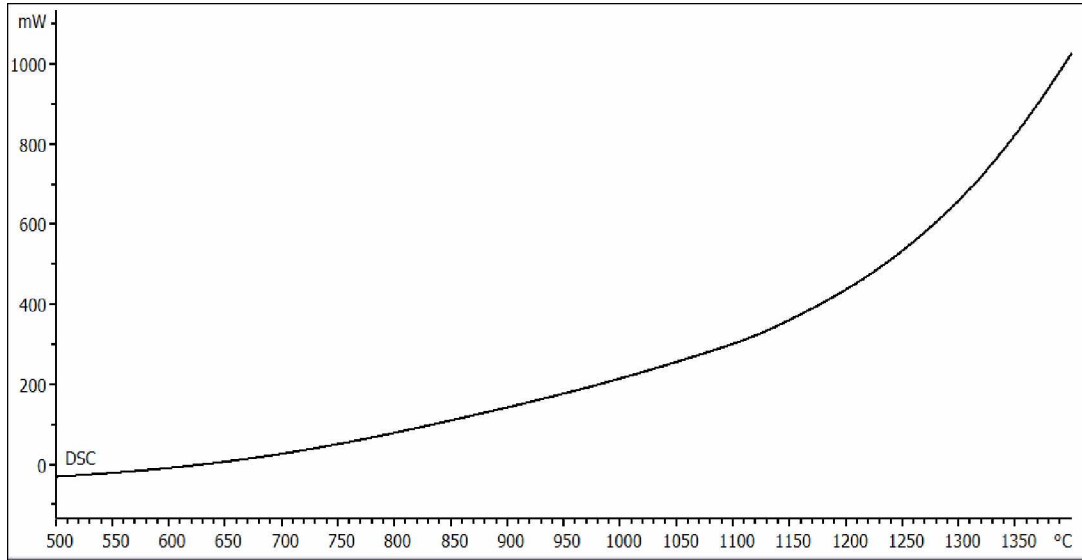
Şekil 4.25. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulanan ve 900°C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

Şekil 4.25’de 900 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi verilmiştir. Alüminanın faz geçişinden kaynaklanan, 360-780 °C arasında 1599,15 J/g ve 1040-1140 °C arasında 239,03 J/g endotermik iki pik olduğu ve 1140-1180 °C arasında 16,26 J/g ekzotermik bir pik olduğu tespit edilmiştir.



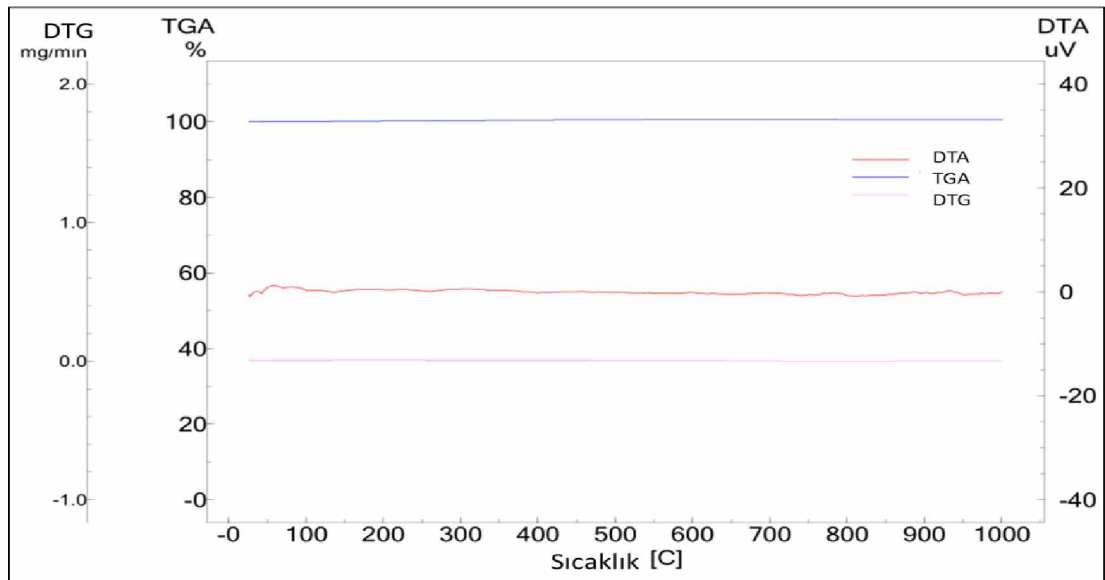
Şekil 4.26. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulanan ve 1100 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri

Şekil 4.26'da 1100 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülmüştür.



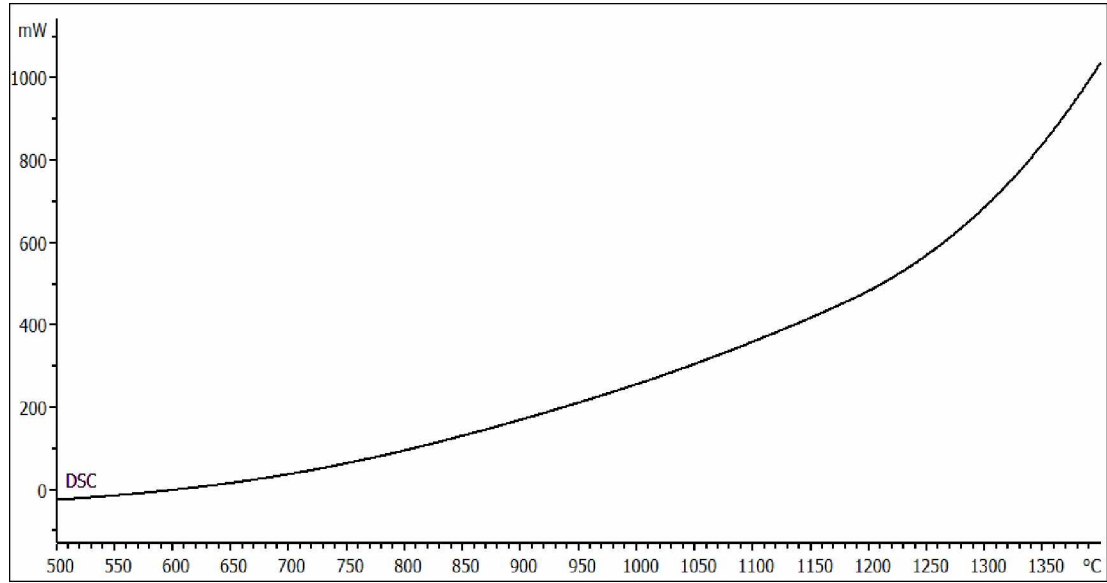
Şekil 4.27. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1100 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

Şekil 4.27'de 1100 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi verilmiştir. Alüminanın α - fazına geçişi tamamlandığından dolayı herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 4.28. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1300 °C'de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri

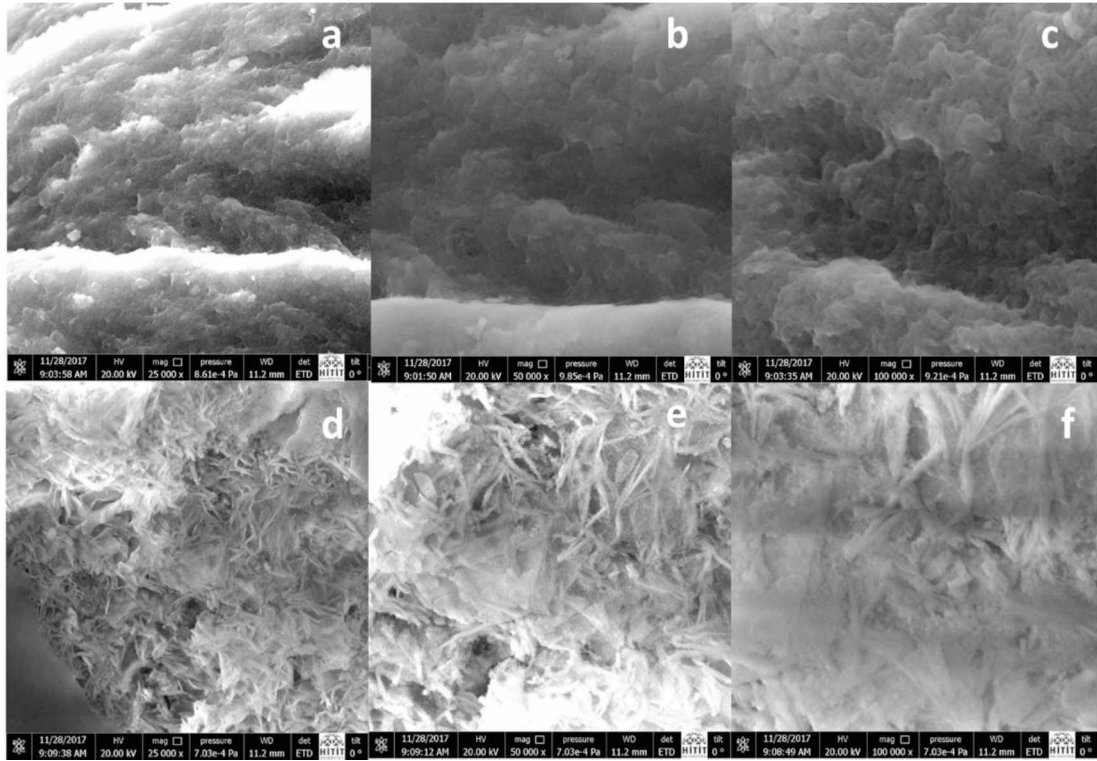
Şekil 4.28’de 1300 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.29. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1300 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi

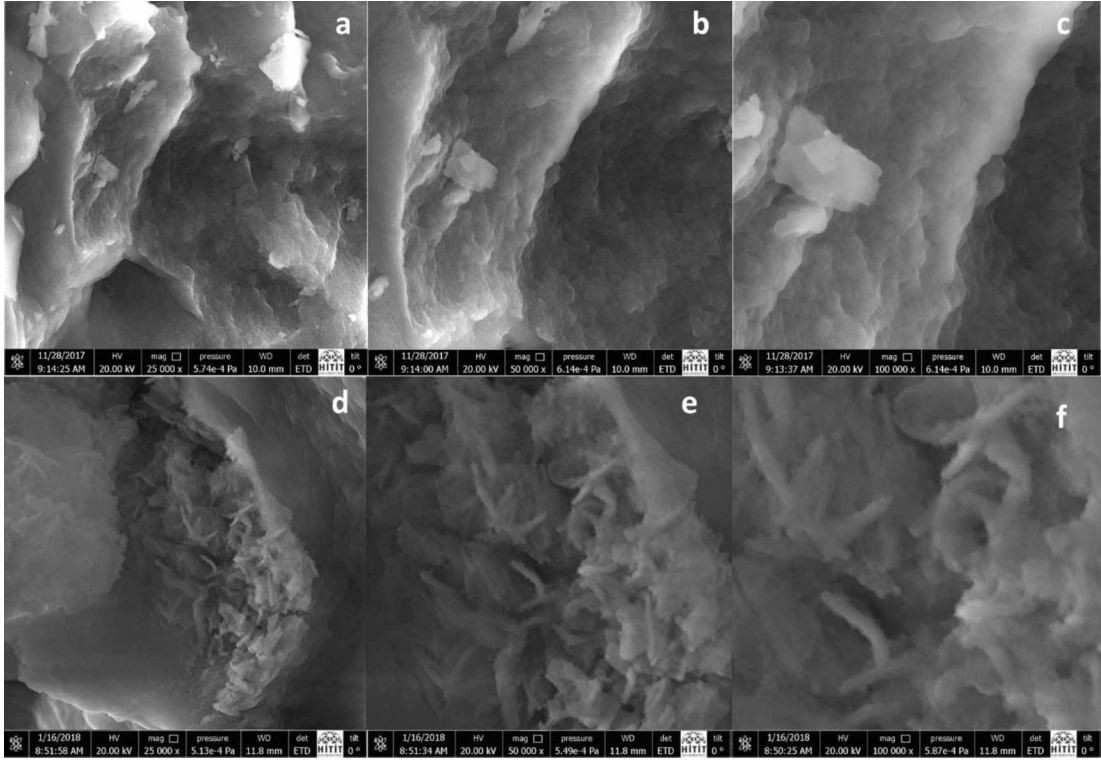
Şekil 4.29’da 1300 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi verilmiştir. Alüminanın α - fazına geçişi tamamlandığından dolayı herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir.

