



**HİDROFOBİK SİLİKA AEROJEL ELDESİNDE KULLANILAN
KİMYASALLARIN ETKİSİ**

Aybüke Merve KESİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2019

Aybüke Merve KESİK tarafından hazırlanan “HİDROFOBİK SİLİKA AEROJEL ELDESİNDE KULLANILAN KİMYASALLARIN ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. H. Kırallı MURTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 28/06/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aybüke Merve KESİK

28/06/2019

HİDROFOBİK SİLİKA AEROJEL ELDESİNDE KULLANILAN KİMYASALLARIN ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Aybüke Merve KESİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Silika aerogeller olağanüstü nitelikleri nedeniyle teknolojik ve bilimsel uygulamalar için tercih edilen malzemelerden biridir. Ancak aerogel yüzeyindeki polar OH grupları neme karşı hassasiyet gösterdiği için prosesin büyük ölçekli ticarileştirilmesini engellemektedir. Bu sorunu çözmek amacıyla hidrofobik silika aerogel sentez çalışmaları yapılmaktadır. Bu araştırmada sol-jel yöntemi ve ortam basıncında kurutma yöntemi ile yüksek hidrofobikliğe sahip silika aerogel sentezi hedeflenmiştir. Öncelikle hidrofilik yapıdaki silika aerogeli, hidrofobik özelliğe getirebilmek amacı ile farklı modifikasyon kimyasalları kullanılmış sonrasında parametre olarak farklı asit ve baz derişimlerinde çalışılmış ve son olarak trimetilklorosilan ile yüzey modifikasyonu yapılarak üretilen aerogellerin hidrofobiklik özelliğini daha da arttırmak amacıyla baz katalizör aşamasında dimetilformamid kullanarak hidrofobiklik üzerine etkisi gözlemlenmek istenmiştir. Üretilen aerogellerin karakterizasyonu yapılmış, yüzey alanı ölçüm cihazı ile gözenek hacmi ve yüzey alanı tespit edilmiştir. Elde edilen hidrofobik silika aerogellerin yüzey alanı değerleri 455 m²/g ile 974 m²/g aralığında değişmiştir. Temas açısı analizi neticesinde en yüksek temas açısı değerine trimetilklorosilan kullanılarak hazırlanan aerogellerde (134.89° ile 142.25°) ulaşılmıştır. Modifikasyon esnasında jel yüzeyinde istenen bağların oluşup oluşmadığı Fourier Kızılötesi Spektroskopisi ile yapılan ölçümler neticesinde gözlemlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu analizleri ile alınan görüntüler sayesinde sentezlenen aerogellerin yapı morfolojileri, gözeneklerin karakteristikleri incelenmiştir.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Silika aerogel, sol-jel prosesi, hidrofobik
Sayfa Adedi : 96
Danışman : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

THE EFFECTS OF USING VARIOUS CHEMICALS TO HYDROPHOBIC SILICA AEROGEL SYNTHESIS

(M. Sc. Thesis)

Aybüke Merve KESİK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

Silica aerogels are one of the most versatile materials available for technological and scientific applications because of their exceptional properties. However, as they possess polar OH groups on their surface the aerogels are moisture sensitive, which is one of the major obstacles to their large-scale commercialization. In order to solve this problem hydrophobic silica aerogels are synthesized. In this study, we aimed synthesis of aerogel which have a high hydrophobicity via sol-gel method and drying at ambient pressure. Initially various surface modification agents were chosen to synthesize hydrophobic aerogel. High hydrophobic properties obtained by surface modification using the trimethylchlorosilane agents with 142,25° contact angle. Then as another parameter, the acid and the base concentration was changed. Finally, to observe the effect of dimethylformamide on hydrophobicity, dimethylformamide was added in the base catalyst phase and aerogels were modified with trimethylchlorosilane. Characterization of aerogels was made. Brunauer-Emmett-Teller analyses were carried out for the measure of surface area, pore size and pore volume. The surface area values ranged from 455 m²/g to 974 m²/g. The hydrophobicity of aerogels was characterized with contact angle measurements. The contact angle values with using trimethylchlorosilane modified gels ranged from 134.89 to 142.25. Surface chemical modification of the aerogels was studied using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, which gave information about the chemical bonding. With the Scanning Electron Microscope studies the pore and particle size and the pore characteristics were examined.

Science Code : 91213
Key Words : Silica aerogel, sol-gel, hydrophobic
Page Number : 96
Supervisor : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince desteği, ilgisi, özverisi ve sevecenliği ile beni her zaman yüreklendiren, sadece eğitim hayatımda değil, özel hayatımda da her zaman yanımda olduğunu bildiğim, bilgi birikimiyle kıymetli tecrübelerini her daim aktaran saygıdeğer hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen sevgili hocam Dr. Alpay ŞAHİN'e ve analiz cihazları ile ilgili karşılaştığımız problemleri gidermek için her koşulda destek sağlayan Atomika çalışanı Adıgüzel KARŞIGİL'e teşekkür ederim. Her koşulda yanımda olduğunu bildiğim çok kıymetli annem Gülten BAYDAR, babam Süleyman BAYDAR, eşim Samet KESİK ve can dostlarım Tuğba DERİCİ, Gözde BAŞKAN, Şeyda GETİR, İbrahim SARIYILDIZ ve Merve AKGÜN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. AEROJELLER.....	3
2.1. Organik Aerojeller	3
2.2. İnorganik Aerojeller	4
2.2.1. Silika aerojellerin kullanım alanları	4
2.2.2. Silika aerojellerin kimyasal ve fiziksel özellikleri	5
3. SİLİKA AEROJELLERİN ÜRETİM TEKNİĞİ	9
3.1. Sol-jel Yöntemi	9
3.2. Sol-jel Yöntemi Basamakları	9
3.3. Sol-Jel Yönteminin Avantajları.....	10
3.4. Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları	11
3.5. Sol-Jel Yöntemi Uygulamaları.....	11
4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	13
5. DENEYSEL YÖNTEM.....	19
5.1. Kullanılan Malzemeler.....	19
5.2. Hidrofilik Silika Aerojel Sentezi.....	21

Sayfa

5.3. Farklı Modifikasyon Çözeltileri (TMCS, MTMS ve HMDS) Kullanarak Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi.....	23
5.4. Farklı Derişimlerde Asit Katalizörü <i>HCl</i> Kullanarak TMCS, MTMS ve HMDS ile Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi	24
5.5. Farklı Derişimlerde Baz Katalizörü NH_4OH Kullanarak TMCS, MTMS ve HMDS ile Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi	26
5.6. Kondenzasyon Aşamasında DMF Kullanarak Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi.....	28
5.7. Silika Aerojel Karakterizasyon Çalışmaları.....	29
5.7.1. FTIR analizi	30
5.7.2. N_2 adsorpsiyon analizi	31
5.7.3. SEM analizi.....	32
5.7.4. Simultane termal analiz sistemi (TG-DTA, TG-DSC, TG) TGA analizi	33
5.7.5. Temas açısı analizi	33
6. DENEYSEL BULGULAR	35
6.1. Aynı Molar Derişimlerde Çalışılarak Üretilen Hidrofilik ve Hidrofobik Silika Aerojellerin Karşılaştırılması	35
6.2. Farklı derişimlerde Kullanılan Asit Katalizörünün(<i>HCl</i>) Sentezlenen Hidrofobik Silika Aerojeller Üzerindeki Etkisi.....	49
6.3. Farklı Derişimlerde Kullanılan Baz Katalizörünün (NH_4OH) Sentezlenen Hidrofobik Silika Aerojeller Üzerindeki Etkisi.....	54
6.4. Kondenzasyon Aşamasında DMF Kullanımının Hidrofobik Silika Aerojel Sentezine Etkisi.....	59
7. SONUÇLAR.....	69
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	77
EK-1. FTIR grafikleri	78
EK-2. BET grafikleri	84
ÖZGEÇMİŞ	96

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler	20
Çizelge 5.2. Kullanılan malzemelerin hacimsel miktarları (ml).....	22
Çizelge 5.3. Farklı derişimlerde asit katalizör kullanılarak üretilen aerojellerin adlandırılması	25
Çizelge 5.4. Farklı derişimlerde baz katalizör kullanılarak üretilen aerojellerin adlandırılması	27
Çizelge 5.5. DMF kullanarak üretilen hidrofobik silika aerjel numunelerinin adlandırılması	28
Çizelge 5.6. Kullanılan malzemelerin hacimsel miktarları (ml).....	29
Çizelge 6.1. Hidrofilik silika aerjelin FTIR spektrum değerleri.....	35
Çizelge 6.2. Hidrofilik ve hidrofobik silika aerjelin FTIR spektrum değerleri	38
Çizelge 6.3. Hidrofobik ve hidrofilik silika aerjelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	41
Çizelge 6.4. 1T, 2T, 3T nolu silika aerjelin FTIR spektrum değerleri	51
Çizelge 6.5. 1M, 2M, 3M, 1H, 2H, 3H nolu silika aerjelin FTIR spektrum değerleri	51
Çizelge 6.6. 1T, 2T, 3T nolu silika aerjelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	53
Çizelge 6.7. 1M, 2M, 3M, 1H, 2H, 3H nolu silika aerjelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	54
Çizelge 6.8. 4T, 5T, 6T, 7T nolu silika aerjelin FTIR spektrum değerleri.....	56
Çizelge 6.9. 5M, 6M, 7M, 5H, 6H, 7H nolu silika aerjelin FTIR spektrum değerleri.....	56
Çizelge 6.10. 5T, 4T, 6T, 7T nolu silika aerjelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	58
Çizelge 6.11. 5M, 6M, 7M, 5H, 6H, 7H nolu Silika Aerjelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	59
Çizelge 6.12. 4TD ve 7TD nolu numunelere ait FTIR spektrum değerleri.....	60
Çizelge 6.13. 4TD ve 7TD nolu numunelere ait BET sonuçları	63

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.14. Temas açısı değerleri.....	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Sol-jel prosesi aşamalarını gösteren şematik diyagram	10
Şekil 6.1. Hidrofilik silika aerogelin FTIR spektrumları.....	35
Şekil 6.2. a. 4T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, b. 4H nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, c. 4M nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları.....	37
Şekil 6.3. a. Hidrofilik silika aerogel izoterm eğrisi, b. Hidrofobik (4T) silika aerogel izoterm eğrisi, c. Hidrofobik (4H) silika aerogel izoterm eğrisi, d. Hidrofilik (4M) silika aerogel izoterm eğrisi	39
Şekil 6.4. Hidrofobik 4T nolu silika aerogele ait TGA termogramı.....	47
Şekil 6.5. Hidrofilik silika aerogele ait TGA termogramı	48
Şekil 6.6. Literatürden alınan hidrofobik ve hidrofilik silika aerojellere ait TGA eğrileri [24]	49
Şekil 6.7. a. 1T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, b. 2T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, c. 3T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları.....	50
Şekil 6.8. a. 1T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, b. 2T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, c. 3T nolu silika aerogel izoterm eğrisi	52
Şekil 6.9. a. 5T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, b. 6T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, c. 7T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 6.10. a. 5T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, b. 6T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, c. 7T nolu silika aerogel izoterm eğrisi	57
Şekil 6.11. a. DMF kullanarak üretilen 4TD nolu numuneye ait FTIR spektrumları, b. DMF kullanarak üretilen 7TD nolu numuneye ait FTIR spektrumları.....	60
Şekil 6.12. a. 4TD nolu numuneye ait BET izotermi, b. 7TD nolu numuneye ait BET izotermi	63
Şekil 7.1. Hidrofobik ve hidrofilik silika aerojellerin BET yüzey alanı değişimi	69
Şekil 7.2. Hidrofobik ve hidrofilik silika aerojellerin ortalama gözenek çapı değişimi.....	70
Şekil 7.3. Farklı derişimlerde asit katalizörü kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojellerin BET yüzey alanı değişimi	71

Şekil	Sayfa
Şekil 7.4. Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojellerin BET yüzey alanı değışimi	72
Şekil 7.5. Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojellerin ortalama gözenek çapı değışimi	72
Şekil 7.6. DMF katkısı ile elde edilen hidrofobik silika aerojellerin BET yüzey alanı değışimi.....	73
Şekil 7.7. DMF katkısı ile elde edilen hidrofobik silika aerojellerin ortalama gözenek çapı değışimi.....	74

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. a. Hidrofilik bir yüzey üzerindeki su damlası, b. Süperhidrofobik bir yüzey üzerindeki su damlası	6
Resim 2.2. a. Hidrofilik bir aerogelin kimyasal yapısı, b. Hidrofobik bir aerogelin kimyasal yapısı	7
Resim 5.1. NH_4OH , TEOS, HCl ve Etanol	19
Resim 5.2. Deneylerde kullanılan EV 018 marka etüv.....	22
Resim 5.3. 0,5 M HCl ve 0,6 M NH_4OH ile sentezlenen hidrofilik silika aerogel	23
Resim 5.4. Manyetik karıştırıcı üzerindeki numuneler.....	24
Resim 5.5. Jelleşmesi tamamlanmış numuneler	24
Resim 5.6. Kurutma işlemi tamamlanmış numune.....	26
Resim 5.7. Kurutma işlemi tamamlanmış numuneler.....	27
Resim 5.8. Hidrofobik silika aerogel üzerinde su damlalarının görüntüsü	29
Resim 5.9. Graseby Specac marka pres cihazı	30
Resim 5.10. KBr ile hazırlanmış silika aerogel pelletleri	31
Resim 5.11. JASCO marka FTIR cihazı.....	31
Resim 5.12. N_2 adsorpsiyon analiz cihazı.....	32
Resim 5.13. a. Hidrofobik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı, b. Hidrofilik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı	34
Resim 5.14. Temas açısı ölçme cihazı tensiometre	34
Resim 6.1. a. TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, b. HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, c. MTMS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, d. Hidrofilik silika aerogel temas açısı.....	42
Resim 6.2. a. 4T nolu hidrofobik silika aerogel, b. 4H nolu hidrofobik silika aerogel, c. 4M nolu hidrofilik silika aerogel, d. Hidrofilik silika aerogel.....	45
Resim 6.3. a. DMF'siz 4T nolu numune, b. DMFli 4TD nolu numune, c. DMFsiz 7T nolu numune, d. DMFli 7TD nolu numune.....	64

Resim**Sayfa**

Resim 6.4. a. 4TD nolu numuneye ait SEM görüntüleri, b. 7TD nolu numuneye ait SEM görüntüleri	67
--	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
C	BET sabiti
D	Gözenek çapı, nm
Θ	Temas açısı
P_0/P	Nispi basınç
r	Pürüzlülük faktörü
W	Katı kütlesi
Φ	Düzeltilme faktörü

Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
FTIR	Fourier kızılötesi spektroskopisi
HMDS	Hekzametildisilazen
MTMS	Metiltrimetoksisilan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetilortosilikat
TGA	Termogravimetri analizi
TMCS	Trimetilklorosilan

1. GİRİŞ

Sürekli değişim gösteren insan ihtiyaçları beraberinde yeni teknolojik gelişmeleri doğurmaktadır. Malzeme konusundaki araştırmalar, gerek kimya endüstrisinde gerek buna bağlı diğer endüstrilerde ihtiyaçları karşılayabilmek açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla son yıllarda metal ve alaşımlar, seramik ve cam polimerler, kompozitler, yarı iletken biyomalzemeler, yumuşak materyaller, akıllı malzemeler, elektronik malzemeler, nano malzemeler ve gözenekli malzemeler alanlarında önemli çalışmalar yapılmaktadır.

Gözenekli malzemeler, endüstride yaygın kullanım alanı sebebiyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir araştırma konusudur. Bu malzemeler üretim süreci farklılığından gerek kimyasal gerekse fiziksel özellikleri sebebiyle kapalı veya açık boşluklardan (por) oluşan maddelerdir. Genel olarak açık ve kapalı olmasının yanında gözenek boyutlarına göre mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılırlar.

Gözenekli malzemelerin temel maddelerinden biri olan silikadan (SiO_2) sol-jel teknolojisi ile mikro veya mezo gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir ve bu teknoloji ile üretilen aerogel endüstride oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Silika aerojeller hafif ve düşük yoğunlukta olması, yüksek yüzey alanına ve düşük termal iletkenlik değerine sahip olması sebebiyle birçok üstün özelliği yapısında bulunduran kimyasal maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı yaygın bir kullanım alanı vardır. Bu üstün özellikleri ve kullanım alanı çeşitliliği sayesinde özellikle son yıllarda araştırmacıların daha fazla ilgisini çekmeye başlamış, sentez ve karakterizasyonu ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Silika aerojeller sol-jel yöntemi ile üç aşamada sentezlenmektedir. İlk olarak sol hazırlanmakta devamında katalizör eklenerek jelleşme gerçekleşmektedir. İkinci aşama aerogelin dayanıklılığını artırmak amacıyla gerçekleştirilen yaşlandırma işlemidir. Üçüncü ve son aşama ise oluşan jelin yığılmasını engellemek amacıyla yapılan kurutmadır. Silika aerogel sentezlemek amacıyla kullanılan farklı başlangıç maddeleri, farklı katalizörler, değişken pH dereceleri ve kurutma sıcaklıkları üretilen silika aerojellerin farklı özellikler sergilemesine sebep olmaktadır. Ayrıca sol-jel aşaması sırasında bir sililleme maddesi ilave ederek ya da kurutma işleminden sonra yüzey modifikasyonu yöntemi ile hidrofobik silika aerogel sentezlenmektedir.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak Tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılarak hidrofilik ve hidrofobik silika aerojeller sentezlenmiştir. Farklı modifikasyon çözeltileri kullanarak üretilen silika aerojellerin hidrofobik yapıları karşılaştırılmıştır. Üretilen aerojellere çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılarak yapısal özellikleri incelenmişir.