4.3.4. Kalsinasyon sıcaklığının morfolojik özelliklere etkisi



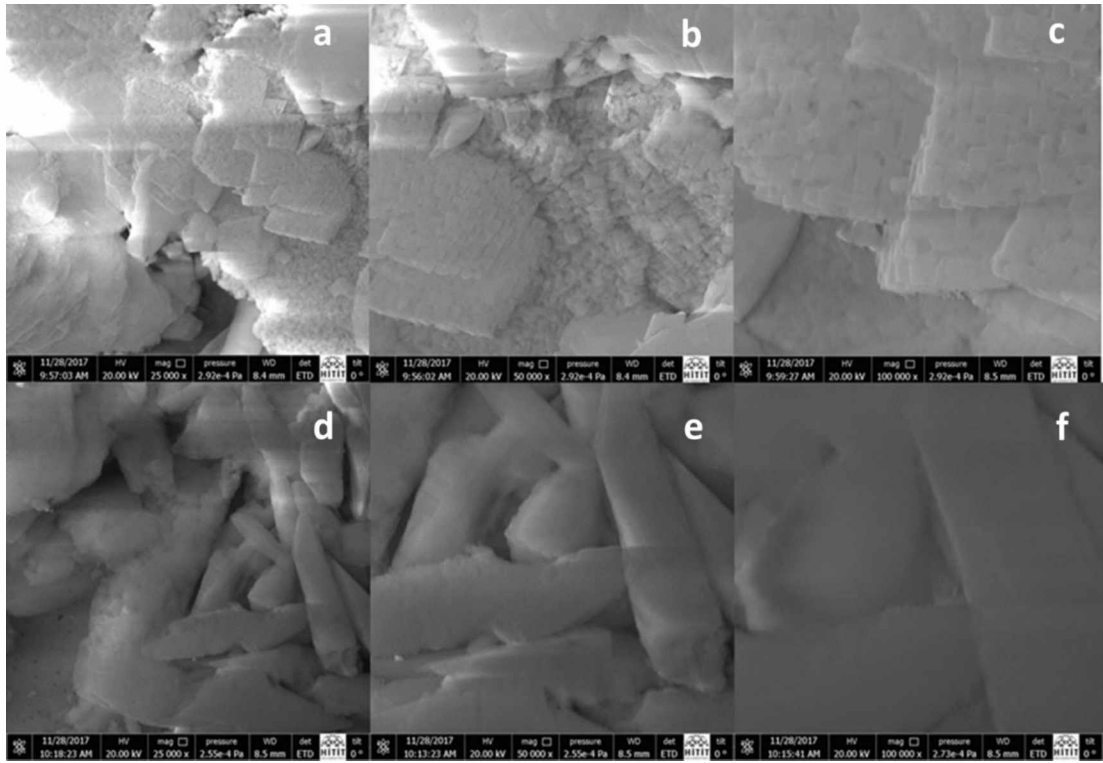
Resim 4.1. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 600°C'de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (η -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)

Resim 4.1'de verilen 600 °C'de kalsine edilen alümina kriyojelin SEM görüntülerinde iki farklı yapı görülmektedir. a, b, ve c de görülen yapı bayeritten kaynaklanan η -alüminaya; d, e ve f'de görülen yapı böhmitten kaynaklanan γ -alüminaya aittir (Shen ve ark., 2007).



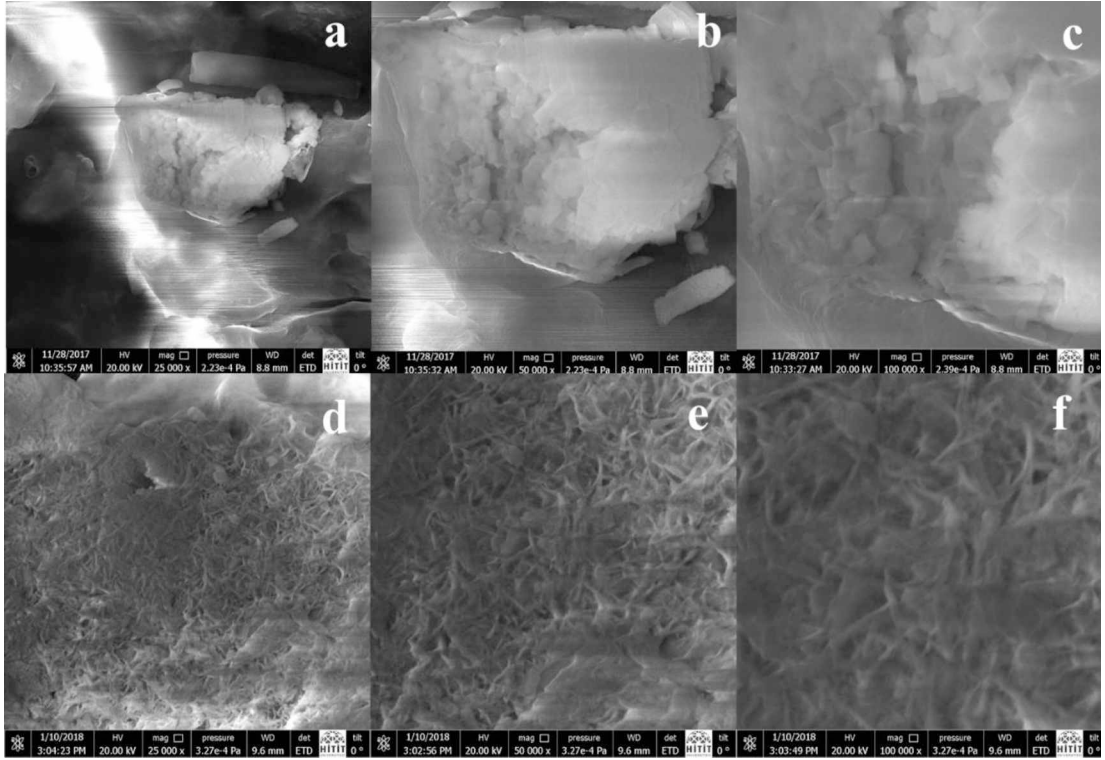
Resim 4.2. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 700°C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (η -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)

700 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesindeki η -alümina fazına ait yapı Resim 4.2. a, b ve c’de; γ -alümina fazına ait yapı ise d, e ve f’de görülmektedir.



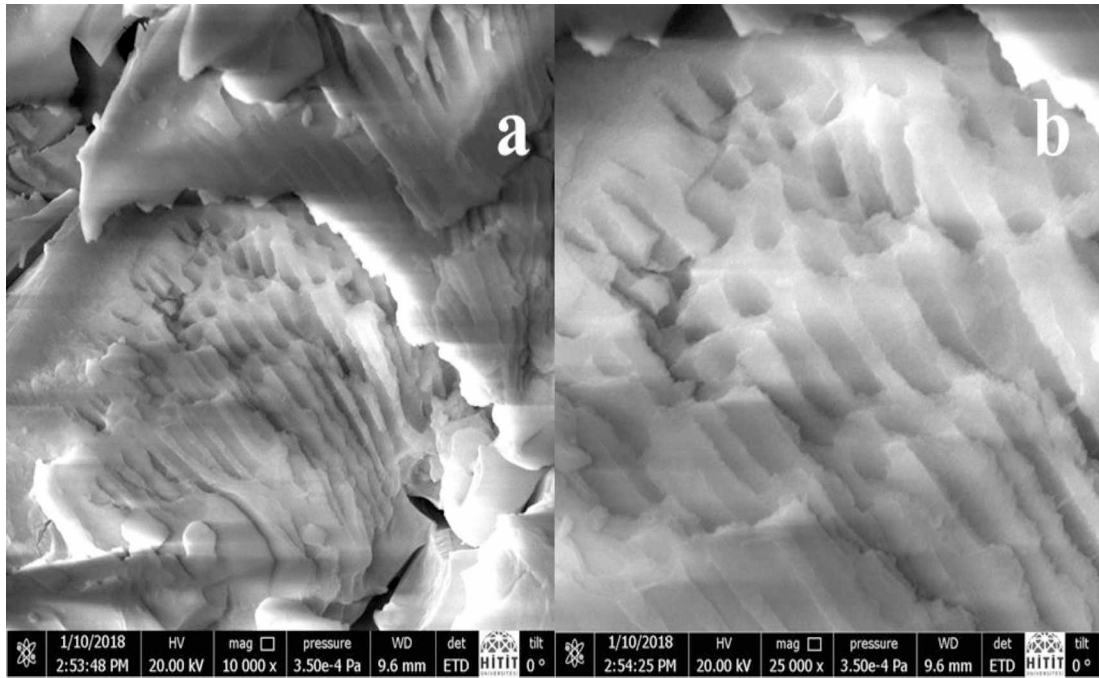
Resim 4.3. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 800°C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (θ -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (δ -alümina fazı)

Resim 4.3’de 800 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bayerit formundan kaynaklanan η -alüminanın karnabahar yapısının daha köşeli bir yapıya dönüştüğü ve bu yapının da θ -alümina fazı olduğu düşünülmektedir (Resim 4.3. a, b ve c) (Wilson ve Stacey, 1981; Schaper ve Van Reijen, 1984). Resim 4.3. d, e ve f’de görülen kalın çubuk yapı ise böhmitten kaynaklanan δ -alüminaya aittir (Santos ve ark., 2000).



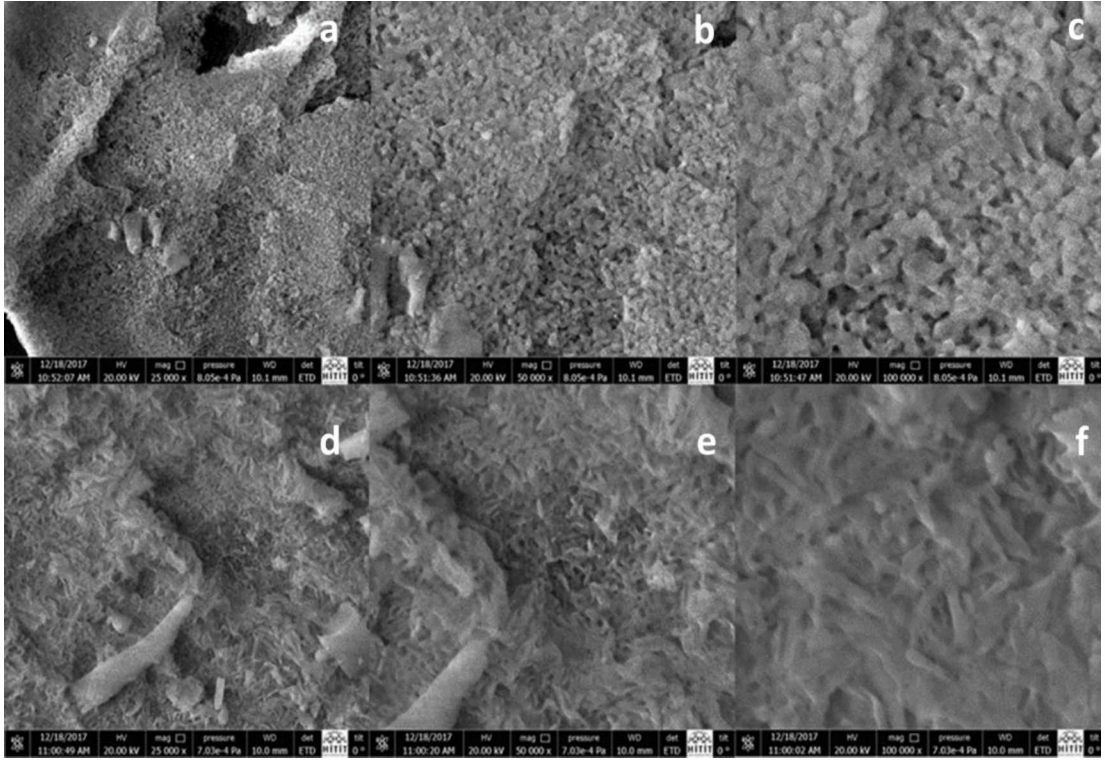
Resim 4.4. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900°C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (Θ -alümina fazı) d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)

Resim 4.4’de 900 °C’de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Resim 4.4. a, b ve c ’de Θ -alümina fazı (Wilson ve Stacey, 1981; Schaper ve Van Reijen, 1984), Resim 4.4. d, e ve f’de γ -alümina fazı olduğu tespit edilmiştir (Shen ve ark., 2007).



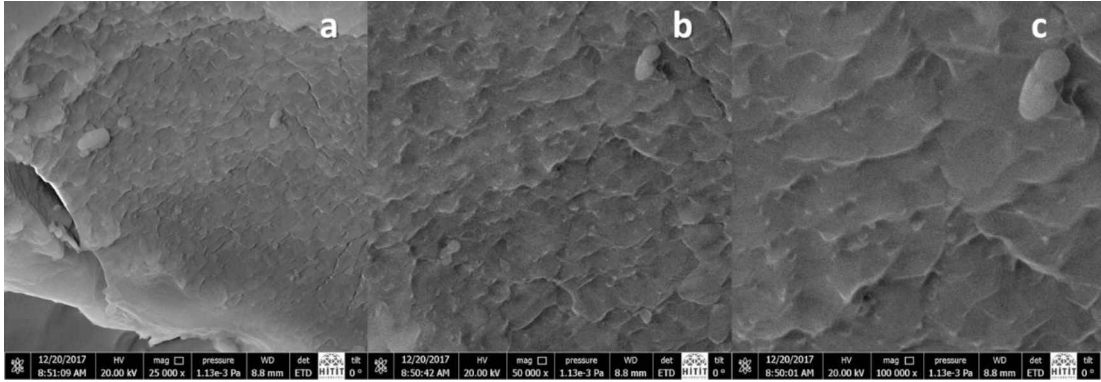
Resim 4.5. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 900°C'de kalsinasyon sonucu elde edilen nanotüp alüminaya ait a) 10000x, b) 25000x SEM görüntüsü

Diniz ve ark.(2007) ve Masuda ve ark. (2015), yaptıkları çalışmalarda alümina nanotüp sentezlemişler ve XRD analizleri sonucunda tüp yapısının γ fazında pikler verdiğini belirlemişlerdir. Bu sebeple 450-600 °C arasında görülmesi beklenen γ fazının, daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerinin XRD desenlerinde görülmesinin alüminanın nanotüp yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Resim 4.5).



Resim 4.6. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1100 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (α -alümina fazı), d) 25000x, e) 50000x, f) 100000x (γ -alümina fazı)

Resim 4.6. a, b ve c’de α -alüminaya d, e ve f’de ise γ -alüminaya ait yapılar SEM analizi ile tespit edilmiştir (Santos ve ark., 2000). 1100 °C’de XRD desenlerinde yalnızca α -alümina fazı tespit edilmesine rağmen, SEM görüntülerinde γ -alümina fazının da olduğu belirlenmiştir. 1100 °C’de γ -alümina fazının miktarının az olduğu ve α -alümina fazı tarafından baskılandığı düşünülmektedir.



Resim 4.7. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulan ve 1300 °C’de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri a) 25000x, b) 50000x, c) 100000x (α -alümina fazı)

Resim 4.7’de alümina kriyojel numunesinin 1300 °C’de kalsine edilmesiyle elde edilen α -alüminaya ait SEM görüntüsü verilmiştir (Kindl ve ark., 1991; Lamouri ve ark., 2017).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada alümina arojelin farklı kurutma koşullarında ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında fizikokimyasal özellikleri incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Alümina arojellerin hem yaşlandırma hem de kurutma sürelerinin artması ile,

- Arojelin özgül yüzey alanının artmasına sebep olduğu ancak özgül yüzey alanının artmasında yaşlandırma süresindeki artışın daha etkili olduğu,
- Arojel yapısında oluşan bayerit ve böhmit formlarının miktarının farklılık gösterdiği,
- Arojelin ısıl davranışının yaşlandırma ve kurutma süresi en kısa olan GS₇₋₂ numunesi hariç diğer tüm numunelerde benzer olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda; süperkritik koşullarda kurutma işlemi esnasında yaşanan güçlükler ve süperkritik ekstraksiyon cihazına erişim noktasında yaşanan sıkıntılar nedeniyle yaşlandırma ve kurutma süresinin etkisi sınırlı sayıda numune ile araştırılmaya çalışılmıştır. Şartların iyileştirilmesi ve cihaza erişim imkanlarının artırılması halinde kurutma ve yaşlandırma işlemleri birkaç farklı sürede tekrarlanarak, yaşlandırma ve kurutma süresi için optimum koşullar belirlenebilir.

Alümina alkojellerin farklı koşullarda kurutulması ile,

- En yüksek özgül yüzey alanının ön işlem yapılmadan gerçekleştirilen dondurarak kurutma sonucu elde edildiği,
- Arojel yapısında oluşan bayerit ve böhmit formlarının miktarının farklılık gösterdiği,
- Isıl davranışının atmosfer basıncında kurutulan ambijel ve su içerisinde bir anlamda çözücü değiştirmek suretiyle dondurularak kurutulan kriyojelde benzer olduğu bununla birlikte ön işlem yapılmadan dondurularak kurutulan kriyojel ile de süperkritik şartlarda kurutulan arojelin benzer olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak farklı kurutma yöntemleri kullanılarak, farklı yapıda jellerin hazırlanabileceği anlaşılmıştır. Jellerdeki bu yapısal farklılıkların daha iyi anlaşılabilmesi için sadece özgül yüzey alanı değerleri değil gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımının da belirlenmesi faydalı olacaktır.

Alümina kriyojellerin kalsinasyon sıcaklığının artması ile,

- Kriyojelin özgül yüzey alanının ciddi ölçüde düştüğü, daha sonrasında sıcaklığın artmasıyla birlikte faz geçişlerine bağlı olarak değişim gösterdiği,
- Alüminanın bayerit formunda $\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ve böhmite formunda ise $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ faz dönüşümlerinin gerçekleştiği,
- Ön görülmemesine rağmen 900 °C'de γ fazına ait pikler veren nanotüp yapıda alüminanın da sentezlendiği,
- 600-1100 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen faz geçişleri nedeniyle ısıl davranışlarda da değişim olduğu ancak 1100 ve 1300 °C'de herhangi bir faz geçişinin olmaması nedeniyle ısıl davranışta da herhangi bir değişim olmadığı,
- Faz yapılarının ve morfolojik özelliklerinin değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Sol-jel prosesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve onların kontrolü gerek jel üretiminde gerekse üretilen jelin kalsine edilerek alümina formuna dönüştürülmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan çalışmada ön görülmemesine rağmen nanotüp alümina sentezlenmiş olması, çoğu zaman aynı anda gerçekleşen bu reaksiyonların hızlarının kontrolünün önemli olduğunu bir kez daha göstermiştir.

Alümina kriyojelin 1100 °C'ye kadar kalsine edilmesi ile alüminanın tüm geçiş fazlarının net olarak gözlemlenebileceği ve 1100 °C'den sonra ise kararlı faz olan α -Al₂O₃'in elde edilebileceği anlaşılmıştır. Deneysel sonuçlar alüminanın geçiş fazları olan χ -Al₂O₃, η -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ ve θ -Al₂O₃ fazlarının daha gözenekli bir yapıda olduğunu, sıcaklığın artmasıyla birlikte kararlı yapı olan α -Al₂O₃ fazına dönüşme eğiliminde olduklarını ve kararlı α -Al₂O₃ fazının ise daha az gözenekli ve inert bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sentezlenen α -Al₂O₃, refrakter malzeme, aşındırıcı malzeme ve renk pigmenti olarak kullanım alanı

bulmakla birlikte, gözenekli bir yapıya sahip olan geçiş fazları ise adsorbent, kurutucu, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılabilir.

Yapılan çalışma kapsamında, sol-jel prosesinde yaşlandırma ve kurutma süresi ile kurutma yönteminin jel yapısına etkisi belirlenmiş olup elde edilen jelin kalsine edilerek alümina formuna dönüştürülmesinde kalsinasyon sıcaklığının son ürünün yapısal ve fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılarak, literatüre katkı sağlanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatürdeki yeri, önceki çalışmalar ve sonuçları ile kıyaslanarak, Ek 3’de detaylı olarak verilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aegerter, M.A., Prassas, M., 2012. *Aerogels Handbook*. Springer Science+Business Media, London, 965 p.
- Al'myasheva, O. V., Korytkova, E.N., Maslov, A. V., Gusarov, V. V., 2005. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. *Inorganic Materials*, 41(5), 460–467.
- Alanbey, S., 2009. ZrO₂ /Al₂O₃ Nano-kompozit tozların tartarik asit jel yöntemi ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Anonim, 2017. Boksit, [http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/boksit-\(30.11.2017\)](http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/boksit-(30.11.2017)) [WWW Document].
- Aravind, P.R., Soraru, G.D., 2011. Porous silicon oxycarbide glasses from hybrid ambigels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2–3), 511–517.
- Auerkari, P., 1996. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics, Technical Research Centre of Finland, Finland.
- Babkić, B., Djokić, D., Krstajić, N., 2005. Characterization of carbon cryogels synthesized by sol-gel polycondensation. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70(1), 21–31.
- Bai, P., Xing, W., Zhang, Z., Yan, Z., 2005. Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation-anion double hydrolysis method. *Materials Letters*, 59, 3128–3131.
- Bakar, B., 2009. Alümina Katkılı β Silisyum Karbürün Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barron, A.R., 2014. The interaction of carboxylic acids with aluminium oxides: journeying from a basic understanding of alumina nanoparticles to water treatment for industrial and humanitarian applications. *Dalton Transactions*, 43(22), 8127.
- Barzegar-Bafrooei, H., Ebadzadeh, T., 2011. Synthesis of nanocomposite powders of γ -alumina-carbon nanotube by sol-gel method. *Advanced Powder Technology*, 22, 366–369.
- Bassan, P., 2011. Light scattering during infrared spectroscopic measurements of biomedical samples. Doktora Tezi, University of Manchester Faculty of Engineering and Physical Sciences, Manchester.

- Belskaya, O.B., Danilova, I.G., Kazakov, M.O., Mironenko, R.M., Alexander V. Lavrenov1 and Vladimir A. Likholobov1, 2, 2012. FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing The Surface Properties of Supported Pt(Pd) Catalysts, *Materials Science, Engineering and Technology*. InTech Published, Croatian, 510 p.
- Bono Jr., M.S., Anderson, A.M., Carroll, M.K., 2010. Alumina aerogels prepared via rapid supercritical extraction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53, 216–226.
- Bottiglieri, S., 2012. The effect of microstructure in aluminum oxide ceramics on acoustic loss mechanisms. *Doktora Tezi, The State University of New Jersey Materials Science and Engineering, New Jersey*.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., New York, 908 p.
- Cao, F., Ren, L., Li, X., 2015. Synthesis of high strength monolithic alumina aerogels at ambient pressure. *Royal Society of Chemistry*, 5, 18025–18028.
- Coşkun, S., 2007. ZrO₂ ve Al₂O₃ katkılı biyoseramik tozların üretimi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar*.
- Çerezci, T., 2008. Nikel Partikül Takviyeli Alumina Seramik Kompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya*.
- Davis, K., 2011. Material review: Alumina (Al₂O₃). *School of Doctoral Studies European Union Journal*, (2), 109–114.
- Deng, S., 2006. Sorbent technology. *Encyclopedia of Chemical Processing*, 2006, 2825–2845.
- Deshpande, R., Hua, D.-W., Smith, D.M., Brinker, C.J., 1992. Pore Structure Evolution in Silica Gel during Aging/Drying. III. Effects of Surface Tension. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144(1992), 32–44.
- Dey, S., 2006. Synthesis and Application of γ -Alumina Nanopowders. *Yüksek Lisans Tezi, National Institute of Technology Department of Chemistry, Rourkela*.
- Diniz, C.F., Balzuweit, K., Mohallem, N.D.S., 2007. Alumina nanotubes: Preparation and textural, structural and morphological characterization. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 293–300.
- 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. *Materials*, 6, 941–968.