2. AEROJELLER

Aerojel, hafif katı olarak bilinen, havanın yoğunluğundan sadece 3 kat yoğun olan, sıcak ve soğuk hemen hemen her şeyi koruyabilen, kendi ağırlığının 1000 katına kadar destek verebilen bir maddedir. Duman gibi görüntü verdikleri için Donmuş duman veya "mavi duman" diye de adlandırılırlar. Yapısında o kadar boşluk bulunmaktadır ki bu yüzden ışığı geçirebilecek düzeyde bir şeffaflığa sahiptir. İçerisine hapsettiği hava yüzünden bilinen en iyi yalıtım malzemesidir. Basınç altında bile yalıtım özelliğini koruyabilmektedirler. Doğa dostudur, parçalandığında sadece kum kalıntısı kalır. 1 kg dinamitin patlamasından etkilenmeyecek düzeyde sağlam bir yapıya sahiptirler. Boşluklu yapısı nedeniyle kinetik enerjiyi de oldukça iyi emebilmektedirler. NASA'nın yıldız tozu projesinde bir kuyruklu yıldızın kuyruk tozlarını toplamak için dahi kullanılmışlardır [1].

Aerojeller, camla kıyaslandığında 1000 kat daha az yoğunluğa ve delikli bir yapıya sahiptir. En gelişmiş fiberglas yalıtım malzemesinden 39 kat daha fazla yalıtım kabiliyetine sahiptir. Aerojel, bilinen köpüklerden ve diğer yalıtım maddelerinden çok daha üstün özelliklere sahiptir. Öyle ki, oksijen kaynağıyla doğrudan verilen ateşi bile yalıtılabilmektedir. Aerojeller inorganik ve organik aerojel olmak üzere iki çeşittir.

2.1. Organik Aerojeller

Karbon aerojel olarak da adlandırılan organik aerojeller üç basamakta elde edilirler. Bunlar sol- jel polimerizasyonu, solvent değişimi ve süperkritik kurutmadır. Sentez, resorsinol-formaldehit karışımının polimerizasyonu ve su içindeki seyreltilmesini kapsamaktadır. Katalizör olarak da sodyum karbonat kullanılmaktadır [3].

Organik aerojeller, yüksek gözenekliliğe (% 50'nin üzerinde), düşük yoğunluğa ($0,1 \text{ g/cm}^3$), 100 nm'den daha az gözenek çapına ve yüksek yüzey alanına sahip bir aerojel çeşididir [2]. Aynı zamanda karbon aerojeller inert, zehirsiz ve çevre dostudur. Bu özelliklerinin yanı sıra farklı deneysel uygulamalarda gözenek yapısı optimize edilebilmesi mümkün olduğundan, son zamanlarda bilim adamlarının dikkatini üzerine toplamayı başarmıştır [4].

2.2. İnorganik Aerojeller

İnorganik arojeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidroajellerden sentezlenmektedir. Bunların içerisinde en çok bilinen ve en çok tercih edileni de dayanıklı yapısıyla silika arojellerdir [2].

Silika arojeller dikkat çekici özelliklerinden ve değişik teknolojik alanlardaki uygulama potansiyelinden dolayı son yıllarda rağbet görmektedir. Silika arojel yüksek yüzey alanı, düşük yoğunluk, düşük yalıtkan sabiti ve mükemmel ısı yalıtımı özellikleriyle nanoyapılı bir malzemedir [5]. Bu özelliklerinden dolayı üretim ve karakterizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır.

2.2.1. Silika arojellerin kullanım alanları

Arojeller düşük termal iletkenlik düşük yoğunluk, yüksek gözeneklilik, optik, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeni ile pek çok uygulama alanında kullanım şansı bulmuşlardır [8].

Silika arojellerin kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir;

- Termal ve ses yalıtım malzemesi
- Vernik ve boyalar için dolgu malzemesi
- Katalizör desteği, nano kaplar
- Zehirli organik bileşenler için adsorbent
- İnce filmler üzerinde nem sensörü
- Eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme
- Akustik bariyer (Yapı/İnşaat, taşımacılık, makinalar)
- Süperkapasitör
- Elektronikte izolatör, sensör malzemeleri, pigment taşıyıcılar, gerilim ayarlayıcılar
- Yüksek basınçta yapılan şok dalgaları çalışmaları başlıcalarıdır [5].

2.2.2. Silika aerojellerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Silika aerojellerin tercih edilme ve araştırılmaya değer görülmesine sebep olan fiziksel ve kimyasal özelliklerine dair bilgiler aşağıda verilmiştir.

Yoğunluk

Silika aerojellerin yoğunluğu, aerojellerin hacmi ve aerojellerdeki hacim büzülmesi kullanılarak hesaplanabilir. Aerojellerin karakterizasyonu için iki farklı terim kullanılır; yığın yoğunluğu ve iskelet yoğunluğu. Aerojelin kütesinin aerojelin hacmine oranı yığın yoğunluğu olarak tanımlanabilir. Aerojellerin katı kısımları ultra ince partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin iskelet yoğunluğunun yığın yoğunluğuna oldukça yakın olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer helyum piknometresi sayesinde ölçülebilmektedir [5]. Silika aerojellerin yoğunluğu yaklaşık $0,003 \text{ g/cm}^3$ değerinde ve oldukça düşüktür.

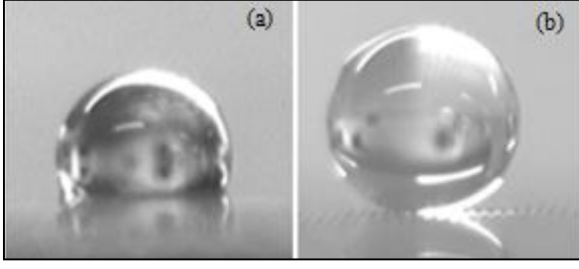
Gözenek yapısı

IUPAC'ın gözenekli malzemeler için yaptığı sınıflandırmaya göre; aerojeller ortalama gözenek çaplarına göre üç sınıfa ayrılır. Ortalama gözenek çapı 2 nm'den küçükse mikro, 2 ile 50 nm arasında ise mezo, 50 nm'den büyükse makro gözeneklerdir. Silika aerojeller üç gözenek boyutuna da sahip olmakla birlikte yaygın olarak mezo gözenekli yapı sergilerler. Gözenek boyutu yaklaşık 5-100 nm, gözenek çapı 20-40 nm ve BET yüzey alanı 600-1000 m² olacak şekilde gözeneklilik %99 olabilmektedir [5].

Gözenek boyutu gözenekliliği belirleyen veriler kullanarak tespit edilir. Silika aerojellerin gözenekliliğini belirlemek için en çok kullanılan yöntemler N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ve BET teorisidir. Bu yöntemlerle adsorplanan gaz miktarı ölçülmektedir [5].

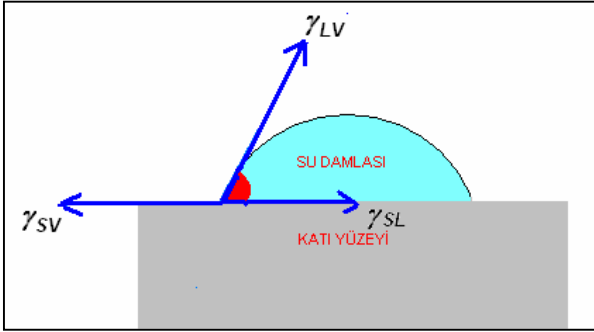
Hidrofobik hidrofilik yapısı

Hidrofobiklik su tutmayan, emmeyen anlamında kullanılmaktadır (Resim 2.1.b). Hidrofilik malzeme su tutan, su emen (ağırlıkça suyu % 50 üzerinde emebilen) malzemeler olarak tanımlanmaktadır [8].



Resim 2.1. a. Hidrofilik bir yüzey üzerindeki su damlası, b. Süperhidrofobik bir yüzey üzerindeki su damlası [9]

Aerogellerin hidrofobik veya hidrofilik karakterleri temas açısı analizi ile belirlenebilir. Temas açısı, yatay ve düz bir düzlem üzerinde duran katı üzerine bir sıvı damlası damlatarak ölçülür. Bir sıvı bir katı yüzey ile temas ettiğinde, katı-sıvı-buhar arayüzey değme açısı (θ) aynı zamanda temas açısı olarak da adlandırılır. Bu değme açısı katı-buhar (γ_{sv}), sıvı-buhar (γ_{lv}) ve katı-sıvı (γ_{sl}), arayüzey gerilimleri arasındaki lateral kuvvetlerin dengesidir ve Young denklemi kullanılarak hesaplanabilir. Küçük hacim limitinde, sıvının makroskopik şekli yerçekimi kuvvetinden bağımsızdır ve düz yüzeyde küresel bir şekil verir. Pratik olarak, ilerleyen ve gerileyen açı değerleri üçlü çizgiye dayanır. Temas açısı çeşitlilikleri, yüzey pürüzlülüğüne ve kimyasal heterojenliğe bağlıdır [10].



Şekil 2.1. Sıvının, katı yüzeyle yaptığı üçlü temas çizgisi [10]

Buna göre Young eşitliği yazılırsa şu şekildedir;

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.1)$$

Dubre ve Grifalco-Good adhezyon üzerine çalışmalar yaparak Young eşitliğini şu şekilde düzenlemişlerdir.

$$\cos \theta = 2\phi \sqrt{\gamma_{sl} - \gamma_{lv}} - 1 \quad (2.2)$$

ϕ : düzeltme faktörü

Wenzel' de yüzey pürüzlülüğünü dikkate alarak yeni bir temas açısı modeli ortaya koymuştur.

$$\cos \theta = r(\gamma_{sl} - \gamma_{lv}) / \gamma_{lv} = r \cos \theta \quad (2.3)$$

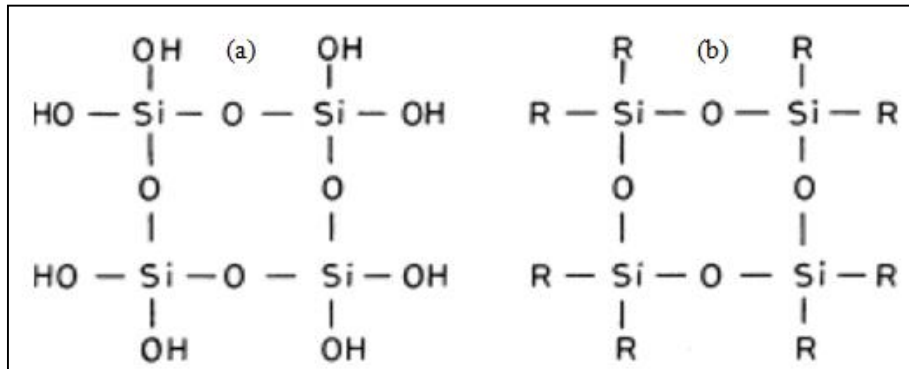
r : pürüzlülük faktörü

Bu modellerden farklı olarak Cassie'de temas açısını hesaplayabilmek için bu modeli geliştirmiştir.

$$\cos \theta' = f \cos \theta + (1-f) \cos 180 = f \cos \theta + f - 1 \quad (2.4)$$

Bu eşitlikler pratikte kullanılabilir modellerdir. Sıvı-hava yüzey gerilimi ve temas açısı ölçülebilir değişkenlerdir.

Aerogellerin hidrofobik veya hidrofilik karakterleri sentezlenme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Kurutma prosesi esnasında farklı yüzey gruplarının oluşması sentezlenen aerogellerin farklı karakterler sergilemesine neden olur. Genel olarak aerogellere CO₂ ile düşük sıcaklıkta kurutma yapıldığında hidrofilik, yüksek sıcaklıklarda süper kritik kurutma yapıldığında hidrofobik özellik kazandırılmaktadır. Aerogel yapısındaki polar silanol (Si-OH) grubu suyu adsorplanmaya teşvik ettiğinden hidrofilik kaynağı olarak bilinmektedir.



Resim 2.2. a. Hidrofilik bir aerogelin kimyasal yapısı, b. Hidrofobik bir aerogelin kimyasal yapısı [11]

Aerojellerin hidrofobikliği jelleşme esnasında veya ortam basıncında yapılan kurutma aşamasında ajan ekleyerek, kurutma işleminden sonra malzemeye yüzey modifikasyonu işlemi uygulayarak arttırılabilir [5].

Bu duruma örnek olarak Li ve diğerlerinin yaptığı çalışmada silika aerogel sentezinde başlangıç maddesi olarak TEOS, yüzey modifikasyon maddesi olarak TMCS kullanılarak hidrofobik silika aerogel ortam basıncında elde edilmesi verilebilir [12].

Termal iletkenlik

Genel olarak havadan daha düşük termal iletkenlik katsayısına sahip olan silika aerojeller, yüksek gözenekliliği ve gözenekleri kapalı olarak üretilmesi durumunda nanometre ölçüsündeki gözenek boyutu sayesinde yalıtım maddesi olarak kullanılmaktadır. Çevre basıncında üretilen aerogelin ısı iletkenliği yaklaşık olarak 0,02 W/m.K olarak bulunmuştur. Düşük katı silika miktarına sahip olmaları nedeni ile düşük termal iletkenlik katsayısına sahiptirler. Bu durum daha az bir termal enerji iletimine sebep olur [5, 7].

Optik özellikler

Silika aerojeller, içinde bulundurdıkları hava sayesinde diğer birçok gözenekli malzemede olmayan bir özellik olan şeffaflığa da sahiptir. Çeşitli başlangıç maddeleri kullanarak üretilen silika aerojeller farklı şeffaf özellik gösterebilmektedir. Silika aerogelin şeffaf olma özelliği, yüksek enerji fiziği alanında çalışan bilim insanları tarafından Cherenkov radyasyon dedektörlerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [5].

3. SİLİKA AEROJELLERİN ÜRETİM TEKNİĞİ

3.1. Sol-jel Yöntemi

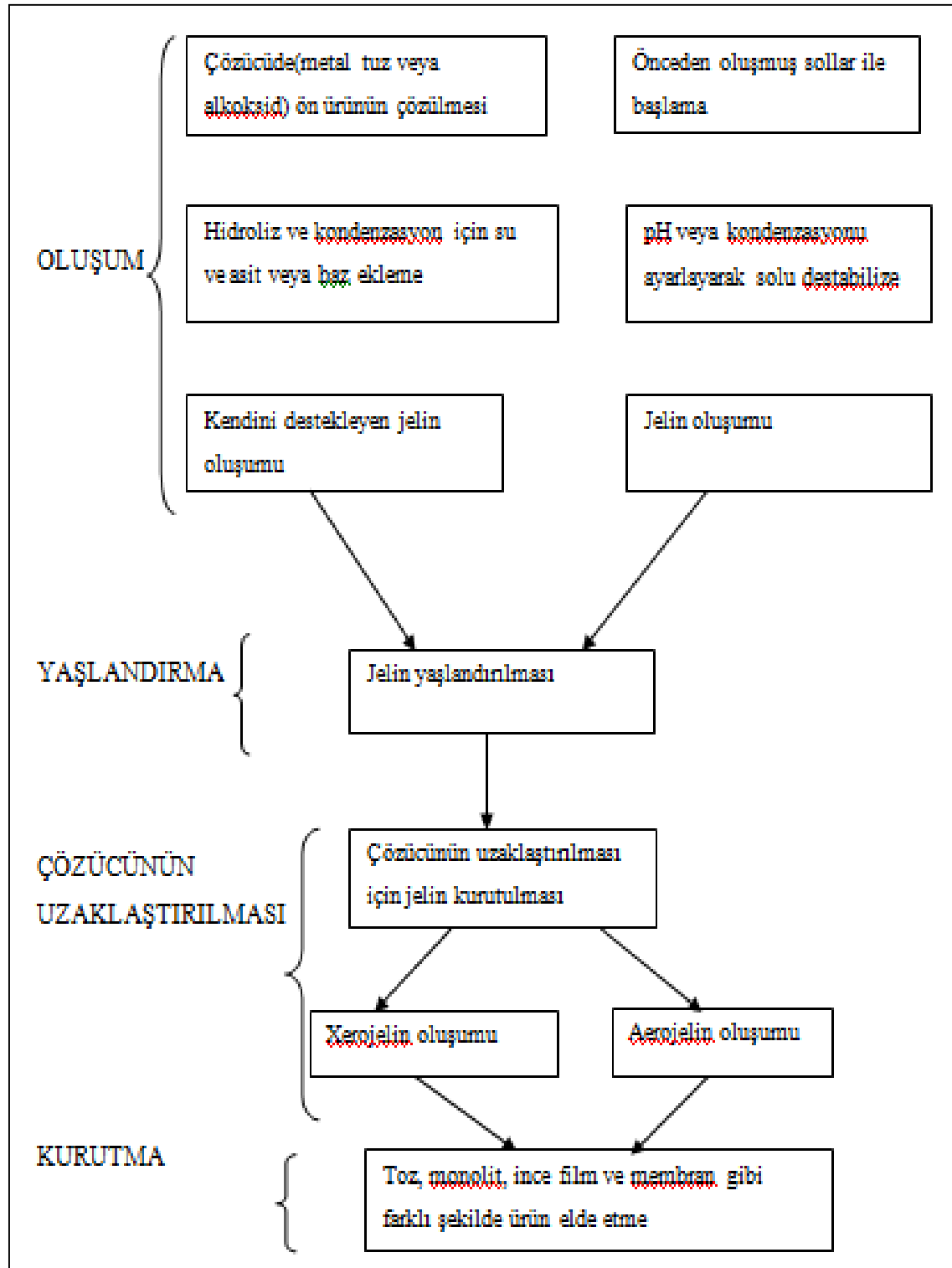
Sol-jel yönteminde; metal tuzları veya metal alkoksitler gibi ön başlatıcılar belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek, belirli sıcaklıklarda karıştırılarak bir solüsyon oluşur. Oluşan bu solüsyon içerisinde birbirini izleyen birçok kimyasal reaksiyon neticesinde jelleşme adı verilen bir ağ oluşur. Bu ağ giderek büyüyerek sistemdeki bütün noktalara ulaşarak blok bir yapı (jel) meydana gelir [7]. Jel malzemelerin; gözeneklerinde su bulunduğunda aquajel, alkol bulunduğunda ise alkojel diye adlandırılır. Jel içerisinden, su veya alkol çevresel şartlarda gerçekleştirilen kurutma ile ya da süper kritik kurutma sayesinde çıkarılabilir. Ortaya çıkan katı ürünler, sırasıyla xerojel ve arojel olarak bilinir [8].