- Du, X., Su, X., Wang, Y., Li, J., 2009. Thermal decomposition of grinding activated bayerite. *Materials Research Bulletin*, 44, 660–665.
- Durães, L., Ochoa, M., Rocha, N., Patrício, R., Duarte, N., Redondo, V., Portugal, A., 2012. Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 1–7.
- Estella, J., Echeverría, J.C., Laguna, M., Garrido, J.J., 2007. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102, 274–282.
- Farahmandjou, M., Golabiyani, N., 2016. Synthesis and characterization of alumina (Al₂O₃) nanoparticles prepared by simple sol-gel method. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater*, 5(1), 73–77.
- Fricke, J., Tillotson, T.M., 1997. Aerogels: production, characterization, and applications. *Thin Solid Films*, 297, 212–223.
- Fujiwara, S., Tamura, Y., Maki, H., Azuma, N., Takeuchi, Y., 2007. Development of new high-purity alumina, Sumitomo Chemical Co., Ltd. Basic Chemicals Research Laboratory, Niihama.
- Gan, L., Xu, Z., Feng, Y., Chen, L., 2005. Synthesis of alumina aerogels by ambient drying method and control of their structures. *Journal of Porous Materials*, 12, 317–321.
- Ganesan, K., Dennstedt, A., Barowski, A., Ratke, L., 2016. Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. *Materials and Design*, 92, 345–355.
- García-González, C.A., Camino-Rey, M.C., Alnaief, M., Zetzl, C., Smirnova, I., 2012. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 66, 297–306.
- Ghanizadeh, S., 2013. Synthesis and Processing of Nanostructured Alumina Ceramics. *Doktora Tezi*, Loughborough University Institutional Repository, Loughborough.
- Goksu, E.I., Hoopes, M.I., Nellis, B.A., Xing, C., Faller, R., Frank, C.W., Risbud, S.H., Satcher, J.H., Longo, M.L., 2010. Silica xerogel/aerogel-supported lipid bilayers: Consequences of surface corrugation. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1798, 719–729.
- Gondal, M.A., Fasasi, T.A., Mekki, A., Saleh, T.A., Ilyas, A.M., Qahtan, T.F., Chang, X., 2016. Phase transformation and structural characterization studies of aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticles synthesized using an elegant pulsed laser ablation in liquids technique. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 8,

1–8.

- Graciano Bay, de S., De Souza, L. V., Hotza, D., Rambo, C.R., 2017. Amorphous SiO₂ aerogels as hosts for simulated PWR multicomponent nuclear waste. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 461, 67–71.
- He, F., Sui, C., He, X., Li, M., 2015. Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method. *Materials Letters*, 152, 9–12.
- Henry, M., Pierre, J.J., Jacques, L., 1992. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. Springer-Vedag Berlin Heidelberg, German, 153-206 p.
- Hernandez, C., Pierre, A.C., 2001. Evolution of the texture and structure of SiO₂-Al₂O₃ xerogels and aerogels as a function of the Si to Al molar ratio. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20, 227–243.
- Huang, F., Zheng, Y., Cai, G., Zheng, Y., Xiao, Y., Wei, K., 2010. A new synthetic procedure for ordered mesoporous γ -alumina with a large surface area. *Scripta Materialia*, 63, 339–342.
- Hwang, S.W., Kim, T.Y., Hyun, S.H., 2010. Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1–3), 295–302.
- Iswar, S., Malfait, W.J., Balog, S., Winnefeld, F., Lattuada, M., Koebel, M.M., 2017. Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 293–302.
- Janosovits, U., Ziegler, G., Scharf, U., Wokaun, A., 1997. Structural characterization of intermediate species during synthesis of Al₂O₃-aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210, 1–13.
- Kalinin, S. V., Kheifets, L.I., Mamchik, A.I., Knot'ko, A.G., Vertegel, A.A., 1999. Influence of the drying technique on the structure of silica gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15, 31–35.
- Kaur, N., Khanna, A., Chen, B., González, F., 2016. Structural transitions in alumina nanoparticles by heat treatment. *AIP Conference Proceedings*, 1731(May), 14–17.
- Keysar, S., Shter, G.E., De Hazan, Y., Cohen, Y., Grader, G.S., 1997. Heat treatment of alumina aerogels. *Chemistry of Materials*, 9, 2464–2467.
- Khazaei, A., Nazari, S., Karimi, G., Ghaderi, E., 2016. Synthesis and characterization of γ -alumina porous nanoparticles from sodium aluminate liquor with two different surfactants. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(4), 207–214.

- Kim, S.W., Iwamoto, S., Inoue, M., 2010. Surface and pore structure of alumina derived from xerogel/aerogel. *Journal of Porous Materials*, 17, 377–385.
- Kim, Y., Kim, C., Kim, P., Yi, J., 2005. Effect of preparation conditions on the phase transformation of mesoporous alumina. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 550–556.
- Kindl, B., Carlsson, D.J., Deslandes, Y., M, J., H, A., 1991. Preparation of alumina ceramics: The use of boehmite sols as dispersing agents. *Ceramics International*, 17, 347–350.
- Kistler, S.S., 1931. Coherent expanded aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1), 52–64.
- Kumar, A., 2013. Synthesis and sintering of alumina precursor powder prepared in hydroxyhydrogel form 1–28.
- Kumar, R., Prabhakar, V., Saini, J., 2013. Alumina. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 3(5), 1679–1685.
- Kureti, S., Weisweiler, W., 2002. A new route for the synthesis of high surface area γ -aluminium oxide xerogel. *Materials Letters*, 225, 251–259.
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., Trekat, J.F., 2017. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2), 47–54.
- Lee, G.W., 2013. Phase transition characteristics of flame-synthesized gamma- Al_2O_3 nanoparticles with heat treatment. *Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater.*, 7(9), 699–702.
- Levin, I., Brandon, D., 1998. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 1995–2012.
- Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., Doeuff, S., 1989. The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics*, 32–33, 633–638.
- Lukić, S., Stijepović, I., Ognjanović, S., Srdić, V. V., 2015. Chemical vapour synthesis and characterisation of Al_2O_3 nanopowders. *Ceramics International*, 41, 3653–3658.
- M.Sakar, A., 2000. Preparation and Characterization of Alumina Powders and Suspensions. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Ma, M.G., Zhu, Y.J., Xu, Z.L., 2007. A new route to synthesis of γ -alumina nanorods. *Materials Letters*, 61, 1812–1815.

- Maccauro, G., Rossi, P., Raffaelli, L., Francesco, P., 2011. Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices. İçinde: Pignatello, R. (Ed.), Biomaterials Applications for Nanomedicine. Italy, ss. 300–309.
- 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.
- Mardkhe, M.K., 2014. Facile Synthesis and Characterization of a Thermally Stable Silica-Doped Alumina with Tunable Surface Area, Porosity, and Acidity. Doktora Tezi, Brigham Young University Department of Chemistry and Biochemistry, Utah.
- Masuda, T., Asoh, H., Haraguchi, S., Ono, S., 2015. Fabrication and characterization of single phase α -alumina membranes with tunable pore diameters. *Materials*, 8, 1350–1368.
- Matori, K.A., Wah, L.C., Hashim, M., Ismail, I., Mohd Zaid, M.H., 2012. Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 16812–16821.
- Milea, C. a., Bogatu, C., 2011. The influence of parameters in silica sol-gel process. *Bulletin of Transilvania University of Brasov: Engineering Sciences*, 4(1), 59–66.
- Musil, J., Blažek, J., Zeman, P., Prokšová, Š., Šašek, M., Čerstvý, R., 2010. Thermal stability of alumina thin films containing γ -Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 257, 1058–1062.
- Nadargi, D.Y., Latthe, S.S., Rao, A.V., 2009. Effect of post-treatment (gel aging) on the properties of methyltrimethoxysilane based silica aerogels prepared by two-step sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49, 53–59.
- Narottam, B.P., Boccaccini, A.R., 2012. *Ceramics and Composites Processing Methods*. A JOHN WILEY & SONS, INC., New Jersey, 583 p.
- Niederberger, M., Pinna, N., 2009. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. İçinde: Niederberger, M., Pinna, N. (Ed.), *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formation, Assembly and Application*. Springer, New York, ss. 7–18.
- Niesz, K., Yang, P., Somorjai, G.A., 2005. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *The Royal Society of Chemistry*, 1986–1987.
- Noordin, M.R., Liew, K.Y., 2010. Synthesis of Alumina Nanofibers and Composites. İçinde: Kumar, A. (Ed.), *RFID Technology, Security Vulnerabilities, and Countermeasures*. InTech Published, Croatian, ss. 405–418.

- Omranpour, H., Dourbash, A., Motahari, S., 2014. Mechanical properties improvement of silica aerogel through aging: Role of solvent type, time and temperature. *AIP Conference Proceedings*, 1593(1), 298–303.
- Oréface, R.L., Vasconcelos, W.L., 1997. Sol-gel transition and structural evolution on multicomponent gels derived from the alumina-silica system. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 9, 239–249.
- Osaki, T., Yamada, K., Watari, K., Tajiri, K., 2015. Superior thermal stability and oxygen storage capacity of ceria nanoparticles dispersed on alumina cryogel. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114, 561–570.
- Osaki, T., Yamada, K., Watari, K., Tajiri, K., Shima, S., Miki, T., Tai, Y., 2012. Alumina cryogels with superior thermal stability for catalyst supports. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 268–274.
- Öztürk, M., 2007. SiC İlaveli Alümina Seramik Kompozitler Yüksek. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Padilla, I., López-Andrés, S., López-Delgado, A., 2016. Effects of different raw materials in the synthesis of boehmite and γ - and α -alumina. *Journal of Chemistry*, 20016.
- Padmaja, P., Pillai, P.K., Warriar, K.G.K., Padmanabhan, M., 2004. Adsorption isotherm and pore characteristics of nano alumina derived from sol-gel boehmite. *Journal of Porous Materials*, 11, 147–155.
- Pajonk, G.M., Repellin-Lacroix, M., Abouarnadasse, S., Chaouki, J., Klavana, D., 1990. From sol-gel to aerogels and cryogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121, 66–67.
- Parida, K.M., Pradhan, A.C., Das, J., Sahu, N., 2009. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 244–248.
- Pauling, L., 1930. The structure of the micas and related minerals - A review. *Materials Research Bulletin*, 16, 123–129.
- Peelen, J.G.J., 1977. Alumina: Sintering and Optical Properties. Technische Hogeschool Eindhoven, Eindhoven, 112 p.
- Pekala, R.W., 1989. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24, 3221–3227.
- Piriyawong, V., Thongpool, V., Asanithi, P., Limsuwan, P., 2012. Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–7.