3.2. Sol-jel Yöntemi Basamakları

Sol-jel yöntemi başlıca 4 temel basamaktan oluşmaktadır.

1. Sol hazırlanması
2. Silika jelinin hazırlanması
3. Jelin yaşlandırılması
4. Çözücünün uzaklaştırılması (Kurutma)

Bu basamakların şematik gösterimi Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Sol oluşumu için; pH, sıcaklık, ön ürün çeşit ve konsantrasyonu, jelleşme için: süre ve sıcaklık, yaşlandırma işlemi için; yaşlandırma ortamı, süre ve sıcaklık, çözücünün jelden uzaklaştırılarak kurutma işleminin gerçekleşmesi aşamasında ise kurutma yöntemi, sıcaklık ve ısıtma hızı, basınç ve süre bu basamaklarda önemli bazı parametrelerdendir [13].



Şekil 3.1. Sol-jel prosesi aşamalarını gösteren şematik diyagram [6]

3.3. Sol-Jel Yönteminin Avantajları

Sol-jel yöntemini üstün kılan birçok özellik vardır. Materyellerin oksit bileşimine imkan sağlarken, yeni hibrit organik ve inorganik materyal üretimine de izin verir. Yoğunlaşma

basamağı hariç, diğer tüm basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar genellikle oda sıcaklığına yakındır. Bu durum malzemenin termal bozunma riskini azaltmış olur. Ön başlangıç maddeleri genellikle uçucudur ve bu sayede yüksek seviyede kolayca saflaştırılarak yüksek saflıkta ürün elde edilebilir. Bu proses ile yüksek poroziteli malzemeler üretilebilir. Hidroliz ve yoğunlaşma hızı, gözenek ve partikül boyutu gibi özellikler, ön başlangıç maddesinin uygun kimyasal modifikasyonu ile kontrol edilebilir. Ayrıca yaşlandırma ve kurutma basamakları kontrol edilerek mekanik mukavemet de kontrol edilebilir. Çevre dostu bir üretim gerçekleştirilebilir. Üretim aşamasında basit uygun kaplar ve atmosferik ortam yeterlidir. Atmosferik koşullarda üretime olanak sağlaması maliyeti de düşürmektedir [7].

3.4. Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları

Sol-jel yönteminin birçok avantajının yanında, dezavantajları da mevcuttur. Ön başlangıç maddelerinin pahalı ve neme karşı duyarlı olması prosesin büyük ölçekli ticarileşmesini engellerken, büyük ölçeklerde üretimi sınırlar. Yüksek verimle aerogel üretmek için yüksek sıcaklıklarda kurutma yapıldığında maliyet fazladır. Yüksek sıcaklıklar ani patlamalar görülebilir. Çok aşamalı bir proses olduğu için üretim aşaması zaman almaktadır. Özellikle yaşlandırma ve kurutma basamaklarının dikkatli yapılması gerekmektedir. Çok yakın deneysel koşullarda çalışılsa bile farklı karakteristikte son ürünler elde edilebilir. Çünkü prosesin her bir aşaması son ürünü etkiler. Bu durum yöntem üzerinde net bir yol çizmeye engel olur. Bu nedenle istenilen ürün özelliklerine sahip bir proses geliştirmek için her bir adımın ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir [14].

3.5. Sol-Jel Yöntemi Uygulamaları

Sol-jel prosesi malzeme üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi mikro elektronik sektöründe kullanılan monolitik saydam alümina üretiminde, hava kirliliği kontrolünde, cam ve seramik yüzey kaplamalarında, hava ve farklı birçok alanda uygulanmaktadır. Sol-jel uygulama alanları ve ürünlerini aşağıdaki gibidir.

Kaplamalar

Kimyasal koruma amaçlı, SiO₂ kaplamalar

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

Tozlar

Gözenekli camlar ve seramikler

Fiberler

Sentetikler

Elektronik Seramikler

Monolitler

Düşük sıcaklık ve yüksek saflıkta silikatların sentezi [15].

4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Yapılan literatür araştırmalarında silika aerogel eldesinde tetraetilortosilikat (TEOS), tetrametilortosilikat (TMOS), sodyum silikat vb. farklı başlangıç maddeleri, farklı kurutma koşulları, farklı asit ve baz katalizörleri kullanılmıştır. Hidrofobik yapıda silika aerogel eldesi için farklı modifikasyon çözeltileri seçilmiş ve temas açısı analizleri yapılarak hidrofobiklik dereceleri incelenmiştir. Çalışmalarda üretilen aerojellerin yüzey alanları ve gözenek dağılımlarının çeşitlilik gösterdiği görülmüştür. Yapılan literatür çalışmaları silika aerogel eldesi ve hidrofobik silika aerogel eldesi olarak iki ayrı kategoride değerlendirilmiştir. Aşağıda ilk olarak silika aerogel eldesi ile ilgili son 10 yıla ait literatür çalışmaları hakkında bilgi verilmiştir.

“Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerogel sentez ve karakterizasyonu” başlıklı çalışmada farklı parametreler çalışılarak, sol-jel yöntemiyle silika aerogel sentezlemiştir. İlk aşamada başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılmıştır. Farklı pHlarda (2 – 7 aralığı) çalışılarak sodyum silikat çözeltisi hazırlanmıştır. Hem silis kumundan hem de feldspattan elde edilen ve pH değeri 6 olan sodyum silikat çözeltisine jelleşme basamağında HCl katalizörü eklenerek, jel elde edilmiş, elde edilen jelin 110 °C’de kurutulmasıyla da silika aerojeller üretilmiştir. Yüzey alan değerleri incelendiğinde sırasıyla 754 m²/g, 802 m²/g ve ortalama gözenek çap değerleri ise 31 Å olarak gözlemlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise monolitik silika aerogel sentezlemek için silika kaynağı olarak TEOS, PEG ve katalizör olarak HNO₃ kullanılmış ve katalizör konsantrasyonları değiştirilerek, hem üreli hem üresiz ortamda monolitik silika aerojeller üretilmiştir. Bu aerojellere karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda üresiz ortamda ve 0,6 ml HNO₃ varlığında en iyi yüzey alanı sonucunun 1200 m²/g olarak elde edildiği gözlemlenmiştir [7].

“Preparation of silica aerogel from TEOS” başlıklı çalışmada TEOS’un sol-jel polimerizasyonu ile silika aerogel sentezlenmiştir. Hidroliz zamanının alkojel üzerine etkileri silika aerogel özelliklerine etkileri incelenmiştir. BET ile karakterizasyon sonucunda, aerojellerin yüksek yüzey alanları olan gözenekli malzemeler olduğu belirlenmiştir. Hidrolizden sonra NH₃ eklenerek güçlü asidik şartlar oluşturulmuş ve jelleşme daha hızlı meydana gelmiştir. Ayrıca HCl miktarı ve hidroliz süresi gibi

değişkenlerin gözenek özelliklerini etkilediği gözlemlenmiştir. Hidroliz süresi artışının yüzey alanı, yoğunluğunu ve gözenek hacmini arttırdığı tespit edilmiştir [16].

“Structural development of silica gels aged in TEOS” başlıklı çalışmada farklı miktarlarda tetraetilortosilikat (TEOS) kaynağı kullanarak silika aerogel sentezlemiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde % 70 TEOS içeren aerojellerde yaşlandırma sürelerinin artmasıyla birlikte yoğunluğun artıp, gözenek çap ve yüzey alanının azaldığı ve kurutma sıcaklığının artması ile de yoğunluklarının azaldığı ($0,112 \text{ g/cm}^3$ ‘den $0,0775 \text{ g/cm}^3$ ’e) gözlemlenmiştir [17].

“Synthesis and characterization of micrometer-sized silica aerogel nanoporous beads” başlıklı çalışmada başlangıç maddesi olarak tetraetilortosilikat (TEOS), asit katalizörü olarak okzalik asit kullanarak sol jel yöntemi ile atmosferik şartlar altında kurutma yapılarak yüksek spesifik yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip silika aerogel sentezlenmiştir. Çözücü değişimi aşamasında n-hekzan kullanılmış ve TMCS ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Baz katalizörünün ekleme süresi değiştirilmiş ve bu değişimin sentezlenen silika aerogelin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Baz katalizörünün ekleme süresinin artması ile birlikte yüzey alanı 819 ’dan $1108 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a, gözenek çapı 12 ’den 17 nm ’ye ve gözenek hacmi de $2,65$ ’ ten $4,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’a artmış, yoğunluk ise $0,11$ ’den $0,06 \text{ g/cm}^3$ ’e düşmüştür. Termogravimetrik (TG) analiz sonucunda; aerojellerin 320°C ’ye kadar hidrofobik, 320°C ’nin üzerinde ise Si-CH_3 gruplarının aerojelden uzaklaşmasıyla birlikte hidrofilik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre analizi sonucunda 850 ve 2965 cm^{-1} ’de görülen Si-CH_3 pikleri ise TMCS ile yapılan yüzey modifikasyonun gerçekleştiğini göstermiştir [18].

“Synthesis of flexible silica aerogel using methytrimethoxysilane (MTMS) precursor” başlıklı çalışmada metiltrimetoksisilan (MTMS) kullanarak süper kritik şartlarda kurutma yöntemi ile silika aerogel sentezlenmiştir. Tek aşamalı ve iki aşamalı sol jel yöntemleri ile elde edilen aerojellerin karakterleri incelenmiştir. Tek aşamalı proses ile elde edilen aerojellerin sürekli yapıda olmadığı, iki aşamalı sol jel yöntemiyle elde edilen aerojele göre daha az esnek olduğu ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hidroliz tamamlanmadan önce gerçekleştiği görülmüştür. İki aşamalı sol jel yöntemi kullanarak üretilen aerogel süreci incelendiğinde ise asidik koşullarda hidroliz tamamlanmış, 24 saat sonra baz katalizörü eklenmiştir. Yoğunlaşma reaksiyonundan sonra ise sürekli yapıda oldukça esnek aerojeller

sentezlenmiştir. Ayrıca Metanol/MTMS molar oranının arttırılması ile birlikte jelleşme süresinin 2 saatten 16 saate kadar çıktığı, büzülme hacminin % 28'den % 7'ye ve yoğunluğun da 100 kg/m^3 'ten 40 kg/m^3 'e düştüğü görülmüştür. Diğer bir parametre olarak kullanılan baz katalizör derişiminin etkisi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda kullanılan baz konsantrasyonu 10 M'dan az olduğunda baz katalizörü yetersiz geldiği için yoğunlaşma reaksiyonunun tamamlanamadığı ve çökelmeler olduğundan jelleşme aşamasının tamamlanamadığı gözlemlenmiştir. Baz konsantrasyonu 10 M üstünde çalışıldığında ise hacim büzülmesinin % 20'den % 30'a ve yoğunluğun da 45 kg/m^3 'den 63 kg/m^3 'e yükseldiği belirlenmiştir [19].

“Ambient pressure dried TEOS-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids” başlıklı çalışmada kurutulmuş TEOS kullanılarak sol-jel prosesiyle silika aerogel sentezlemiştir. TEOS, metanol, H_2O ve okzalik asit karıştırılmış ve sol eldesi gerçekleşmiştir. Ardından eklenen amonyum hidroksit (NH_4OH) ile jel eldesi gerçekleştirilmiştir. Hekzanla yapılan yer değiştirme işlemi sonucunda etkisi incelenmek amaçlı çeşitli kurutma sıcaklıkları denenmiştir. Çevre basıncında 50°C 'de, 150°C 'de ve 200°C 'de 1 saat kurutma yapılmasının ardından karakterizasyon çalışmaları (FTIR ve BET) yapılmıştır. Analizler sonucunda sıcaklık artışıyla malzemede istenen değerlerin görülmesinde azalma farkedilmiştir. Bu nedenle 50°C kurutma ile yapılan çalışmada düşük yoğunluklu, yüksek gözenek çapına sahip aerogel elde edildiği gözlemlenmiştir. [20]

Bundan sonraki kısımda ise hidrofobik silika aerogel sentezlemek için gerçekleştirilen literatür çalışmaları sunulmuştur.

“Effect of mixed catalysts system on TEOS-based silica aerogels dried at ambient pressure” başlıklı çalışmada aerojeller sol jel prosesi kullanılarak TEOS başlangıç malzemesi ile çevresel basınçta kurutma yöntemi ile üretilmiştir. Yüzey modifikasyonu için Hekzametildisilazen (HMDS) kullanılmış ve hidrofobik silika aerojeller sentezlenmiştir. Sentezlenen aerojellere Fourier Transform Infrared Spektrumları (FTIR) ve Transmission electron microscopy (TEM) analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları incelendiğinde sentezlenen silika aerogelin $0,065 \text{ g/cm}^3$ ile düşük yoğunluğa ve %95 şeffaflık özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan temas açısı analizi neticesinde 153° derece ile yüksek hidrofobik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir [21].

“Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor” başlıklı çalışmada ön başlatıcı olarak TEOS kullanarak ortam basıncında kurutma yöntemi ile düşük yoğunluklu hidrofobik silika aerojel sentezlemiştir. İlk olarak TEOS, metanol ile seyreltilmiş ve 1,4 ml oksalik asit eklenip 1 saat karıştırılarak homojen çözelti hazırlanmıştır. Sonrasında su eklenip, karıştırılması ile hidroliz gerçekleştirilmiştir. 12 saat sonra baz katalizör aşamasında 0,4 ml NH_4OH eklenerek 5 dakika karıştırılmış ve kondenzasyon aşaması tamamlanmıştır. Kondenzasyon işlemi sonrasında oluşan alkojel, yaşlandırma işlemi için 1 saat 50 °C’de bekletilmiştir. Yaşlandırma işleminin ardından 50 °C’de hekzan içerisinde 24 saat bekletilerek çözücü değişimi gerçekleştirilmiştir. Çözücü değişimi işleminin ardından oluşan alkojele hidrofobiklik kazandırmak için 50 °C’de hekzametildisilan (HMDS) ile 24 saat yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve ortam basıncında kurutma işleminin ardından hidrofobik aerojel üretilmiştir. Yapılan çalışmalarda karıştırma zamanının etkisi, asit katalizör ve baz katalizör konsantrasyonu gibi parametreler ele alınmıştır. Karıştırma zamanı 15, 60, 90 dakika arasında değiştirilerek karıştırma zamanının jelleşme hızına ve yığın yoğunluğa etkisine incelenmiştir. Karıştırma zamanı 15 dakika olduğunda daha az gözenekli ve daha küçük partikül boyutlu silika aerojel elde edilirken, 90 dakika olduğunda yoğun silika ağ yapısının yanı sıra yüksek yoğunluk gözlemlenmiştir. 60 dakika olan karıştırma işlemi sonuçlarına bakıldığında ise düşük yoğunluklu, daha iyi gözenekli ve partikül boyutlu aerogeller üretildiği tespit edilmiştir. Yapılan bu 3 deneme sonrasında karıştırma zamanı 60 dakika olarak seçilmiştir. Diğer bir parametre olan asit katalizörünün konsantrasyonu arttıkça jelleşme süresinin 3 günden 1 dakikaya kadar düştüğü görülmüştür. Oksalik asit konsantrasyonu arttığında ise sol daha asidik hale gelmiştir. Oksalik asit konsantrasyonunun artması ile kurutma esnasında jel büzülmesi artmış ve daha küçük partikül ve gözenek boyutlu aerogeller oluşmuştur. Artan oksalik asit konsantrasyonu neticesinde jelleşme süresi azaldığı için zayıf zincirler oluşmuştur. Bu sonuçlar neticesinde asit katalizörünün konsantrasyonu 0,001 M olarak seçilmiştir. Diğer bir parametre olan baz katalizörünün (NH_4OH) molaritesi arttıkça kondenzasyon reaksiyonlarının süresi kısalmış ancak daha yüksek yoğunluklu aerogeller ile daha küçük partikül boyutuna sahip aerogeller üretildiği gözlemlenmiştir. Yapılan bu analizler neticesinde ise baz katalizörünün optimum molaritesi 1 M olarak seçilmiştir [22].