- Poco, J.F., Satcher, J.H., Hrubesh, L.W., 2001. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1–3), 57–63.
- Rajaeiyan, A., Bagheri-Mohagheghi, M.M., 2013. Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α -Al₂O₃ nanoparticles. *Advances in Manufacturing*, 1, 176–182.
- Rodríguez, M., Sifontes, Á.B., Méndez, F.J., Díaz, Y., Cañizales, E., Brito, J.L., 2013. Template synthesis and characterization of mesoporous γ -Al₂O₃ hollow nanorods using *Stevia rebaudiana* leaf aqueous extract. *Ceramics International*, 39(4), 4499–4506.
- Rogojan, R., Andronescu, E., Ghițulică, C., Ștefan Vasile, B., 2011. Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73(2), 67–76.
- Rolison, D.R., Dunn, B., 2001. Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 963–980.
- Roque-Ruiz, J., Reyes-López, S., 2017. Synthesis of α -Al₂O₃ nanopowders at low temperature from aluminum formate by combustion process. *Journal of Material Sciences and Engineering*, 6(1), 1–8.
- Sachithanadam, M., Joshi, S.C., 2016. Aerogel Today. İçinde: Sachithanadam, M., Joshi, S.C. (Ed.), *Silica Aerogel Composites Novel Factorian Methods*. Springer Science+Business Media, Singapore, ss. 5–15.
- Sadabadi, H., Aftabtalab, A., Zafarian, S., Shaker, S., Ahmadipour, M., Venkateswara, K., 2013. High purity alpha alumina nanoparticle : Synthesis and characterization. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4(4), 1593–1596.
- Santos, P.S., Santos, H.S., Toledo, S.P., 2000. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research*, 3(4), 104–114.
- Sarawade, P.B., Kim, J.K., Hilonga, A., Kim, H.T., 2010. Influence of aging conditions on textural properties of water-glass-based silica aerogels prepared at ambient pressure. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(4), 1301–1309.
- Sathyaseelan, B., Baskaran, I., Sivakumar, K., 2013. Phase transition behavior of nanocrystalline Al₂O₃ powders. *Soft Nanoscience Letters*, 3, 69–74.
- Schaper, H., Van Reijen, L.L., 1984. A quantitative investigation of the phase transformation of gamma to alpha alumina with high temperature DTA. *Thermochimica Acta*, 77, 383–393.
- Schmidt, H., 1988. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal*

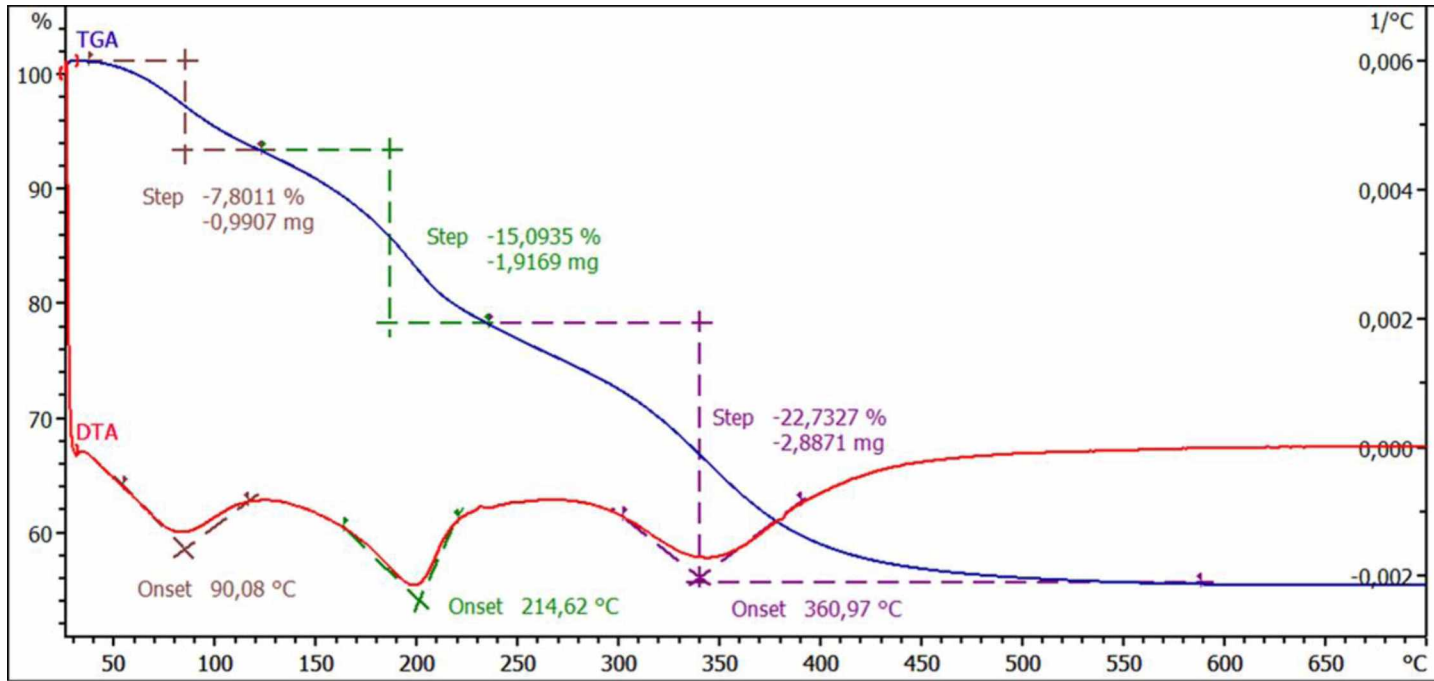
of Non-Crystalline Solids, 100, 51–64.

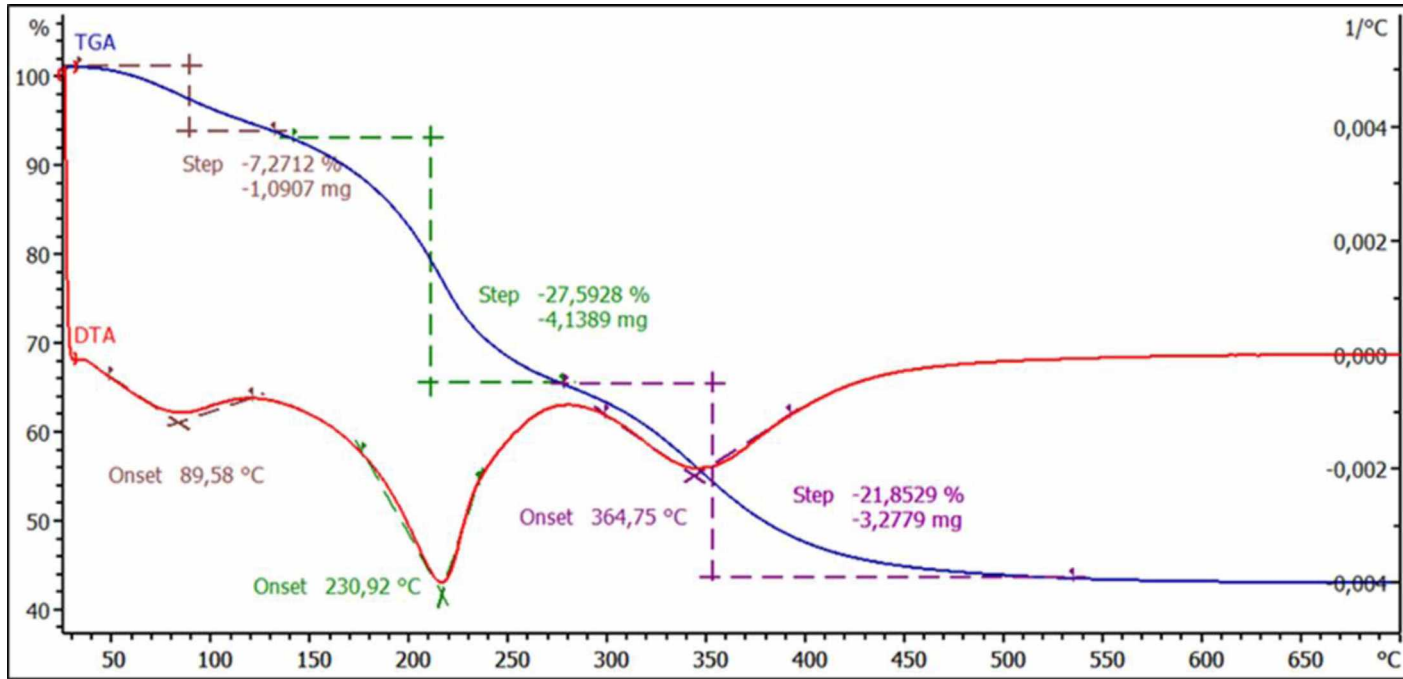
- Schneider, M., Baiker, A., 1995. Aerogels in catalysis. *Catalysis Reviews*, 37(4), 515–556.
- Schubert, U., 2015. Part One Sol – Gel Chemistry and Methods. İçinde: David, L., Marcos, Z. (Ed.), *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, ss. 1–28.
- Seo, J.G., Youn, M.H., Park, S., Song, I.K., 2008. Effect of calcination temperature of mesoporous alumina xerogel (AX) supports on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/AX catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7427–7434.
- Shen, S.C., Ng, W.K., Chen, Q., Zeng, X.T., Tan, R.B.H., 2007. Novel synthesis of lace-like nanoribbons of boehmite and γ -alumina by dry gel conversion method. *Materials Letters*, 61, 4280–4282.
- Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M., Takahashi, M., 2009. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. *Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology*, 9, 23–31.
- Shojaie-Bahaabad, M., Taheri-Nassaj, E., 2008. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method. *Materials Letters*, 62, 3364–3366.
- Siahpoosh, S.M., Salahi, E., Hessari, A.F., Mobahsherpour, I., 2017. Facile synthesis of γ -alumina nanoparticles via the sol-gel method in presence of various solvents 35(3), 441–456.
- Singh, R., 2012. *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite*. Yüksek Lisans Tezi, Thapar University School of Physics and Materials Science, Patiala.
- Sinkó, K., 2017. Absorbability of highly porous aluminum oxide ceramics 7(1–2), 37–43.
- Smitha, S., Shajesh, P., Aravind, P.R., Kumar, S.R., Pillai, P.K., Warriar, K.G.K., 2006. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 286–292.
- Smitha, S., Shajesh, P., Kumar, S.R., Krishna Pillai, P., Warriar, K.G.K., 2007. Effect of aging temperature on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. *Journal of Porous Materials*, 14, 1–6.
- Suh, D.J., Park, T., Sonn, J.H., Han, H., Lim, J.-C., 2000. Aging behavior of metal oxide aerogels. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17(1), 101–104.

- Suzuki, N., Yamauchi, Y., 2009. One-step synthesis of hierarchical porous γ -alumina with high surface area. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53(2), 428–433.
- Şeker, H., 2015. Al₂O₃-SiC Kompozitlerin Fiziksel Ve Elektromanyetik Ekranlama Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T., Suzuki, T., 2001. Freeze drying for preparation of aerogel-like carbon. *Drying Technology*, 19(2), 313–324.
- Taulbee-Combs, A.R., Bachus, M.J., Wiaderek, K.M., Steinecker, W.H., Sandlin, Z.D., Cox, J.A., Pacey, G.E., 2010. Nondestructive evaluation of sol-gels using terahertz time-domain reflectance spectroscopy to probe the effects of dendrimer incorporation and humidity on sol-gel aging. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 56, 134–140.
- Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Zhao, X.L., 2006. Novel synthesis of Al₂O₃ nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Journal of Materials Processing Technology*, 178, 270–273.
- Tokudome, Y., Nakanishi, K., Kanamori, K., Fujita, K., Akamatsu, H., Hanada, T., 2009. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, 506–513.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013. General Principles of. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 31, 456–476.
- Tzompantzi, F., Piña, Y., Mantilla, A., Aguilar-Martínez, O., Galindo-Hernández, F., Bokhimi, X., Barrera, A., 2014. Hydroxylated sol-gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light. *Catalysis Today*, 220–222, 49–55.
- Venkateswara Rao, A., Parvathy Rao, A., Kulkarni, M.M., 2004. Influence of gel aging and Na₂SiO₃/H₂O molar ratio on monolithicity and physical properties of water-glass-based aerogels dried at atmospheric pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 224–229.
- Wefers, K., Misra, C., 1987. Oxides and hydroxides of aluminum, Alcoa Technical Paper, Pennsylvania. America.
- Wiener, M., Reichenauer, G., Scherb, T., Fricke, J., 2004. Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 126–130.
- Wilson, S.J., Stacey, M.H., 1981. The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: Correlated electron microscope, adsorption, and porosimetry studies. *Journal of Colloid And Interface Science*, 82(2), 507–517.

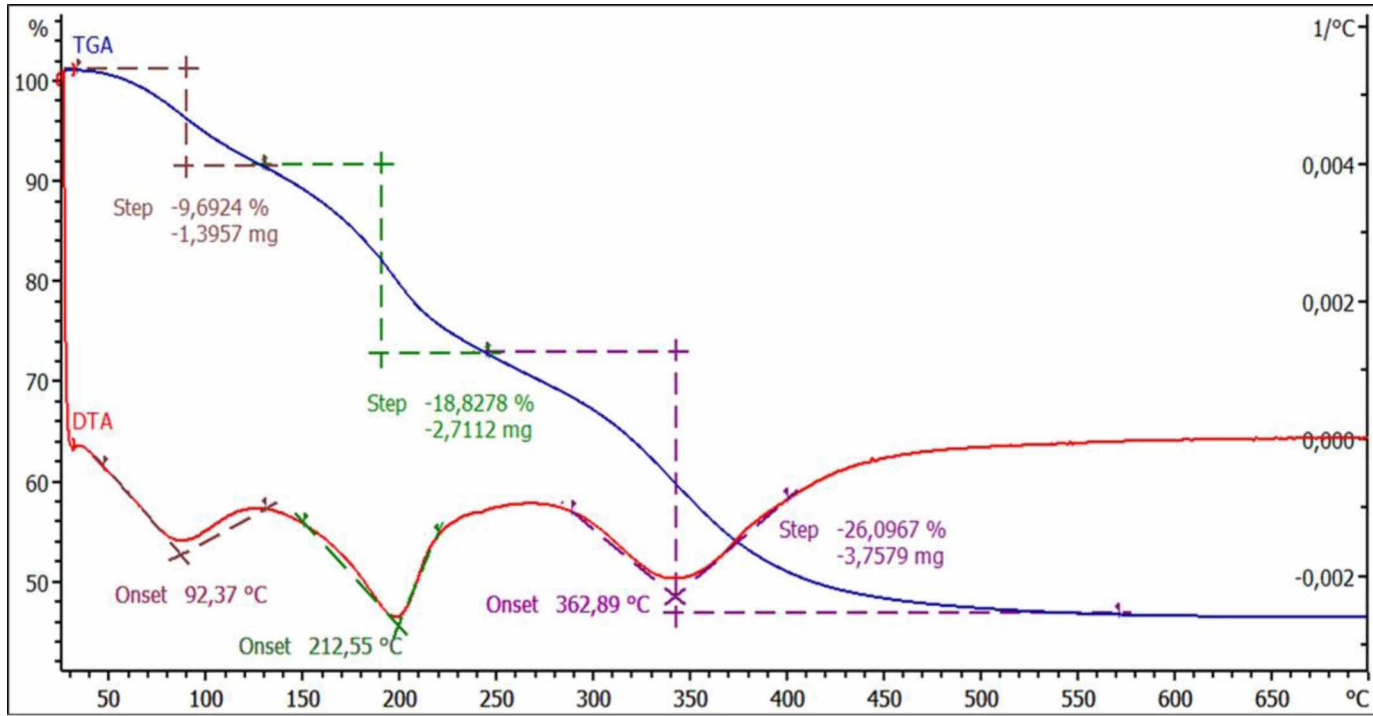
- Wu, D., Fu, R., 2008. Requirements of organic gels for a successful ambient pressure drying preparation of carbon aerogels. *Journal of Porous Materials*, 15, 29–34.
- Xie, Y., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Cheng, J., Liu, W., 2016. The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano-alumina particles. *Nanoscale Research Letters*, 11(259), 1–11.
- Yan, T., Guo, X., Zhang, X., Wang, Z., Shi, J., 2016. Low temperature synthesis of nano alpha-alumina powder by two-step hydrolysis. *Materials Research Bulletin*, 73, 21–28.
- Yang, W., Dou, X., Li, Y., Mohan, D., Pittman, C.U., Ok, Y.S., 2016. Performance and mass transfer of aqueous fluoride removal by a magnetic alumina aerogel. *RSC Advances*, 6(114), 112988–112999.
- Yoldas, B.E., 1975. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃. *Journal of Materials Science*, 10, 1856–1860.
- Yu, H., Liu, Y., Brock, S.L., 2009. Tuning the optical band gap of quantum dot assemblies by varying network density. *ACS Nano*, 3(7), 2000–2006.
- Zhu, J., Xie, J., Lü, X., Jiang, D., 2009. Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 342(1–3), 97–101.
- Zu, G., Shen, J., Wei, X., Ni, X., Zhang, Z., Wang, J., Liu, G., 2011. Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 2903–2906.
- Zu, G., Shen, J., Zou, L., Wang, W., Lian, Y., Zhang, Z., Du, A., 2013. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels. *Chemistry of Materials*, 25, 4757–4764.

EKLER

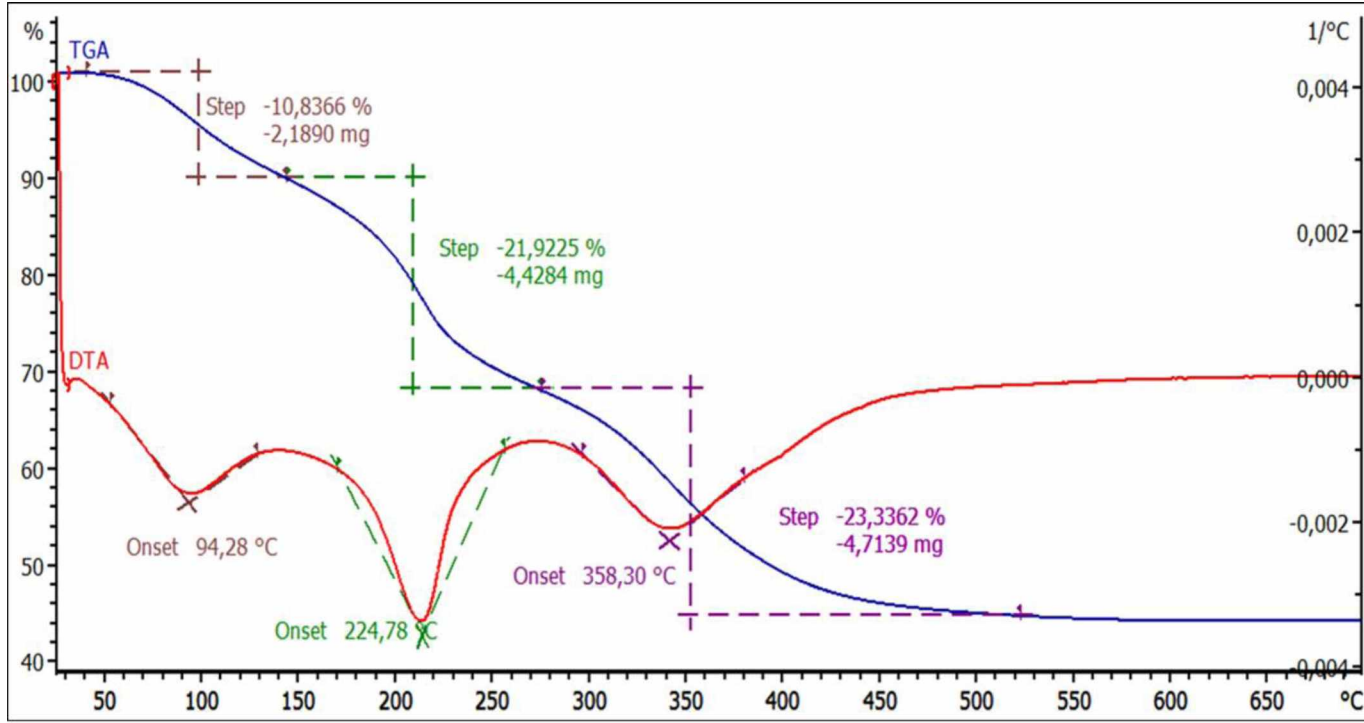
Şekil E 1.1. GS₇₋₄ alümina aerojel numunesine ait TGA-DTA eğrisi



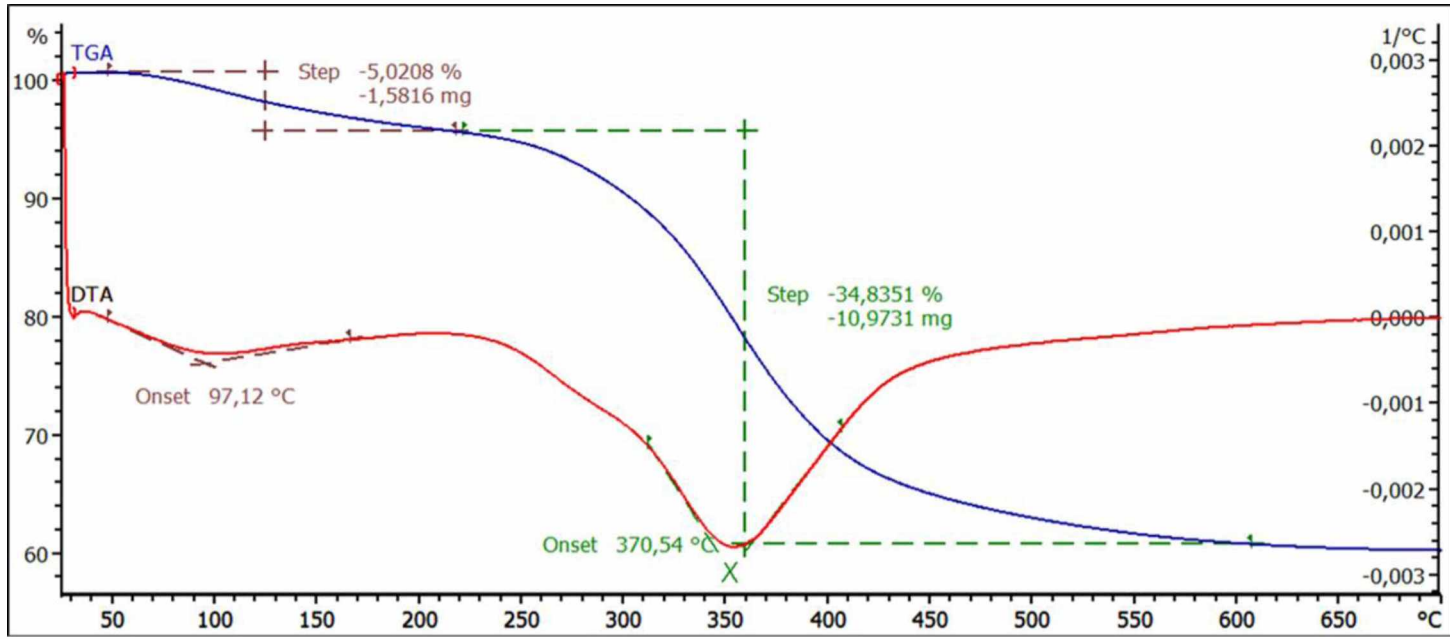
Şekil E 1.2. GS₃₀₋₂ alümina aerjel numunesine ait TGA-DTA eğrisi



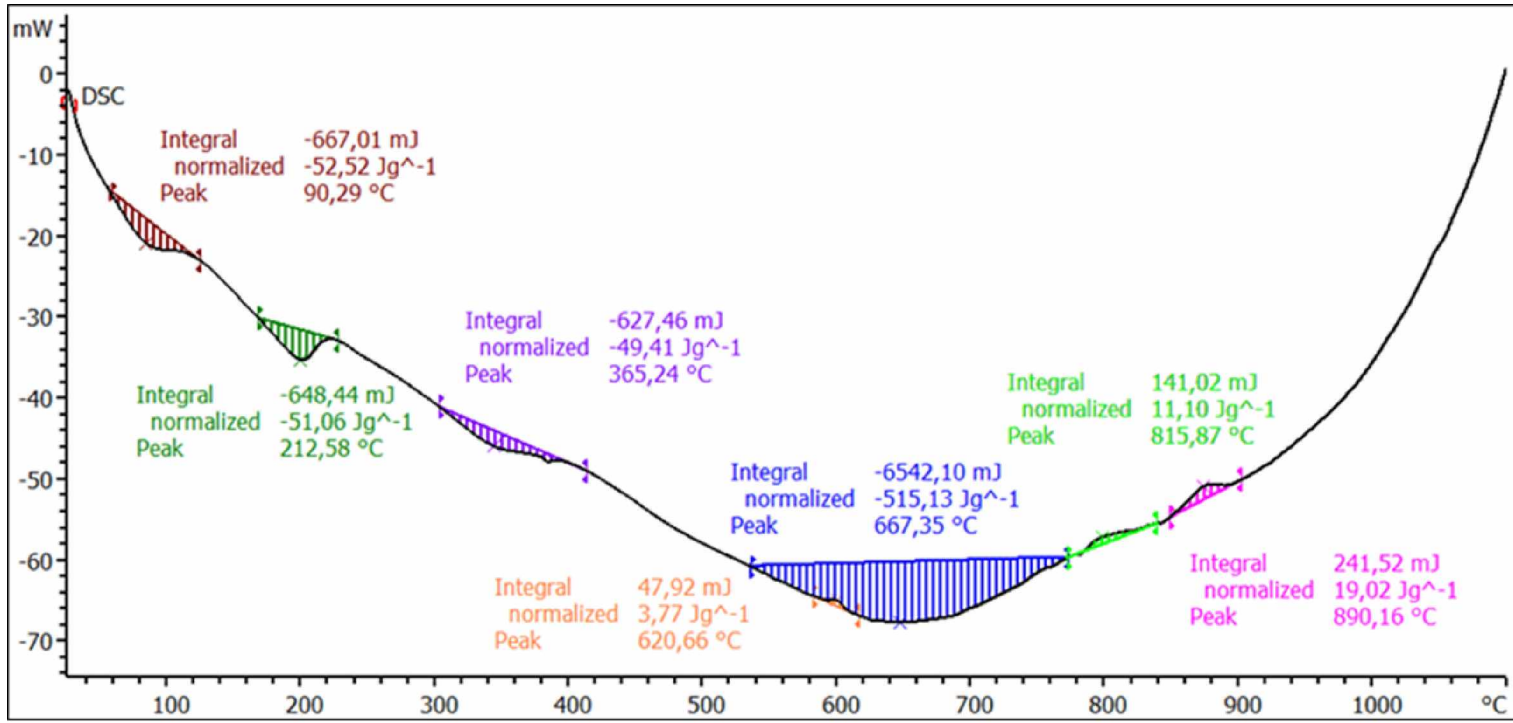
Şekil E 1.3. GS_{30.4} alümina aerjel numunesine ait TGA-DTA eğrisi