“Preparation of super hydrophobic silica aerogel and study on its fractal structure” başlıklı çalışmada silika aerojeller iki aşamalı bir asit/baz prosesi üzerinden tetraethoxysilane (TEOS), etanol (EtOH), su (H_2O), hidroklorik asit (HCl) ve amonyak molar oranları sırası ile 1:6:8:1.0 $\times 10^{-3}$:1.1 $\times 10^{-2}$ değerlerinde sabit tutularak; N, N-dimetilformamid (DMF) / TEOS (G) molar oranlarını ise 0-1,2 değerleri arasında değiştirilerek hazırlanmıştır. İki yaşlandırma işlemi aşamasından sonra, bunlar izopropil alkol (IPA) / trimetilklorosilan (TMCS) / n-heksan çözeltisi ile 60 °C’de modifiye edilmiştir. Buradan 0,8 deki G değerinde, 3 ay süre ile suya maruz bırakıldığında: düşük yoğunluklu (yaklaşık 0,2 g cm⁻³) ve minimum hacim düşüşü (yaklaşık %6) ile toplam su tutma oranı %5,1 ve temas açısı 178 derece sonuçlarına ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra, aerojeller (G = 0,8) daha yüksek hacimli fraktal (kırılma) boyut (1,8) ve daha üniform partikül boyutlarına sahip olmuştur [23].

“Hydrophobic silica aerogel production at KEK” başlıklı çalışmada geçirgenlik, yoğunluk gibi optik özelliklerin aerogel karakterizasyonu üzerinde etkilerini gözlemlemek için sentez esnasında farklı çözücüler kullanılmıştır. Çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanılarak süper kritik koşullarda sentezlenen aerojeller, metanol kullanılarak sentezlenenlere göre daha şeffaf olarak gözlemlenmiştir. DMF ile sentezlenen aerojeller daha ince parçacık yapılı SiO₂ oluşturarak daha şeffaf hale gelmiştir. Ayrıca DMF kullanıldığında jelleşme süresi düşürülerek daha kısa sürede daha şeffaf aerojeller üretilmiştir [24].

“Transparent superhydrophobic films possessing high thermal stability and improved moisture resistance from the deposition of metiltrimetoksisilan (MTMS) - based aerogels” başlıklı çalışmada başlangıç maddesi olarak MTMS kullanılarak süper hidrofobik silika aerojeller hazırlanmış, farklı çözücü (metanol) miktarlarının, süperhidrofobiklik, geçirgenlik, mikroyapı, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon davranışı ve gözenek boyutları üzerindeki etkileri incelenmiştir. MTMS:metanol molar oranının 1:35 olduğu durumda yüksek geçirgenlikte (yaklaşık % 90) ve 161 derece temas açısı değeri ile süperhidrofobik aerogel elde edilmiştir [25].

“Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure” başlıklı çalışmada ortam basıncında kurutma yöntemi ile başlangıç maddeleri olan TEOS ve tetraizopropoksit (TTIP) hidrolizi ve kondenzasyon

(yoğunlaştırma) reaksiyonları sonrası süperhidrofobik SiO₂ ve SiO₂ / TiO₂ kompozit aerogeller sentezlenmiştir. Kompozit aerogeller TEOS: TTIP: EtOH: asidik su: bazik su molar oranlarını sırasıyla 1: 8: 1: 5: 0,2 değerlerinde ve oksalik asit ve NH₄OH konsantrasyonlarını sırası ile 0,008M ve 0,5 M değerlerinde sabit tutarak hazırlanmıştır. Çözücü ve yüzey modifikasyonları değiştirilerek SiO₂ aerogel ve SiO₂ / TiO₂ kompozit aerogelleri 152° gibi yüksek temas açısı göstermiştir. Sonuçlar aerogellerin üç boyutlu nanogeçirgen yapıya ve SiO₂ 765m² / g TiO₂ 735 m²/g özgül yüzey alanlarına sahip olduğunu göstermiştir [26].

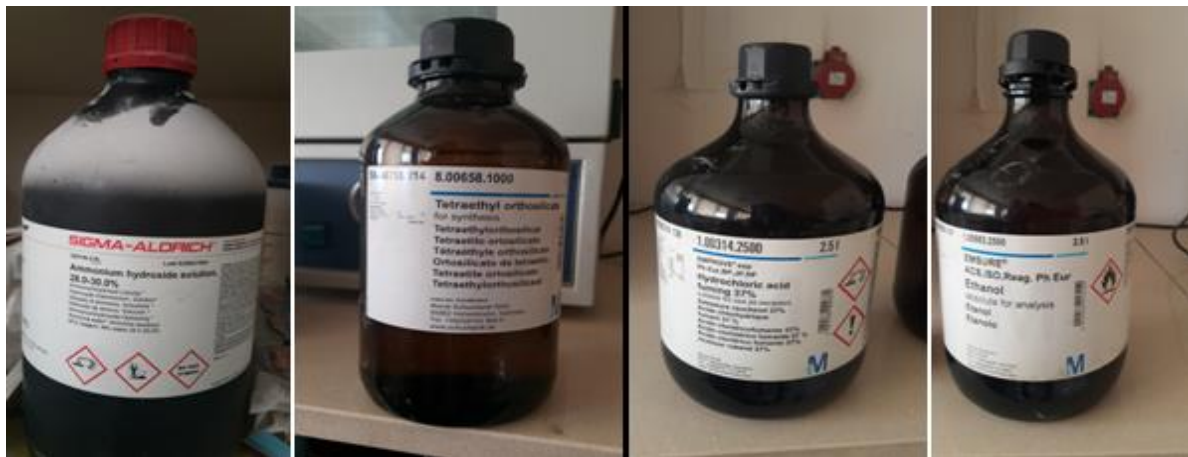
“One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel via in situ surface modification” başlıklı çalışmada başlangıç maddesi olarak tetraetilortosilikat (TEOS) ve trimetilklorosilan (TMCS) kullanılarak, ortam basıncında bir hidrofobik silika aerogelin yüzey modifikasyonu yolu ile tek-aşamalı sentezi gerçekleştirilmiştir. Başlangıç maddesi olarak sadece TEOS (TMCS’siz yüzey modifikasyonu prosedürü) ile hazırlanan ürünler hidrofilik özellik sergilediği görülmüştür. TEOS ve TMCS ortak öncüleri ile elde edilen aerogelin ise hidrofobik davranış sergilediği görülmüştür. Bu çalışmada birden fazla kimyasal modifikasyon yaklaşımının aksine, prosedür basitleştirilerek tek-aşamalı bir sentez ile işlem süresi 2 haftadan 2 güne kadar kısaldığı ifade edilmiştir [27].

5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak TEOS, asit katalizör olarak HCl ve baz katalizör olarak amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanarak iki adımlı bir sol-jel reaksiyonu ile öncelikle hidrofilik silika aerogel üretilmiştir. Silika aerojellere yüzey modifikasyonu ile hidrofobiklik kazandırmak amacıyla 3 farklı kimyasal seçilmiştir. Bu kimyasallar metiltrimetoksisilan (MTMS), heksametildisilazen (HMDS), trimetilklorosilan (TMCS) 'dır. Sonrasında parametre olarak farklı molaritelerde asit ve baz derişimlerinde çalışılarak, bu değışimlerin hidrofobik silika aerojeller üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Son olarak TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılarak üretilen aerojellerin hidrofobiklik özelliğini daha da arttırmak amacıyla baz katalizör ekleme aşamasında dimetilformamid (DMF) kullanılarak hidrofobiklik üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Farklı parametreler uygulanarak sentezlenen silika aerojellere çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmış, seçilen parametrelerin sentezlenen aerojeller üzerindeki etkisi incelenmiştir.

5.1. Kullanılan Malzemeler

Hidrofilik ve hidrofobik silika aerogel üretiminde kullanılan malzemeler TEOS, etanol saf su, hidroklorik asit, amonyum hidroksit, n-hekzan, TMCS, HMDS ve MTMS'dır. Resim 5.1'de kullanılan Amonyum hidroksit, TEOS, HCl ve Etanol gösterilmiştir.



Resim 5.1. NH_4OH , TEOS, HCl ve Etanol

Kullanılan malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir:

TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$): Silika aerogelin üretiminde silis kaynağı olarak % 99 saflıkta Merck marka tetraethylorthosilicate kullanılmıştır.

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Silika aerogel üretiminde başlangıç aşamasında çözücü olarak ve yaşlandırma basamağında ise Merck marka saf etanol kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl): Silika aerogelin üretiminde asit katalizörü olarak Merck marka % 37 lik HCl kullanılmıştır.

Amonyum Hidroksit (NH_4OH): Silika aerogelin üretiminde baz katalizörü olarak Sigma Aldrich marka (28,0-30,0 % NH_3) amonyum hidroksit kullanılmıştır.

Hekzan: Yaşlandırma işlemi sonrasında çözücü değişimi için, yüzey modifikasyon işlemleri sırasında modifikasyon ajanları ile birlikte ve son olarak yıkama aşamasında Merck marka hekzan kullanılmıştır.

TMCS: Yüzey modifikasyon işlemleri sırasında Merck marka TMCS kullanılmıştır.

HMDS: Yüzey modifikasyon işlemleri sırasında Merck marka HMDS kullanılmıştır.

MTMS: Yüzey modifikasyon işlemleri sırasında Merck marka MTMS kullanılmıştır.

DMF: Kondenzasyon basamağında Merck marka DMF kullanılmıştır.

Kullanılan bazı kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.1 'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler

TEOS	Kimyasal formül	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$
	Yoğunluk	940,00 kg/m^3
	Kaynama noktası	169 °C
	Erime noktası	-77 °C
Hidroklorik Asit	Kimyasal formül	HCl
	Molekül ağırlığı	36.46 g/mol
	Yoğunluk	1.18g/ cm^3
	CAS numarası	[7647-01-0]

Çizelge 5.1. (devam) Fiziksel ve kimyasal özellikler

Hidroklorik Asit	Erime noktası	-27.32 °C (247 K)
	Kaynama noktası	110 °C (383 K)
Amonyum Hidroksit	Kimyasal formül	NH ₄ OH
	Yoğunluk	0,91 g/cm ³
	Molekül ağırlığı	35,04 g/mol
HMDS	Kimyasal formül	C ₆ H ₁₉ NSi ₂
	Molekül ağırlığı	161.39 g·mol ⁻¹
	Yoğunluk	0,77 g cm ⁻³
	Erime noktası	-78 °C
	Kaynama noktası	126 °C
Hekzan	Kimyasal formül	C ₆ H ₁₄
	Molekül ağırlığı	86,18 g/mol
	Renk	Renksiz
	Fiziksel görünüş	Berrak, tortusuz
	Kaynama noktası	68,7 °C
	Yoğunluk	0,656-0,682 g/cm ³
	Suda çözünürlük	Çözünmez
Saf su	Kimyasal formül	H ₂ O
	Yoğunluk	1,0 g/cm ³
	Molekül ağırlığı	18,02 g/mol

5.2. Hidrofilik Silika Aerojel Sentezi

Yapılan araştırmalar incelendiğinde asit katalizörü kullanıldığında genellikle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrası zayıf bağlarla bağlı, lineer dallanmış ve mikro gözenekli yapılar olduğu görülmüştür. Baz katalizör kullanıldığında ise sol jel prosesinde yüksek yoğunlukta, kuvvetli bağlarla bağlı uniform partikül yapısına sahip aerogeller üretildiği görülmüştür. Çift aşamalı asit-baz katalizörü tercih edildiğinde ise oluşan çapraz bağların artarak, daha yoğun gözenek dağılımına sahip yapıların olduğu ve mikro gözenek yapısının azaldığı gözlemlenmiştir. Çift aşamalı asit-baz katalizörü kullanarak, hidrofilik silika aerogel sentezlemek için kullanılan malzemelerin hacimsel oranları literatür çalışmasından yararlanılarak belirlenmiştir [23].

Çizelge 5.2. Kullanılan malzemelerin hacimsel miktarları (ml)

	TEOS	EtOH	H ₂ O	HCl	NH ₄ OH	DMF
Asit katalizli prosedür	0,302	0,316	0,024	0,014	-	-
Baz katalizli prosedür	-	0,158	0,171	-	0,015	-
Toplam	0,302	0,474	0,195	0,014	0,015	-

İlk olarak 3,02 ml TEOS, 3.16 ml EtOH, 0,24 ml su ve 0,14 ml, 0,5 M hidroklorik asit ağzı kapalı bir şişe içerisinde balıklı manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 °C’ de 1 saat karıştırılarak hidroliz gerçekleştirilir. Daha sonra 1,58 ml EtOH, 1,71 ml su ve 0,15 ml, 0,6 M NH₄OH katalizörü eklenerek 25 °C’ de 40 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Hazırlanan bu numuneler jelleşme işlemi için 25 °C’deki etüvde 2 gün bekletilir ve jelleşme işlemi tamamlanır. Jelleşme işlemi için Resim 5.2.’de gösterilen EV 018 marka etüv kullanılmıştır.



Resim 5.2. Deneylerde kullanılan EV 018 marka etüv

Aerojelin, yaşlandırma aşamasındaki çözeltinin hacmine oranı; Aerojel hacmi / Yaşlandırma sol hacmi = 1/3.1 olarak alınmıştır. Aerojel oluşturmak için kullandığımız çözelti hacmi 10 ml’dir. Yaşlandırma işleminde kullandığımız toplam çözelti hacmi 31 ml olacak şekilde; hacimce %70 TEOS/EtOH çözeltisi; 18 ml EtOH ve 13 ml TEOS kullanılarak hazırlanır. Jelleşme işlemi tamamlanmış olan jeller hazırlanan çözelti içerisine konularak 70 °C’deki etüvde 16 saat bekletilir. Yaşlandırma işlemi, silika ağına yeni monomerlerin eklenmesi ve siloksanın çapraz bağ derecesinin artmasıdır. Yaşlanma sırasında oluşan aerojelin, katılık ve mukavemet değeri artmakta ve jel bağları

kuvvetlenmektedir. Yaşlandırma işleminin ardından 45 °C de hekzan içerisinde 24 saat bekletilen hidrojelın gözenekleri içerisindeki gözenek sıvısı uzaklaştırılarak çözücü değişimi gerçekleştirilir. Yıkama işlemi için silika arojeller, jelin tamamını kaplayacak miktarda hekzan içerisinde 40 °C etüvde 2 saat bekletilir. Son olarak kurutma işlemi için 55 °C de 24 saat etüvde bekletilir. Ürünün takibi yapılarak daha erken kurumuş ise etüvden alınabilir. Kurutma işleminin yapılmasındaki amaç jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzülmeyi en aza indirmektir. Kurutma sonrası elde edilen silika arojelin fotoğrafı Resim 5.3’de gösterilmektedir.



Resim 5.3. 0,5 M HCl ve 0,6 M NH₄OH ile sentezlenen hidrofilik silika arojel

5.3. Farklı Modifikasyon Çözeltileri (TMCS, MTMS ve HMDS) Kullanarak Hidrofobik Silika Arojel Sentezi

Kurutma basamağına kadar aynı şartlarda (miktar, sıcaklık, bekleme süreleri) elde edilen hidrofilik silika arojel üretimi yeniden yapılır. Daha sonra arojele hidrofobiklik kazandırmak amacı ile hacimce oranı n-hekzan/TMCS=10/1, n-hekzan/ MTMS =10/1, n-hekzan/ HMDS =10/1 olan çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan bu modifikasyon çözeltilerinin her biri jel ile karıştırılarak 55 °C’de 24 saat bekletilir. Modifikasyon çözeltileri, jel yüzeyindeki SiOH grupları ile reaksiyona girer ve jele hidrofobiklik kazandırılır. Son olarak modifiye edilmiş jeller 40 °C’de 2 saat hekzan ile yıkandıktan sonra 55 °C etüvde yaklaşık 24 saat kurumaya bırakılır. Kurutma işleminin ardından hidrofobik silika arojeller elde edilir. Elde edilen hidrofobik silika arojelllerden TMCS ile hazırlanan numune 4T, MTMS ile hazırlanan numune 4M, HMDS ile hazırlanan numune 4H olarak adlandırılmıştır.

5.4. Farklı Derişimlerde Asit Katalizörü *HCl* Kullanarak TMCS, MTMS ve HMDS ile Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi

İlk olarak 3,02 ml TEOS, 3.16 ml EtOH, 0,24 ml su ve farklı molar derişimlerinde 0,14 ml hidroklorik asit ağzı kapalı plastik şişe içerisinde balıklı manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 °C’ de 1 saat karıştırılarak hidroliz gerçekleştirilir. Daha sonra 1.58 ml EtOH, 1,71 ml su ve 0,6 M 0,15 ml NH₄OH eklenerek 25 °C’ de 40 dakika manyetik karıştırıcı (Resim 5.4) yardımıyla karıştırılır.