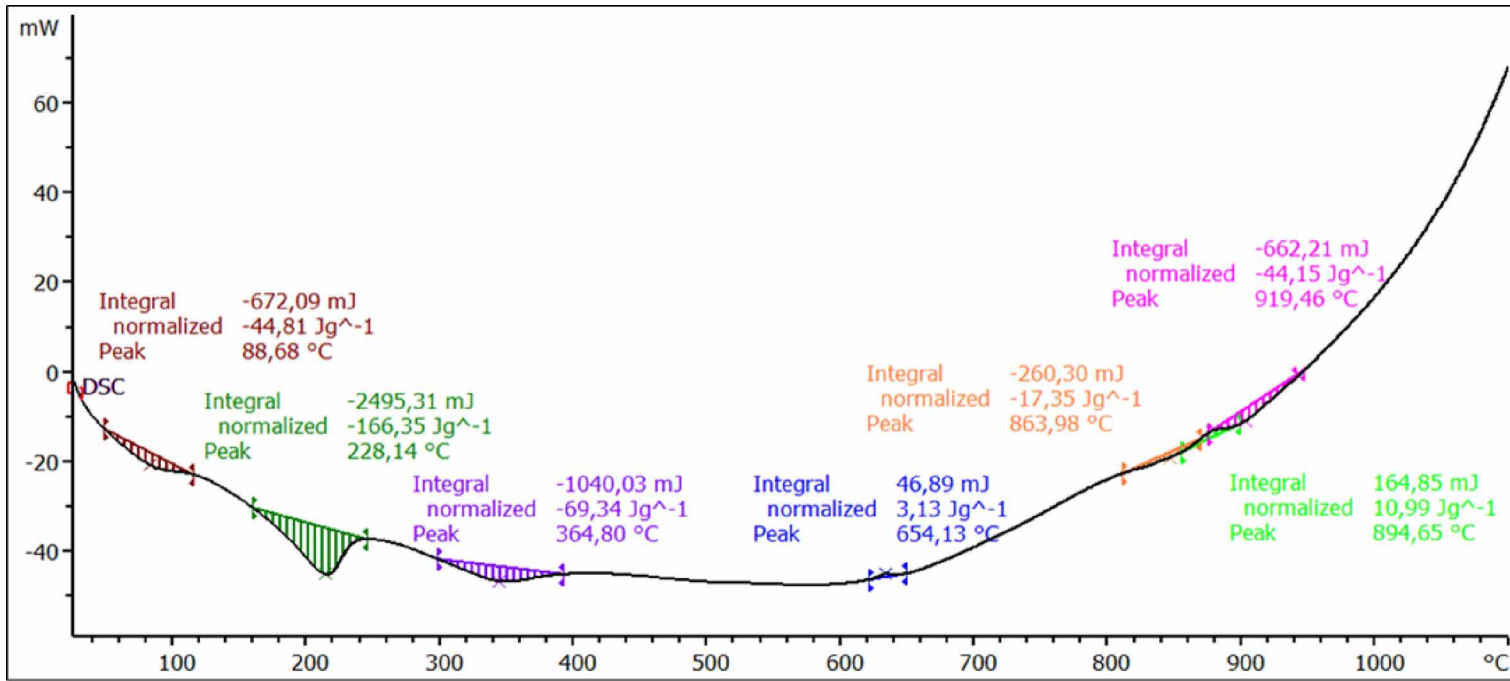


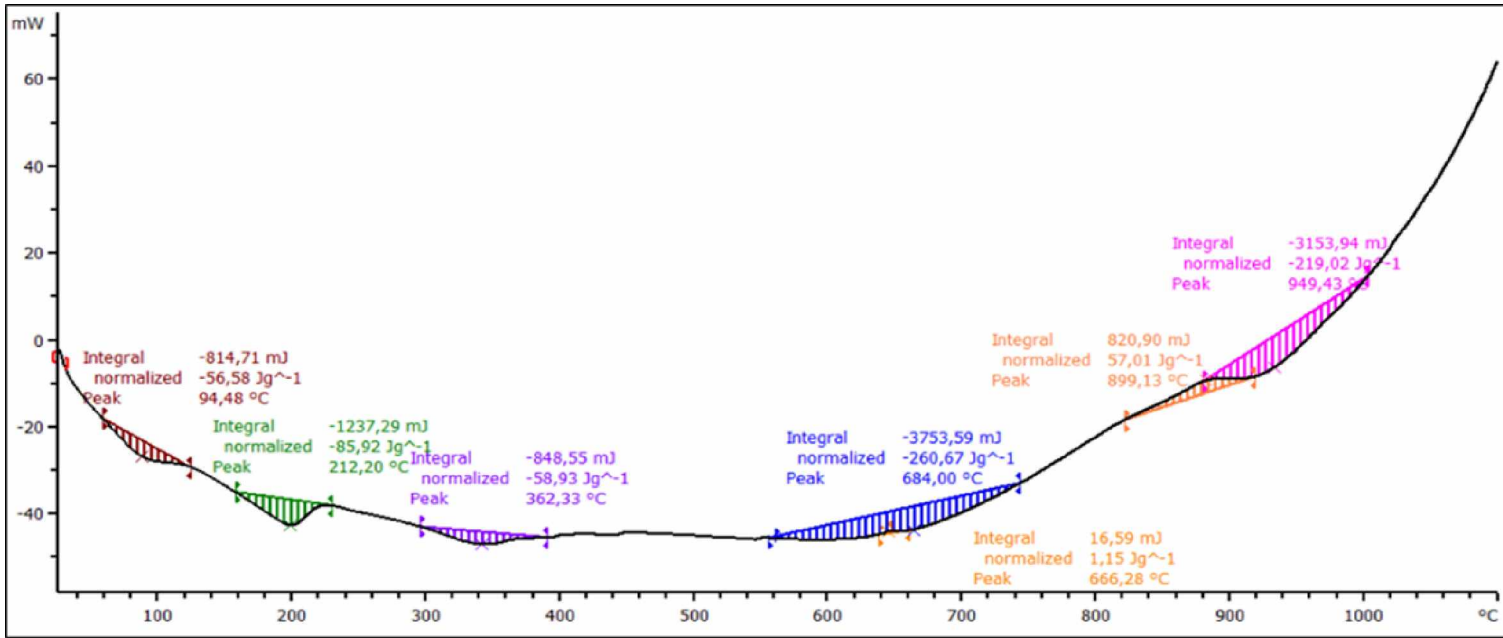
Şekil E 1.4. KR₁ alümina kriojel numunesine ait TGA-DTA eğrisi



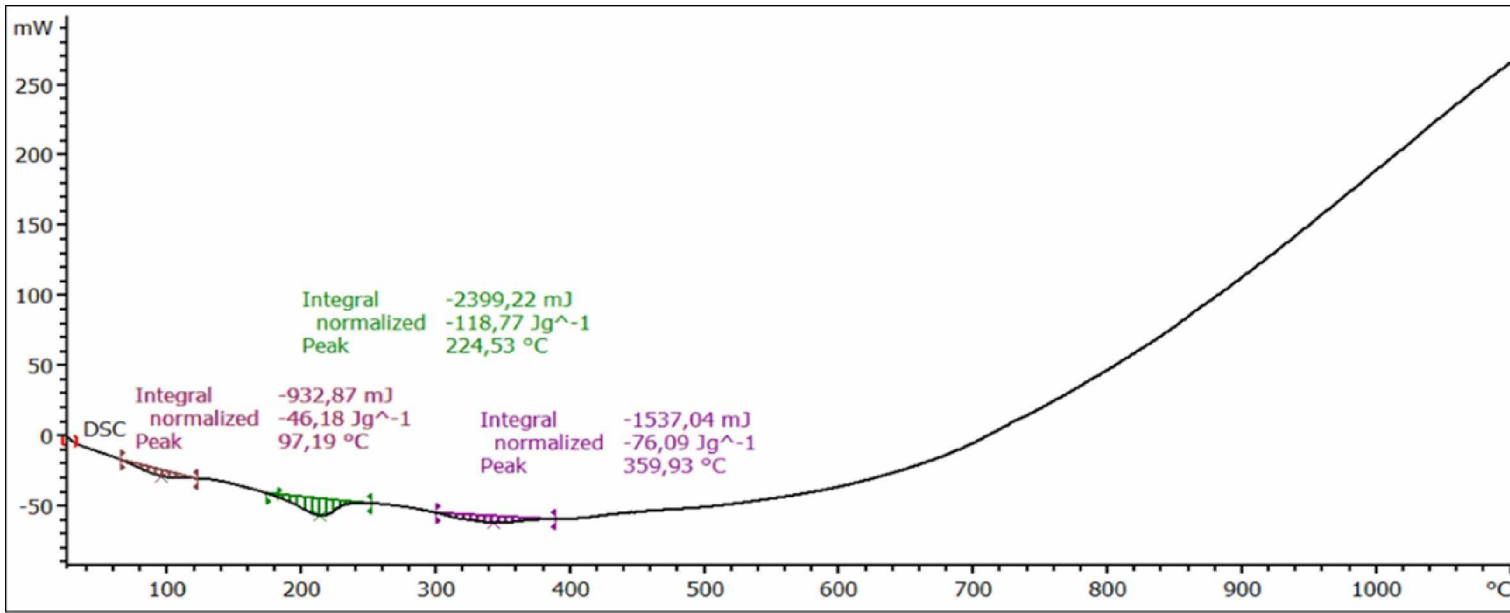
Şekil E 1.5. AMB alümina kriojel numunesine ait TGA-DTA eğrisi