Resim 5.4. Manyetik karıştırıcı üzerindeki numuneler

Hazırlanan bu numuneler 25 °C’deki etüvde 2 gün bekletilerek jelleşme işlemi tamamlanır (Resim 5.5).



Resim 5.5. Jelleşmesi tamamlanmış numuneler

Yaşlandırma işlemi için hacimce %70 TEOS/EtOH (18 ml EtOH ve 13 ml TEOS) toplam 31 ml çözelti olacak şekilde hazırlanır. Jelleşme işlemi tamamlanmış olan jeller, hazırlanan çözelti içerisinde konularak 70 °C’deki etüvde 16 saat bekletilir. Yaşlandırma işleminin ardından 45 °C lik hekzan içerisinde 24 saat bekletilen hidrojelın gözenekleri içerisindeki gözenek sıvısı uzaklaştırılarak çözücü değişimi gerçekleştirilir.

Yukarıda anlatılan işlemler aşağıdaki Çizelge 5.3'te verilen molar derişimlerde, 9 ayrı numune için tekrarlanır. Çizelge 5.3'te görülen, numunelerin adlandırılmasında kullanılan T, M, H harfleri modifikasyon işlemleri sırasında kullanılan trimetilklorasilan, metiltrimetoksisilan ve hekzametildisilazen kimyasallarını temsil etmektedir.

Çizelge 5.3. Farklı derişimlerde asit katalizör kullanılarak üretilen aerogellerin adlandırılması

NUMUNE ADI	NH ₄ OH	HCl	Modifikasyon çözeltisi
1T	0,6 M	0,025 M	TMCS
2T	0,6 M	0,05 M	TMCS
3T	0,6 M	0,1 M	TMCS
4T	0,6 M	0,5 M	TMCS
1M	0,6 M	0,025 M	MTMS
2M	0,6 M	0,05 M	MTMS
3M	0,6 M	0,1 M	MTMS
4M	0,6 M	0,5 M	MTMS
1H	0,6 M	0,025 M	HMDS
2H	0,6 M	0,05 M	HMDS
3H	0,6 M	0,1 M	HMDS
4H	0,6 M	0,5 M	HMDS

Daha sonra aerojele hidrofobiklik kazandırmak amacı ile hacimce oranı n-hekzan/TMCS=10/1, n-hekzan/MTMS =10/1, n-hekzan/HMDS =10/1 olan çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan bu modifikasyon çözeltilerinin her biri jel ile karıştırılarak 55 °C'de 24 saat bekletilir. Modifikasyon çözeltileri, jel yüzeyindeki SiOH grupları ile reaksiyona girer ve jele hidrofobiklik kazandırılır. Son olarak modifiye edilmiş jeller 40 °C'de 2 saat hekzan ile yıkandıktan sonra 55 °C etüvde yaklaşık 24 saat kurumaya bırakılır. Kurutma işleminin ardından üretilen hidrofobik silika aerojele ait görsel Resim 5.6.'da verilmiştir.



Resim 5.6. Kurutma işlemi tamamlanmış numune

5.5. Farklı Derişimlerde Baz Katalizörü NH_4OH Kullanarak TMCS, MTMS ve HMDS ile Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi

İlk olarak 3,02 ml TEOS, 3,16 ml EtOH, 0,24 ml su ve 0,5 M, 0,14 ml hidroklorik asit ağzı kapalı plastik şişe içerisinde balıklı manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 °C’ de 1 saat karıştırılarak hidroliz gerçekleştirilir. Daha sonra 1,58 ml EtOH, 1,71 ml su ve farklı derişimlerde 0,15 ml NH_4OH eklenerek 25 °C’ de 40 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Hazırlanan numuneler 25 °C’deki etüvde 2 gün bekletilerek jelleşme işlemi tamamlanır. Yaşlandırma işlemi için hacimce %70 TEOS/EtOH (18 ml EtOH ve 13 ml TEOS) toplam 31 ml olacak şekilde çözelti hazırlanır. Jelleşme işlemi tamamlanmış olan aerojeller, hazırlanan çözelti içerisine konularak 70 °C’deki etüvde 16 saat bekletilir. Yaşlandırma işleminin ardından 45 °C lik hekzan içerisinde 24 saat bekletilen hidrojin gözenekleri içerisindeki gözenek sıvısı uzaklaştırılarak çözücü değişimi gerçekleştirilir.

Yukarıda anlatılan işlemler aşağıdaki çizelgede verilen molar derişimlerde, 9 ayrı numune için tekrarlanır. Çizelge 5.4’te görülen, numunelerin adlandırılmasında kullanılan T, M, H harfleri modifikasyon işlemleri sırasında kullanılan trietilklorasilan, metiltrimetoksisilan ve hekzametildisilazen kimyasallarını temsil etmektedir.

Çizelge 5.4. Farklı derişimlerde baz katalizör kullanılarak üretilen aerogellerin adlandırılması

NUMUNE ADI	HCl	NH ₄ OH	Modifikasyon çözeltisi
4T	0,5 M	0,6 M	TMCS
5T	0,5 M	0,5 M	TMCS
6T	0,5 M	0,7 M	TMCS
7T	0,5 M	1 M	TMCS
4M	0,5 M	0,6 M	MTMS
5M	0,5 M	0,5 M	MTMS
6M	0,5 M	0,7 M	MTMS
7M	0,5 M	1 M	MTMS
4H	0,5 M	0,6 M	HMDS
5H	0,5 M	0,5 M	HMDS
6H	0,5 M	0,7 M	HMDS
7H	0,5 M	1 M	HMDS

Daha sonra aerojele hidrofobiklik kazandırmak amacı ile hacimce oranı n-hekzan/TMCS=10/1, n-hekzan/MTMS =10/1, n-hekzan/HMDS =10/1 olan çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan bu modifikasyon çözeltilerinin her biri jel ile karıştırılarak 55 °C’de 24 saat bekletilir. Modifikasyon çözeltileri, jel yüzeyindeki SiOH grupları ile reaksiyona girer ve jele hidrofobiklik kazandırılır. Son olarak modifiye edilmiş jeller 40 °C’de 2 saat hekzan ile yıkandıktan sonra 55 °C etüvde yaklaşık 24 saat kurumaya bırakılır (Resim 5.7).



Resim 5.7. Kurutma işlemi tamamlanmış numuneler

5.6. Kondenzasyon Aşamasında DMF Kullanarak Hidrofobik Silika Aerojel Sentezi

Trimetilklorasilan, metiltrimetoksisilan ve hekzametildisilazen kullanılarak sentezlenen aerojellerden en iyi hidrofobiklik değerini modifikasyon aşamasında TMCS kullanılan numuneler göstermiştir. Resim 5.8’de de görüldüğü gibi aerojel üzerine damlatılan suyun tamamen top gibi kaldığı ve ölçüm yapmadan bile hidrofobik olduğu gözlenebilmektedir. TMCS kullanılarak hazırlanan aerojelleri superhidrofobik yapabilmek amacı ile en iyi hidrofobiklik sonuçlarını elde ettiğimiz molar derişimlerde çalışıp, kondenzasyon aşamasında DMF kullanarak 2 ayrı numune daha sentezlenmiştir (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5. DMF kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojel numunelerinin adlandırılması

NUMUNE ADI (TMCS’li)	NH ₄ OH	HCl	DMF
4 TD	0,6 M	0,5 M	0,77 ml
7 TD	1,0 M	0,5 M	0,77 ml

İlk olarak 2,79 ml TEOS, 2,91 ml EtOH, 0,23 ml su ve 0,13 ml hidroklorik asit ağzı kapalı plastik şişe içerisinde balıklı manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 °C’ de 1 saat karıştırılarak hidroliz gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1.46 ml EtOH, 1,57 ml su ve 0,14 ml NH₄OH ve 0,77 ml DMF eklenerek 25 °C’ de 40 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak kondenzasyon aşaması tamamlanır (Çizelge 5.6). Hazırlanan bu numuneler 25 °C’deki etüvde 2 gün bekletilir ve jelleşme işlemi tamamlanır. Yaşlandırma işlemi için hacimce %70 TEOS/EtOH (18 ml EtOH ve 13 ml TEOS) 31 ml olacak şekilde çözelti hazırlanır. Jelleşme işlemi tamamlanmış olan jeller, hazırlanan çözelti içerisinde konularak 70 °C’deki etüvde 16 saat bekletilerek yaşlandırma işlemi tamamlanır. Devamında çözücü değişimi için 45 °C lik hekzan içerisinde 24 saat bekletilen hidrojelın gözenekleri içerisindeki gözenek sıvısı uzaklaştırılır. Daha sonra aerojele hidrofobiklik kazandırmak amacı ile hacimce oranı n-hekzan/TMCS=10/1 olan çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan bu modifikasyon çözeltilerinin her biri jel ile karıştırılarak 55 °C’de 24 saat bekletilir. Modifikasyon çözeltileri, jel yüzeyindeki SiOH grupları ile reaksiyona girer ve jelle hidrofobiklik kazandırılır. Son olarak modifiye edilmiş jeller 40 °C’de 2 saat hekzan ile yıkandıktan sonra 55 °C etüvde yaklaşık 24 saat kurumaya bırakılır.

Çizelge 5.6. Kullanılan malzemelerin hacimsel miktarları (ml)

	TEOS	EtOH	H ₂ O	HCl	NH ₄ OH	DMF
Asit katalizli prosedür	0,279	0,291	0,023	0,013	-	-
Baz katalizli prosedür	-	0,146	0,157	-	0,014	0,077



Resim 5.8. Hidrofobik silika aerogel üzerinde su damlalarının görüntüsü

5.7. Silika Aerogel Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen hidrofobik silika aerojellerin yapısal özelliklerini belirlemek amacı ile bazı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu karakterizasyon çalışmalarından, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analizi ile sentezlenen silika aerojellerin yapısında bulunan kimyasal grupların tespiti, N₂ adsorpsiyon analizi ile silika aerogeldeki yüzey alanı, ortalama gözenek çap ve hacminin belirlenmesi, Scanning Electron Microscopy (SEM) analizi ile gözenek yapısının belirlenmesi, Thermogravimetric (TGA) analiz ile numunelerin sıcaklıkla birlikte yapılarında meydana gelen değişikliğin belirlenmesi ve son olarak hidrofobiklik ve hidrofiliklik değerlerinin ölçülmesi için temas açısı analizleri yapılmıştır.

5.7.1. FTIR analizi

Organik bileşiklerin tanımlanması amacı ile FTIR Spektrum Cihazı kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin Infrared (IR) spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasındır. Molekölün yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılır. Maddeyle infrared ışığı etkileştiğinde, kimyasal bağlar gerilir, sıkışır, eğrilir. Bunun sonucunda yapıdaki fonksiyonel gruplar, yapının geri kalanından bağımsız bir şekilde, belli dalga sayısında IR ışığını absorplarlar.

Sentezlenen silika aerojellerin yapısında bulunan kimyasal bağların tespiti için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır. Analiz edilecek numuneler katı olduğu ve infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için için referans madde olarak potasyum bromür (KBr) kullanılmıştır. Kullanılan KBr ‘nin nem içermesi durumunda içerdiği nem IR spektrumda hatalı bantların gözlenmesine neden olacağı için KBr’nin nem içermemesine özen gösterilmelidir. Analiz aşamasından önce katı silika aerojeller toz haline getirilerek KBr ile karıştırılmıştır. Bu karışım, Resim 5.9 ‘da gösterilen Graseby Specac marka pres cihazı ile 7 tonluk kuvvet uygulanarak dairesel tablet haline getirilmiştir (Resim 5.10).



Resim 5.9. Graseby Specac marka pres cihazı



Resim 5.10. KBr ile hazırlanmış silika aerogel pelletleri

Elde edilen bu pelletlerin analizi Resim 5.11’de gösterilen JASCO marka FTIR-480 Plus cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Resim 5.11. JASCO marka FTIR cihazı

5.7.2. N₂ adsorpsiyon analizi

BET (Brunauer Emmett Teller) Metodu: Cihaz mikro, mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Yöntem, numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanır. Bu hesaplamada Brunauer Emmett ve Teller teorisi kullanıldığından cihazın yaygın bir diğer ismi BET’tir. Bu cihaz ile –198 °C deki sıvı azot ortamında, azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m²/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir.

Sentezlenen silika aerojellerin N₂ adsorpsiyon analizi Resim 5.12.’de görülen Nova 2200 marka yüzey alanı ve gözenek çapı belirleme cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonucunda

malzemenin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çap dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir.



Resim 5.12. N₂ adsorpsiyon analiz cihazı

Öncelikle analizi yapılacak numunelerin ağırlığı kararlaştırılır. Tartılan numuneler cihazın degaz haznelerine yerleştirilir ve 3 saat boyunca degaz işlemi yapılarak gaz uzaklaştırılır. Degaz işleminden sonra tekrar tartılan numuneler cihazın analiz bölümüne yerleştirilir. Analizde kullanılan programa hücre tipi, analiz noktaları, numune ağırlığı gibi parametreler girilir ve numunelerin analizi yapılır. Analiz sonucunda numuneye ait adsorpsiyon izotermi elde edilir.

5.7.3. SEM analizi

Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip FEI Nova NanoSEM 430 Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Farklı ölçeklerde büyütülerek, numunelerin yüzey yapısı, tane boyutları, geometrisi hakkında bilgi edinilmiştir.

5.7.4. Simultane termal analiz sistemi (TG-DTA, TG-DSC, TG) TGA analizi

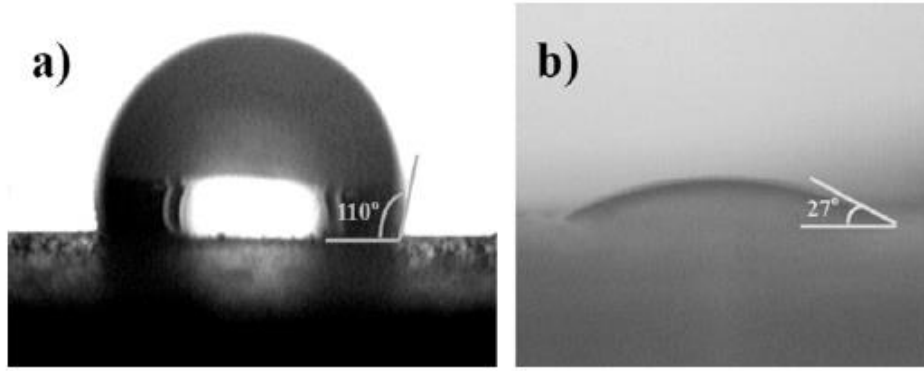
Genel olarak termogravimetri malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı veya kazanımlarının belirlenmesi amacıyla kullanılır.

Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır. Kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilir. Alternatif olarak, numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, deney numunesinin kütlelerinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyondur.

Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisi olarak adlandırılır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütleindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir.

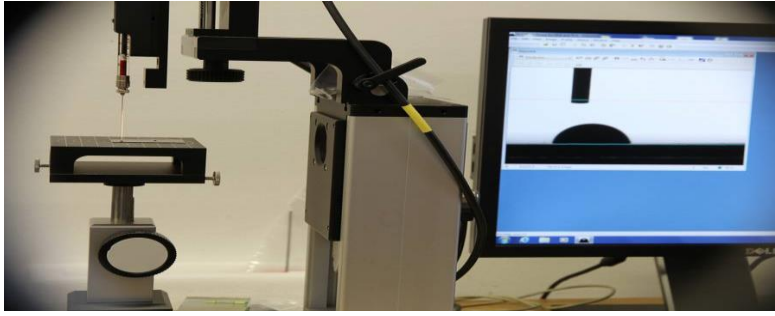
5.7.5. Temas açısı analizi

Temas açısı analizi katı yüzeylerin ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlılığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar. Sentezlenen silika aerogellerin hidrofobiklik ve hidrofiliklik derecesini tespit etmek için bu yöntem kullanılmıştır. Temas açısı 90° ve üzeri olan hidrofobik, 90° den küçük olan ise hidrofilik olarak değerlendirilmektedir. Resim 5.13.a'da hidrofobik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı ve Resim 5.13.b'de hidrofilik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı gösterilmiştir.



Resim 5.13. a. Hidrofobik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı, b. Hidrofilik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı

Temas açısını ölçmek için kullanılan cihaz tensiometre Resim 5.14’de gösterilmiştir.