Şekil E 2.1. GS_{7.2} alümina aerojel numunesine ait DSC eğrisi

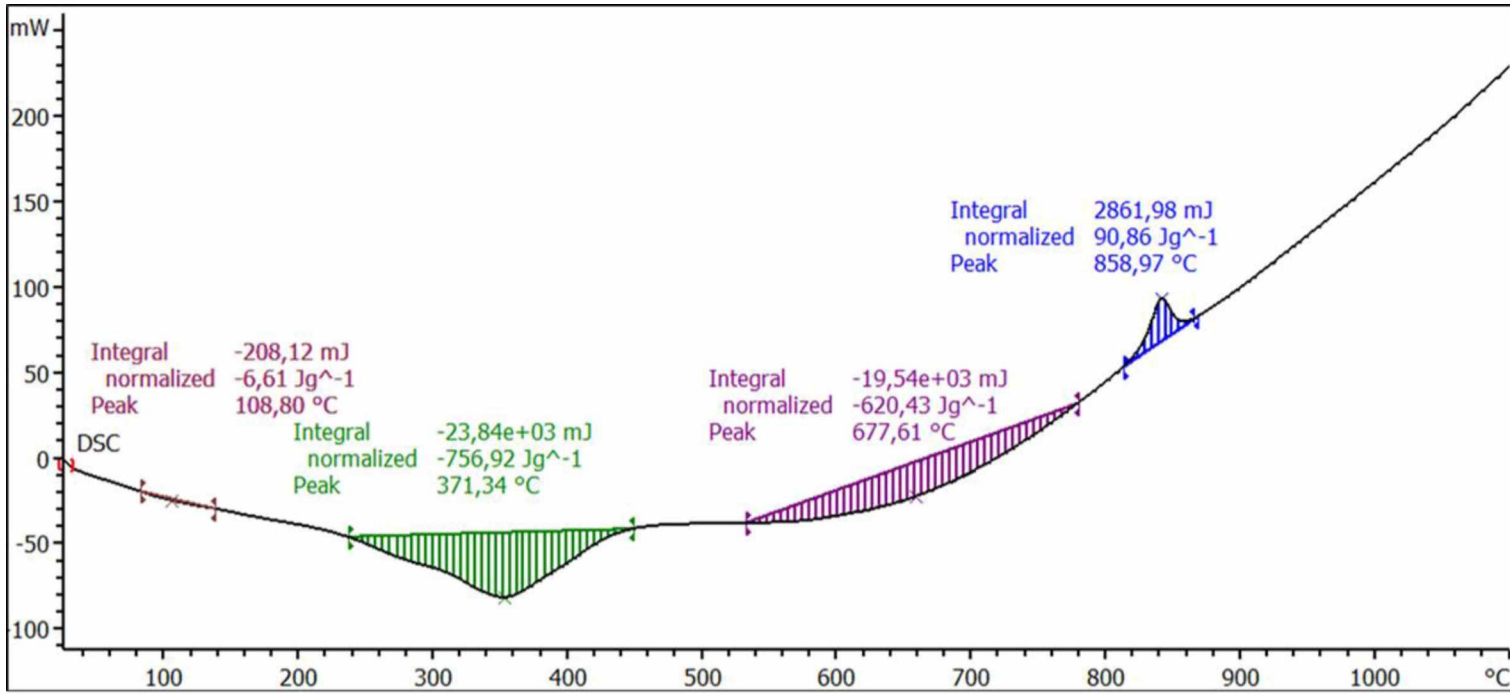
Şekil E 2.2. GS₃₀₋₂ alümina aerojel numunesine ait DSC eğrisi



Şekil E 2.3. GS_{30.4} alümina aerojel numunesine ait DSC eğrisi



Şekil E 2.4. KR₁ alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi



Şekil E 2.5. AMB alümina kriojel numunesine ait DSC eğrisi

Çizelge E 3.1 Yaşlandırma ve kurutma süresi için yapılan çalışmaların literatürle karşılaştırması

| Nümunne Adı | Yaşlandırma Sıcaklığı (°C) | Yaşlandırma Süresi | Yaşlandırma Çözeltili | Kurutma Koşulu | Kurutma Süresi | Yoğunluk (g/cm ³) | BET (m ² /g) | BET (m ³ /g) | FT-IR | XRD | TGA | DSC | Termal İletkenlik | SEM | TEM | Kaynaklar |
|--------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-----|-----|-----|-------------------|-----|-----|-------------------------|
| Silika Aerojel | 60 | 18 saat | n-hekzan | OB | - | 0,069 | 820 | 3,8 | √ | x | √ | √ | x | √ | x | Sarawade ve ark. (2010) |
| Zirconia * Aerojel | 35 | 24 saat | Propanol | SK | - | x | 145 | 0,49 | x | x | x | x | x | x | x | Suh ve ark. (2000) |
| Titanyum * Aerojel | 50 | 1 saat | Metanol | SK | - | x | 226 | 1,11 | x | x | x | x | x | x | x | Suh ve ark. (2000) |
| Nobidyum * Aerojel | OS | 48 saat | Metanol | SK | - | x | 269 | 0,78 | x | x | x | x | x | x | x | Suh ve ark. (2000) |
| Silika * Aerojel | OS | 24 saat | Metanol | SK | - | x | 1143 | 2,06 | x | x | x | x | x | x | x | Suh ve ark. (2000) |
| Silika Aerojel | OS | 7 gün | Etanol | SK | 2 saat | x | 549 | 0,163 | √ | x | x | x | x | √ | √ | Estella ve ark. (2007) |
| Silika Kserojel | OS | 7 gün | Etanol | OB | 2 saat | x | 697 | 1,294 | √ | x | x | x | x | √ | √ | Estella ve ark. (2007) |
| Alümina Aerojel | OS | 7 gün | Aseton | SK | 4 saat | √ | 376 | x | x | x | x | x | √ | √ | √ | Poco ve ark. (2001) |
| Alümina Aerojel | OS | 7 gün | Aseton | SK | 2 saat | x | 302 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| Alümina Aerojel | OS | 7 gün | Aseton | SK | 4 saat | x | 353 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| Alümina Aerojel | OS | 30 gün | Aseton | SK | 2 saat | x | 591 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| Alümina Aerojel | OS | 30 gün | Aseton | SK | 4 saat | x | 826 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |

* 500 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir.

D Dondurarak

OS Oda sıcaklığı

- belirtilmemiş.

OI Ön İşlem

x yapılmadı.

√ yapıldı.

SK Süperkritik

OB Ortam Basıncında

Çizelge E 3.2 Farklı kurutma yöntemleri için yapılan çalışmaların literatürle karşılaştırması

| Numune Adı | Yaşlandırma Sıcaklığı (°C) | Yaşlandırma Süresi | Yaşlandırma Çözeltili | Kurutma Koşulu | Kurutma Sıcaklığı (°C) | Kurutma Basıncı | Kurutma Süresi | Yoğunluk (g/cm ³) | BET (m ² /g) | B JH | FT-IR | XRD | TGA | DSC | EDS | SEM | TEM | Kaynaklar |
|-------------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------|
| Alümina-Selüloz Aerojel | x | x | x | D | -50 | 25 Pa | 2-3 gün | x | x | x | √ | x | √ | x | x | √ | x | He ve ark. (2015) |
| Silika Ambijel | OS | 2 gün | Propanol | OB | - | - | 5 gün | x | 203 | √ | x | x | √ | x | √ | √ | x | Graciano Bay ve ark. (2017) |
| Alümina Kriyojel | x | x | x | D | - | - | 24 saat | x | 278 | √ | x | √ | x | x | x | x | x | Osaki ve ark. (2015) |
| Selüloz Aerojel | - | - | - | SK | - | - | - | 0,12 | 303 | x | x | x | x | x | x | √ | x | Ganesan ve ark. (2016) |
| Selüloz Kriyojel | - | - | - | Öİ +D | -50 | - | 2 | 0,08 | 23 | x | x | x | x | x | x | √ | x | Ganesan ve ark. (2016) |
| Selüloz Ambijel | - | - | - | OB | 50 | OB | 3 | 0,29 | 107 | x | x | x | x | x | x | √ | x | Ganesan ve ark. (2016) |
| Alümina Aerojel | 40 60 | 48 24 saat | Mutlak Alkol | OB | 70 | OB | - | 0,35 | 450 | x | x | x | x | x | x | √ | √ | Gan ve ark. (2005) |
| Alümina Aerojel | OS | 7 gün | Aseton | SK | 45 | 100 bar | 4 saat | x | 353 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| Alümina Ambijel | OS | 7 gün | Aseton | OB | OS | OB | 5 gün | x | 421 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | Öİ + D | -70 | 0.63 mbar | - | x | 352 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | x | 492 | x | √ | √ | √ | √ | x | x | x | Bu çalışma |
| - belirtmemiş. | x yapılmadı. | √ yapıldı. | SK Süperkritik | OB Ortam Basıncında | D Dondurarak | OS Oda sıcaklığı | Öİ Ön İşlem | | | | | | | | | | | |

Çizelge E 3.3 Farklı kalsinasyon sıcaklıkları için yapılan çalışmaların literatürle karşılaştırması

| Numune Adı | Yaşlandırma Sıcaklığı (°C) | Yaşlandırma Süresi | Yaşlandırma Çözeltilisi | Kurutma Koşulu | Kurutma Sıcaklığı (°C) | Kurutma Basıncı | Kurutma Süresi | Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Kalsinasyon Süresi | BET (m ² /g) | B, JH | FT-IR | XRD | TGA | DSC | SEM | TEM | Kaynaklar |
|---------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|----------------|------------------------|-----------------|----------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------|
| Alümina Kriyojel (ASTB) | - | - | - | D | - | - | - | 1100 | 5 | 226 | √ | x | √ | x | x | x | √ | Osaki ve ark. (2012) |
| Alümina Kriyojel (AIP) | - | - | - | D | - | - | - | 1100 | 5 | 181 | √ | x | √ | x | x | x | √ | Osaki ve ark. (2012) |
| γ-Alümina | - | - | - | - | - | - | - | 400 | x | 520 | x | x | √ | x | x | x | √ | Huang ve ark. (2010) |
| γ-Alümina | - | - | - | - | - | - | - | 800 | x | 300 | x | x | √ | x | x | x | √ | Huang ve ark. (2010) |
| Alümina Kserojel/ Aerojel | - | - | - | - | - | - | - | 800 | 30 dk | 255 | √ | x | √ | √ | x | x | √ | Kim ve ark. (2010) |
| Alümina Kserojel/ Aerojel | - | - | - | - | - | - | - | 1200 | 30 dk | 28 | √ | x | √ | √ | x | x | √ | Kim ve ark. (2010) |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | 600 | 5 saat | 2,5 | x | √ | √ | √ | √ | √ | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | 700 | 5 saat | 2,3 | x | √ | √ | √ | √ | √ | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | 800 | 5 saat | 44 | x | √ | √ | √ | √ | √ | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | 900 | 5 saat | 31 | x | √ | √ | √ | √ | √ | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | 1100 | 5 saat | 4,3 | x | √ | √ | √ | √ | √ | x | Bu çalışma |
| Alümina Kriyojel | OS | 7 gün | Aseton | D | -70 | 0.63 mbar | - | 1300 | 5 saat | 4,9 | x | √ | √ | √ | √ | √ | x | Bu çalışma |

belirtilmemiş.

x yapılmadı.

√ yapıldı.

SK Süperkritik

OB Ortam Basıncında

D Dondurarak

OS Oda sıcaklığı

OI On İşlem

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : CANTÜRK ÖZ, Dilek

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 17.04.1981 - İstanbul

Medeni hali : Evli

Telefon : 0 (364) 221 92 42

e-mail : dilekcanturk@gmail.com

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|--------|---|------------------|
| Lisans | Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü | 2005 |
| Lise | Özel Cebir Kız Lisesi | 1999 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 2013-2014 | Anadolu Hitit Gıda San.Tic.A.Ş | Sorumlu Yönetici/Çevre Görevlisi |
| 2011-2013 | Yön Çevre Müh.Dan.Hiz.LTD.ŞTİ. | Çevre Görevlisi/Kalite Yöneticisi |

| | | |
|-----------|---------------------------------|---------|
| 2010-2011 | EVSEM Gıda San. Tic. LTD. ŞTİ | Sorumlu |
| | Yönetici | |
| 2006-2010 | İSKİ Çevre Koruma Kont.Dai.Başk | Denetim |
| | Mühendisi | |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. C. Bakkal, B. Şengül, **D. Cantürk**, E. Karadurmuş, Metal ve Tekstil Arıtma Çamurlarının Çeşitli Kimyasallar Kullanılarak Susuzlaştırma İşlemlerinin İncelenmesi ve Optimum Kimyasal Miktarının Belirlenmesi, Üniversite Öğrencileri 5. Çevre Sorunları Kongresi, 20–21 Mayıs 2010/Kongre Kitabı/ sayfa: 108–112, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
2. C. Bakkal, H. E. Özçelik, **D. Cantürk**, E. Karadurmuş Tekstil ve Metal Arıtma Sanayi Arıtma Çamurlarının Susuzlaştırma İşlemlerinin İncelenmesi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Kongre Kitabı sayfa: 757–758, Gazi Üniversitesi, Ankara.
3. G. Taş, G. Gül, **D. Cantürk Öz**, ve N. Kaya, Ceviz kabuğu ve ayçiçeği sapı katkılı ahşap kompozitlerin hazırlanması ve kullanılabilirliğinin araştırılması, 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 4-6 Mayıs 2013 Ankara.
4. **Dilek Cantürk Öz**, Beytullah Öz, Nihan Kaya, “Alümina arojellerin fiziksel özellikleri üzerine yaşlandırma ve kurutma süresinin etkisi”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Accepted Manuscript, *Xx(X)*, *Xx-Xx*, 2018.(DOI: 10.25092/baunfbed.348344)