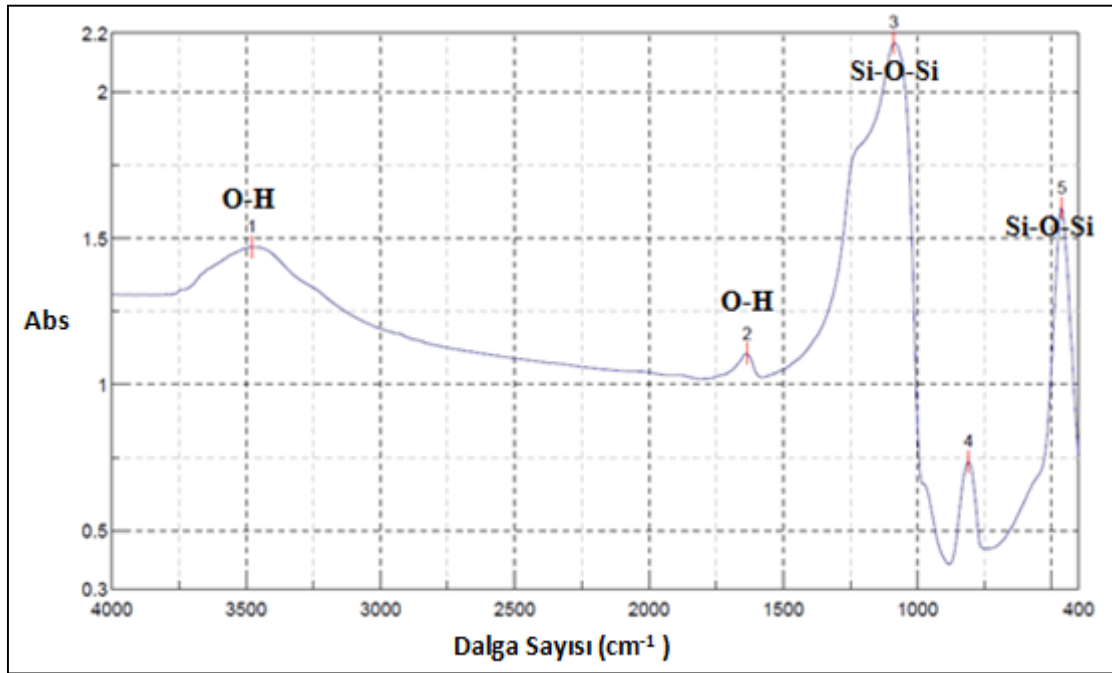
Resim 5.14. Temas açısı ölçme cihazı tensiometre

6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Aynı Molar Derişimlerde Çalışılarak Üretilen Hidrofilik ve Hidrofobik Silika Aerojellerin Karşılaştırılması

Bu çalışmada 0,5 M HCl ve 0,6 M NH_4OH kullanılarak üretilen hidrofilik silika aerojel ile yine 0,5 M HCl ve 0,6 M NH_4OH kullanarak yüzey modifikasyon işlemi sırasında TMCS, HMDS ve MTMS kullanarak sentezlenen hidrofobik silika aerojeller karşılaştırılmıştır.

Öncelikle aerojellerin yapısında bulunan kimyasal grupların tespiti için FTIR analizleri yapılmıştır. Hidrofilik silika aerojel için çekilmiş FTIR analizinden elde edilen spektrumlar; dalga sayısına karşı absorbans değerleri Şekil 6.1’de verilmiş olup, pik yapan bölgelerin hangi gruplara ait olduğu Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.

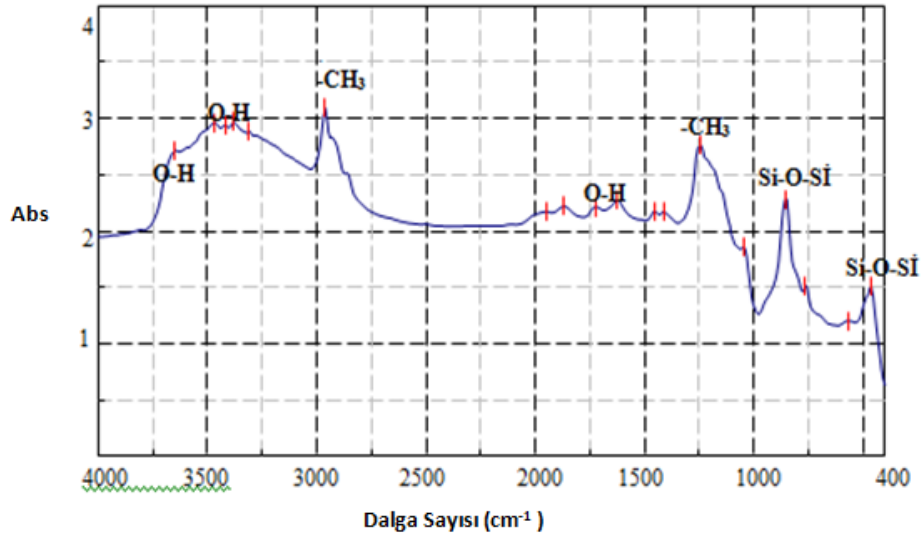


Şekil 6.1. Hidrofilik silika aerojelin FTIR spektrumları

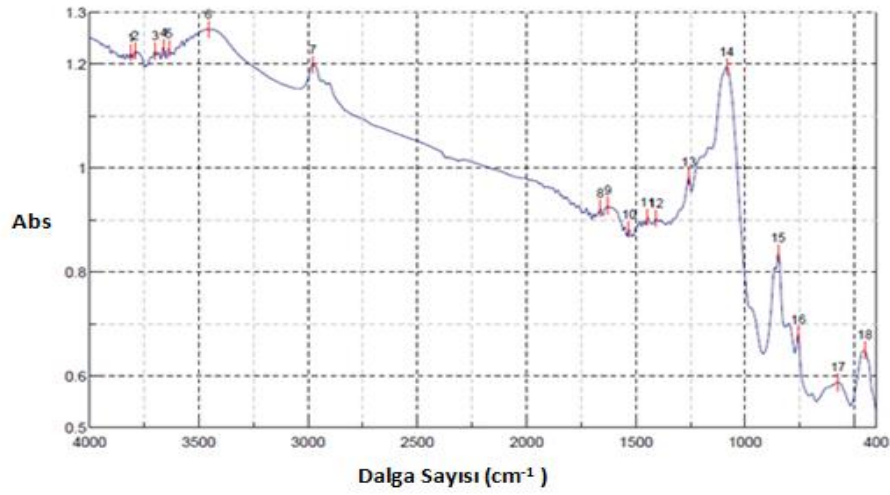
Çizelge 6.1. Hidrofilik silika aerojelin FTIR spektrum değerleri

Hidrofilik Silika Aerojel	Bandlar	Dalga Sayısı (cm^{-1})
	-OH Bandı	1700-3460
	Si-O-Si Bandı	460-1082

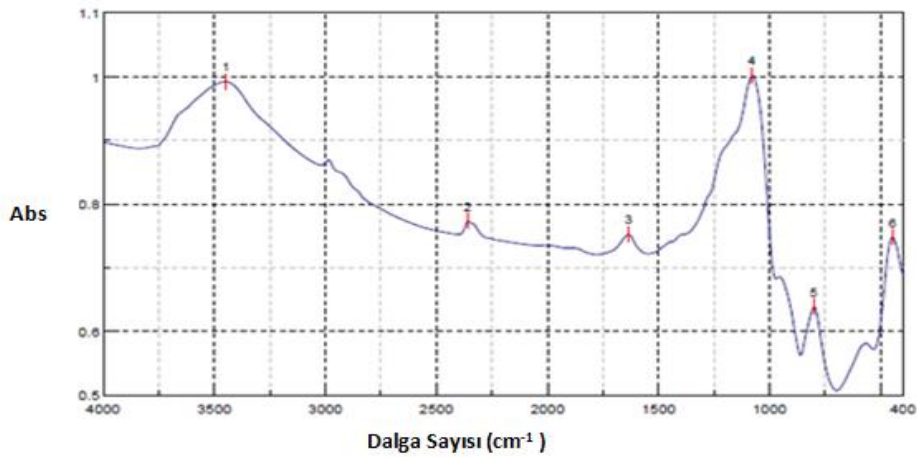
Farklı modifikasyon çözeltileri kullanılarak sentezlenen hidrofofik silika aerjeller için FTIR analiz sonuçları Şekil 6.2’de görölmektedir. Çizelge 6.2’de ürettiğimiz hidrofofik silika aerjeller ile hidrofilik silika aerjele ait FTIR analizinden elde edilen spektrumlar karşılaştırılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.2. a. 4T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, b. 4H nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, c. 4M nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları

Çizelge 6.2. Hidrofilik ve hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrum değerleri

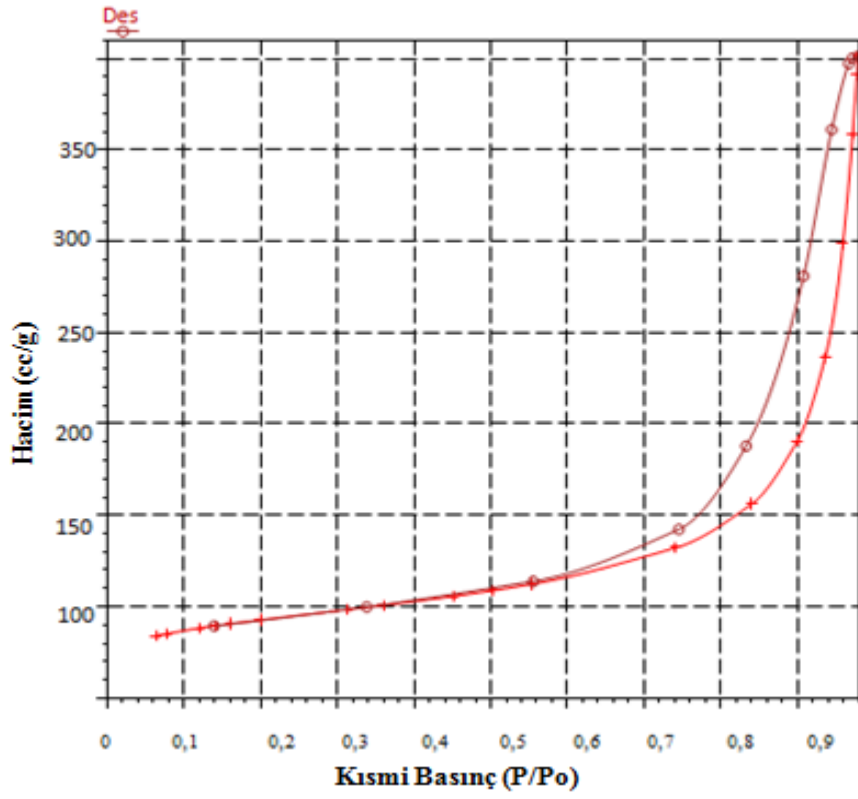
Bandlar	4T numunesi Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	4H numunesi Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	4M numunesi Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Hidrofilik Silika Aerogel Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
-OH Bandı	3648	3440	3448	3460
Si-O-Si Bandı	856-451	1095-455	1079-447	1082-460
Si-CH ₃ Bandı	2962-1254	2962-1403	-	-

Bu analizler sonucunda elde edilen spektrumlara bakıldığında silika aerogel sentezlendiği görülmüştür. Bütün numunelerde silika aerogelin ana bandı olan Si-O-Si bandı ve –OH bantları da tespit edilmiştir.

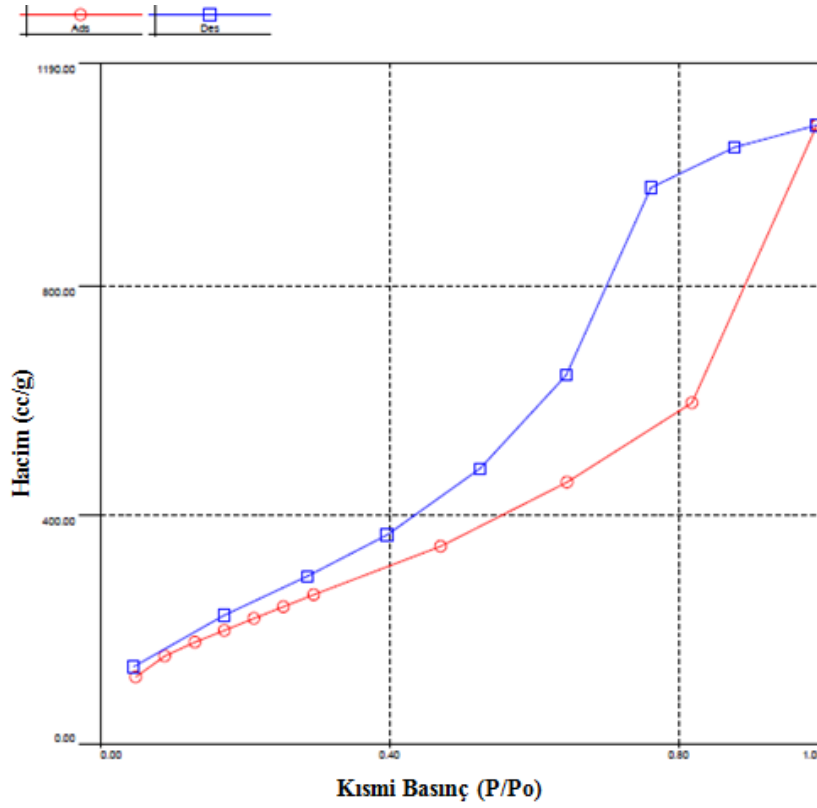
Hidrofobik silika aerogel sentezi sonucu elde edilen FTIR spektrumları değerlendirildiğinde TMCS ve HMDS ile yüzey modifikasyonu yaptığımız silika aerogellerde, MTMS ile yüzey modifikasyonu yapılan ve yüzey modifikasyonu yapmayarak üretilen aerojelden farklı olarak CH₃ bandı gözlenmiştir. Yapıdaki bu -Si-(CH₃)₃ grupları hidrofobik yapının güçlü bir göstergesidir. Bu durumda MTMS kullanarak üretilen 4M numunesi hidrofilik özellik göstermektedir.

Silika aerogellerin yapısında bulunan –OH grupları hidrofilikliğin ana kaynağıdır ancak hidrofobik silika aerogelin yapısında gözlemlenen –OH absorpsiyon bantlarının fazla olması yüzey modifikasyon işleminde hidrofobikliği artırmak için kullandığımız TMCS, MTMS ve HMDS kimyasallarının bir sonucudur.

Hidrofobik ve hidrofilik silika aerogelin gözenek çap ve yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması amacı ile BET analizleri yapılmıştır. BET analizlerine ait izoterm eğrileri Şekil 6.3’de gösterilmiştir. Ayrıca analiz sonucunda elde edilen ortalama gözenek çap dağılımı ve yüzey alan değerleri Çizelge 6.3 ‘de verilmiştir.

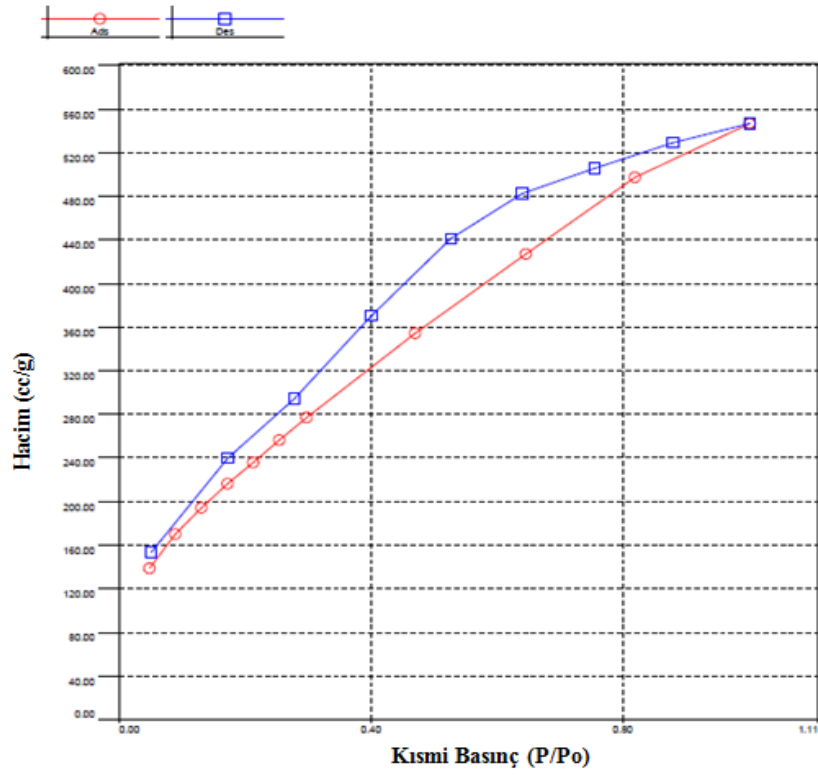


(a)

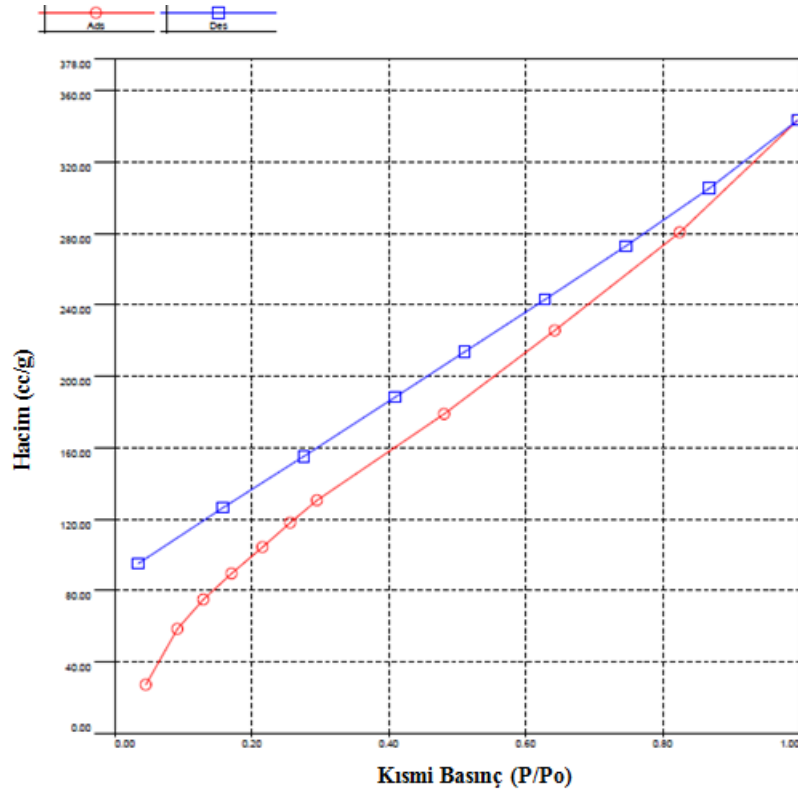


(b)

Şekil 6.3. a. Hidrofilik silika aerogel izoterm eğrisi, b. Hidrofobik (4T) silika aerogel izoterm eğrisi, c. Hidrofobik (4H) silika aerogel izoterm eğrisi, d. Hidrofilik (4M) silika aerogel izoterm eğrisi



(c)



(d)

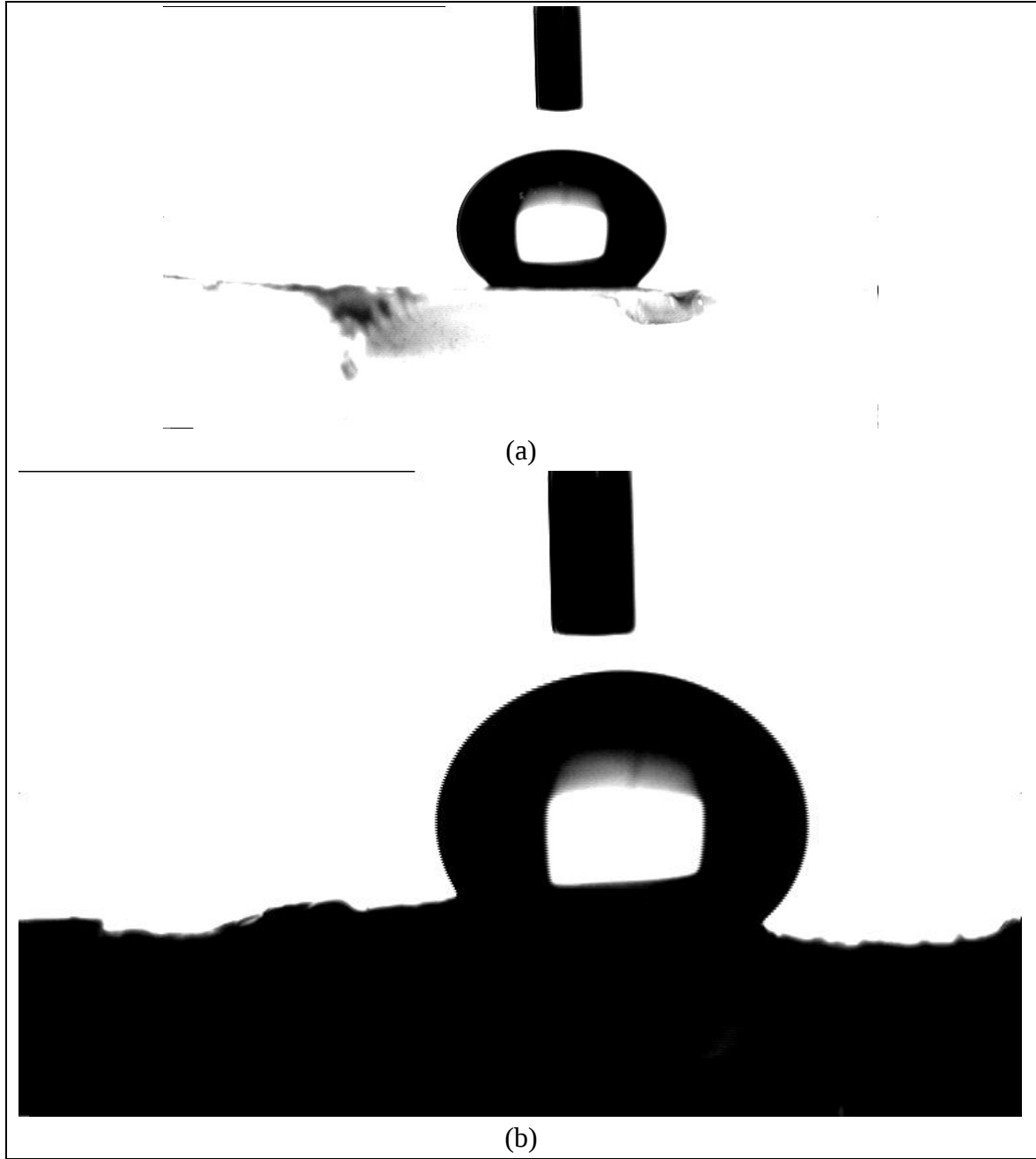
Şekil 6.3. (devam) a. Hidrofilik silika aerojel izoterm eğrisi, b. Hidrofobik (4T) silika aerojel izoterm eğrisi, c. Hidrofobik (4H) silika aerojel izoterm eğrisi, d. Hidrofilik (4M) silika aerojel izoterm eğrisi

Çizelge 6.3. Hidrofobik ve hidrofilik silika aerogelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

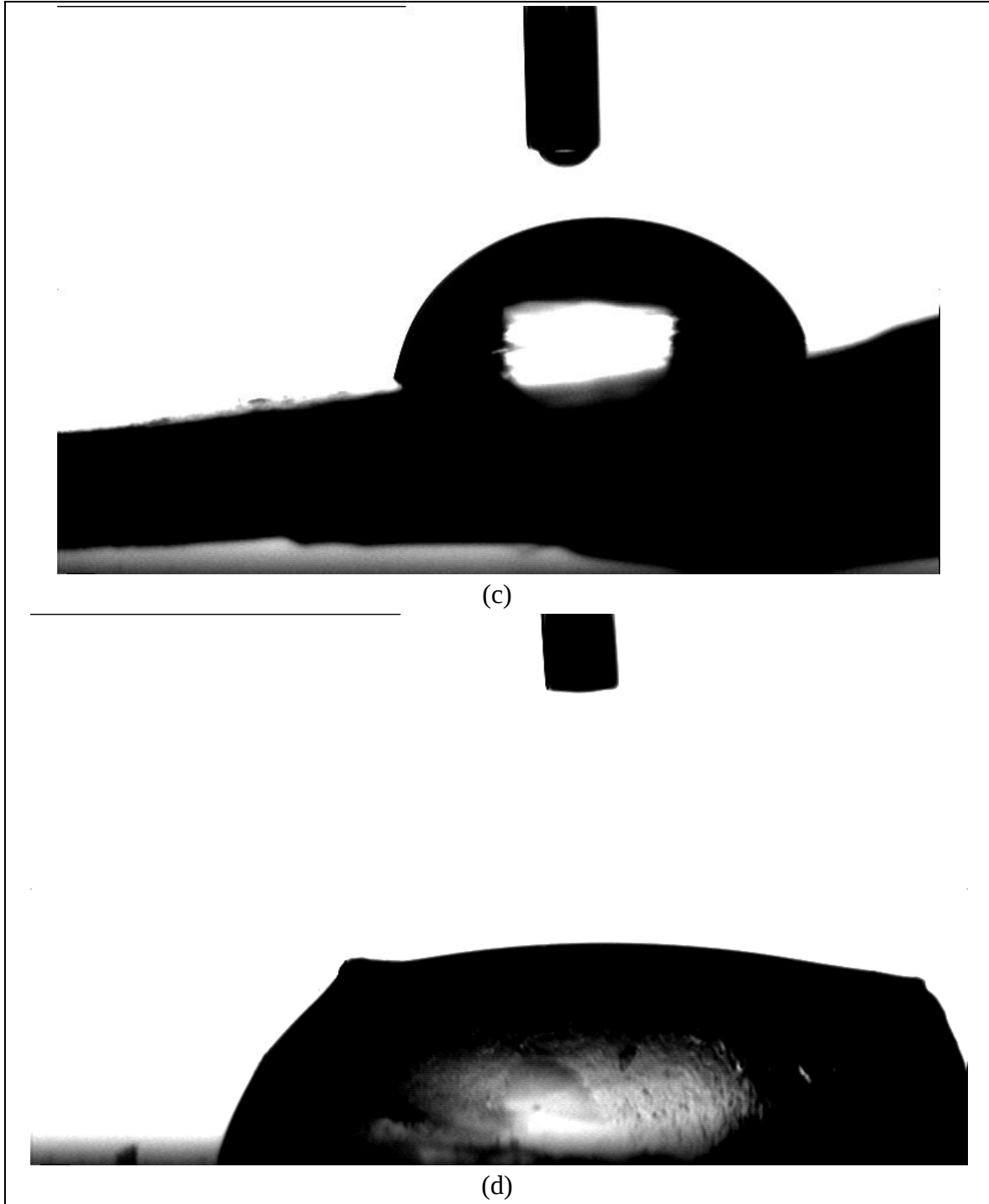
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cc/g)
(4T) Hidrofobik Silika Aerogel	878,296	28,44	1,538
(4H) Hidrofobik Silika Aerogel	908,379	14,48	0,762
(4M) Hidrofobik Silika Aerogel	568,093	13,85	0,437
Hidrofilik Silika Aerogel	464,132	13,23	0,232

Çizelge 6.3'deki sonuçlara bakıldığında 4T nolu numune mezo gözenekli bir yapı sergilerken, 4H, 4M ve hidrofilik silika aerogel mikro gözenekli bir yapı sergilemiştir. Hidrofobik silika aerogellerin yüzey alan değerleri hidrofilik silika aerogelden oldukça fazla olmasına rağmen gözenek çapında fazla fark gözlenmemiştir. Bunun nedeni yaklaşık aynı gözenek boyutunda fakat daha fazla gözenek oluşumu olabilir. Yüzey modifikasyonu ile aynı gözenek çapında fakat daha yüksek yüzey alanına sahip silika aerogel eldesinin mümkün olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 4T numunesinde kullanılan modifikasyon çözeltisi (TMCS) ise yaklaşık 880 m²/g ile yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli bir silika aerogel üretilmesine sebep olmuştur.

Sentezlenen aerogelerin hidrofilik ve hidrofobiklik derecelerinin belirlenebilmesi için temas açısı analizleri de yapılmıştır. Temas açısı 90° ve üzeri olan hidrofobik, 90° den küçük olan ise hidrofilik olarak değerlendirilmektedir. TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel hidrofobik (Temas açısı 142,25 ° ± 0,09), HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel hidrofobik (Temas açısı 121,64 ° ± 0,11) olarak gözlenirken, MTMS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel hidrofilik (Temas açısı 89,13 ° ± 0,04) olarak gözlemlenmiştir. Yüzey modifikasyon işlemi yapılmamış olan silika aerogel de hidrofilik (Temas açısı 7,71° + 2,12) olarak gözlemlenmiştir. Resim 6.1'de hidrofobik ve hidrofilik silika aerogellerin temas açıları gösterilmiştir.



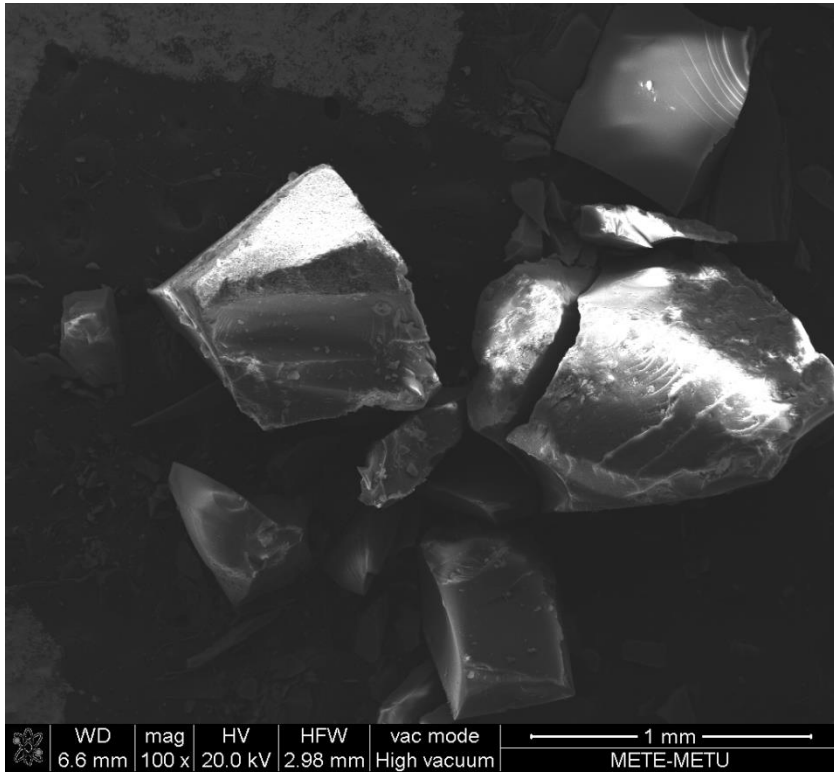
Resim 6.1. a. TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, b. HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, c. MTMS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, d. Hidrofilik silika aerogel temas açısı



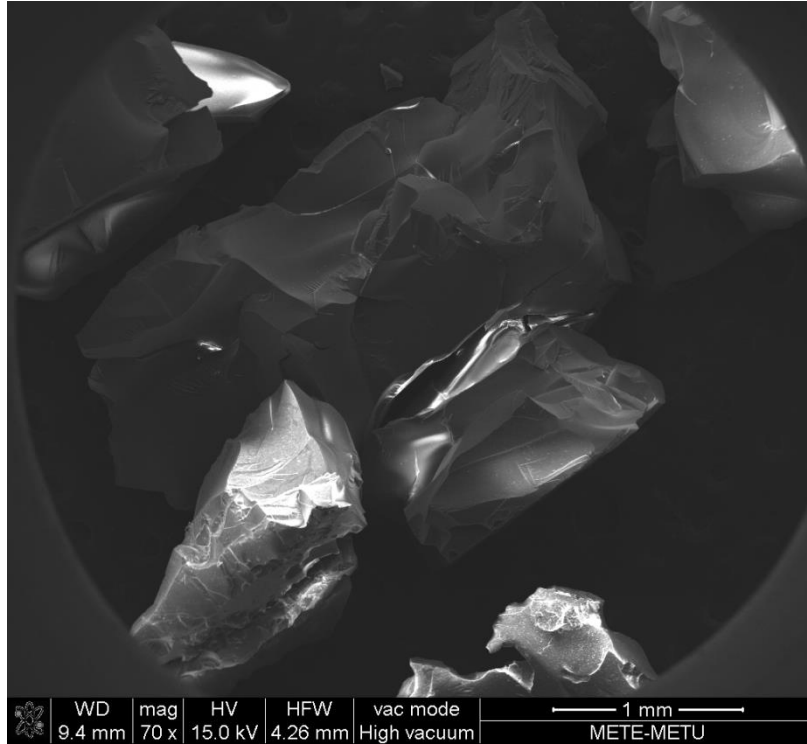
Resim 6.1. (devam) a. TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, b. HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, c. MTMS ile yüzey modifikasyonu yapılmış olan silika aerogel temas açısı, d. Hidrofilik silika aerogel temas açısı

Üretilen aerogellerin yüzey yapısını daha iyi görebilmek için farklı ölçeklerde büyütülerek SEM fotoğrafları çekilmiştir. Resim 6.2 'de üretilen hidrofobik ve hidrofilik silika aerogellere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere bakıldığında MTMS ile

modifikasyon yapılarak üretilen aerogellerin TMCS ve HMDS ile yapılanlara göre daha küçük gözenek ve partikül boyutunda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç yapmış olduğumuz literatür araştırmalarıyla uyum içerisinde [28].

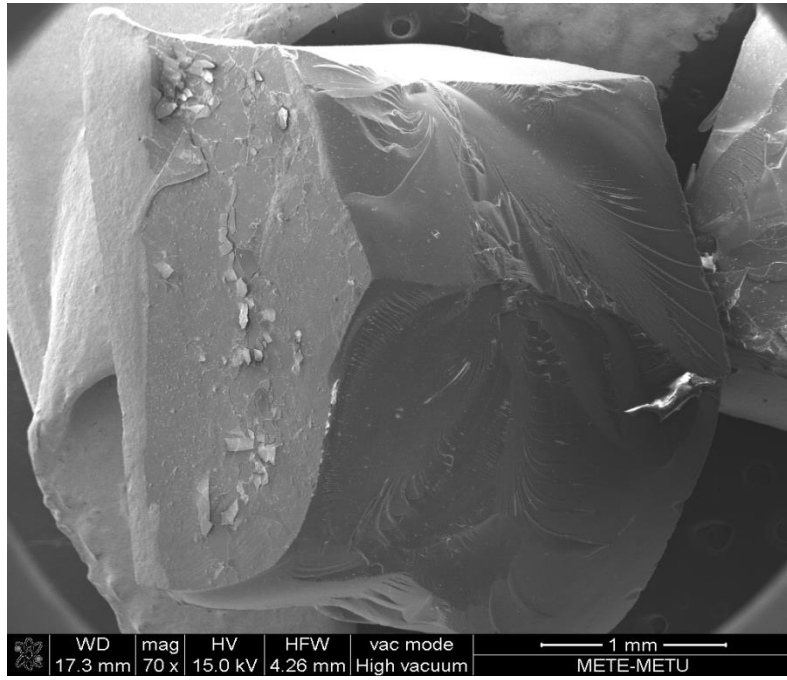


(a)

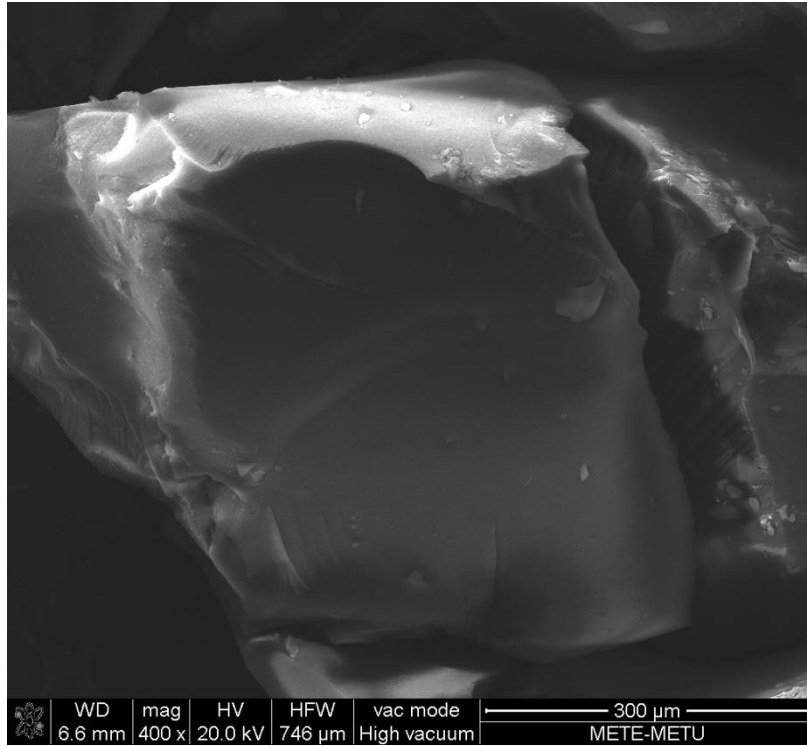


(b)

Resim 6.2. a. 4T nolu hidrofobik silika aerogel, b. 4H nolu hidrofobik silika aerogel, c. 4M nolu hidrofilik silika aerogel, d. Hidrofilik silika aerogel



(c)

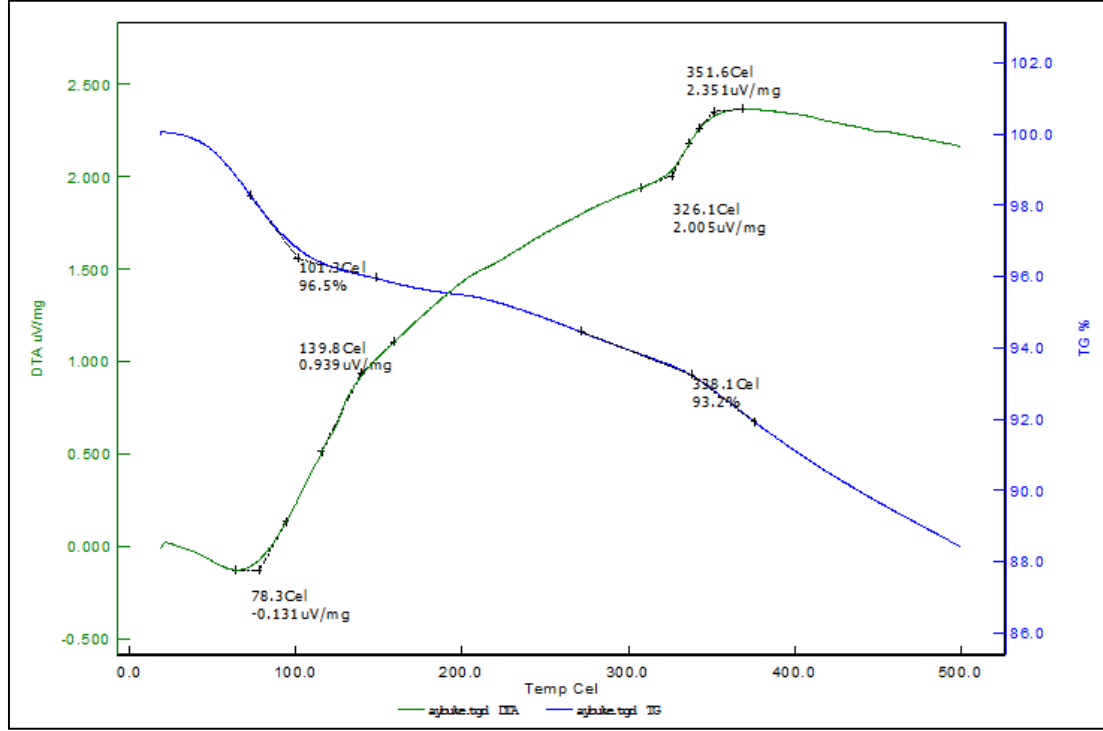


(d)

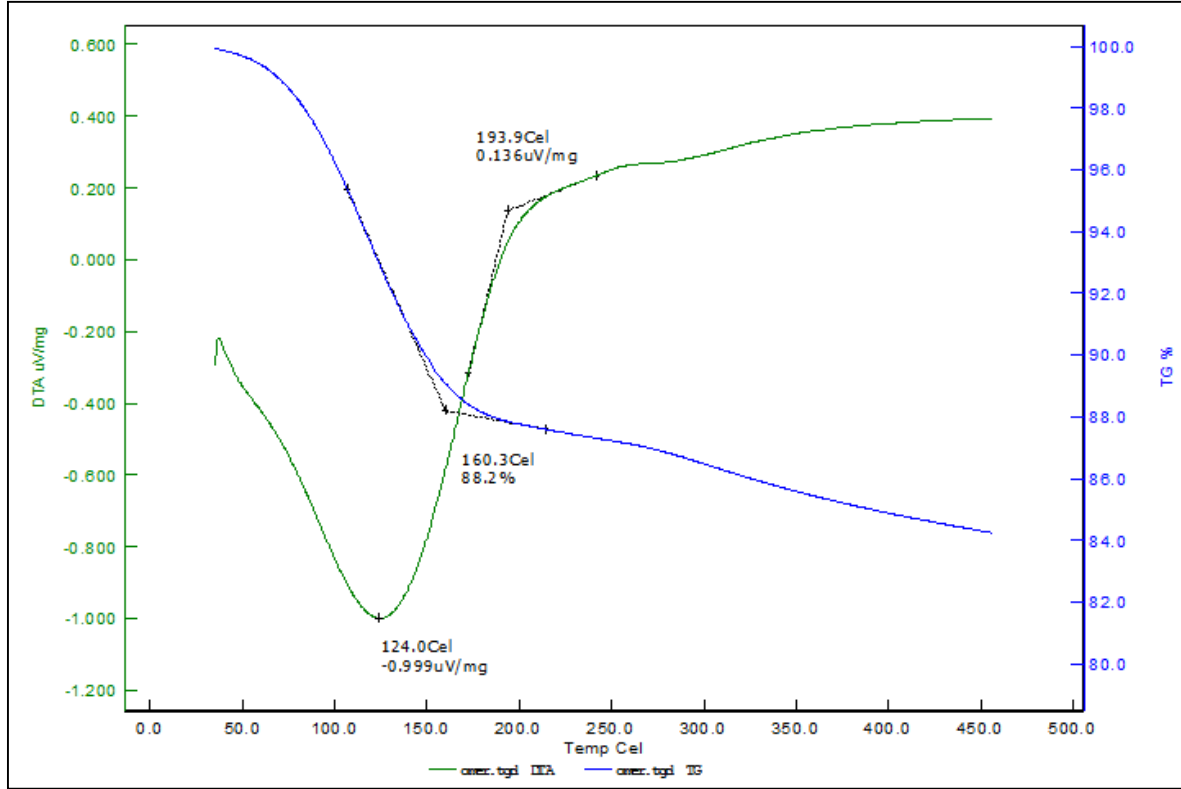
Resim 6.2. (devam) a. 4T nolu hidrofobik silika aerogel, b. 4H nolu hidrofobik silika aerogel, c. 4M nolu hidrofilik silika aerogel, d. Hidrofilik silika aerogel

TGA analizi ile numunelerin termal dayanımı incelenmiştir. TGA eğrilerinde kütle kaybına birçok farklı etken sebep olabilir. Uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması vb., hava yada oksijen ortamında metalin oksitlenmesi, inert gaz

bulunan ortamlarda termal bozunma; organik bileşikler, heterojen kimyasal reaksiyonlar, ferromanyetik malzemeler; sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerin değişimi bu sebeplerden bazılarıdır. 4T nolu hidrofobik silika aerojele ait sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Hidrofobik 4T nolu silika aerojele ait TGA termogramı

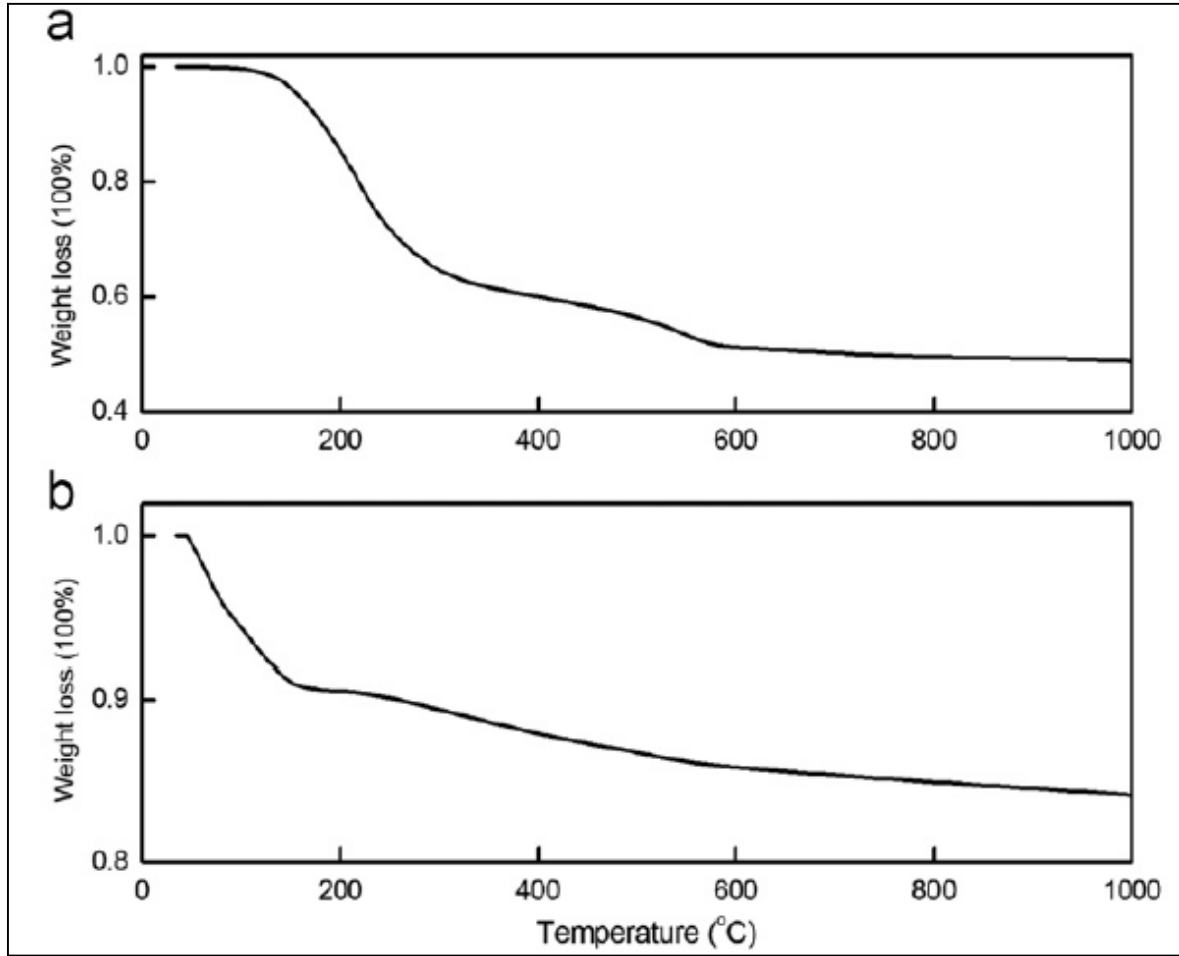


Şekil 6.5. Hidrofilik silika aerojele ait TGA termogramı

Şekil 6.4'te görüldüğü gibi üretilen aerojel 338 °C 'ye kadar hidrofobikliğini korumuştur. 338 °C'nin üzerinde klor ayrılmış, Si-CH₃ grupları oksitlenmiş ve hidrofobiklik özelliği kaybolmuştur. 338 °C 'den sonra da kütle kaybı bir miktar daha devam etmiş ve toplamda üretilen hidrofobik silika aerojelin kütlelerinde yaklaşık %12'lik bir kayıp yaşanmıştır.

Şekil 6.5'te ise hidrofilik silika aerojele ait TGA termogramı gösterilmektedir. Şekil 6.5 incelendiğinde 160 °C'ye kadar adsorbe edilen çözücülerin uzaklaşması sonucu olarak yüzde onluk bir kütle kaybı yaşanmıştır. 160 °C 'den sonra geriye kalan organik maddelerin pirolizi sonrası yaklaşık %5'lik bir kayıp daha yaşanmıştır.

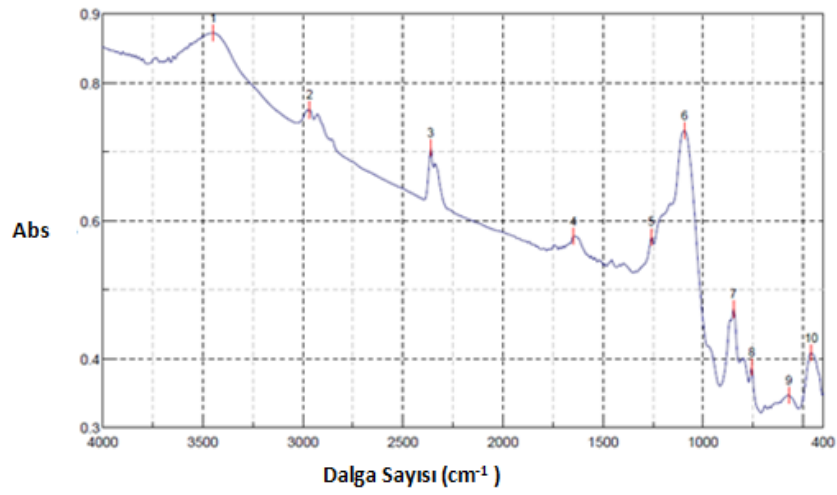
Şekil 6.6 da verilen görsel "One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel via in situ surface modification" başlıklı çalışmadan alınmış olup görselde üst satırda hidrofobik silika aerojele ait TGA eğrisi verilmişken alt satırda hidrofilik silika aerojele ait TGA eğrisi verilmiştir [27]. Şekil 6.6 incelendiğinde üretilen hidrofobik ve hidrofilik silika aerojellerle, literatürde yapılan araştırmaların uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.



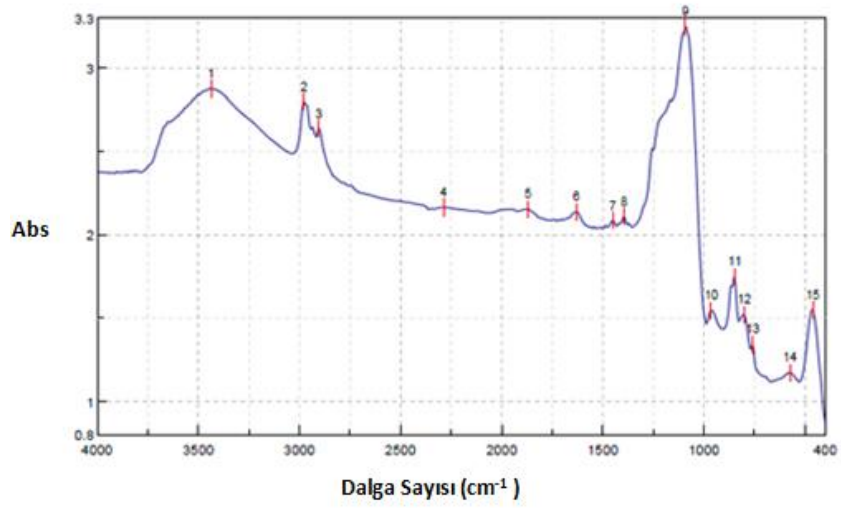
Şekil 6.6. Literatürden alınan hidrofofik ve hidrofilik silika arojellere ait TGA eğrileri [27]

6.2. Farklı derişimlerde Kullanılan Asit Katalizörünün(HCl) Sentezlenen Hidrofobik Silika Arojeller Üzerindeki Etkisi

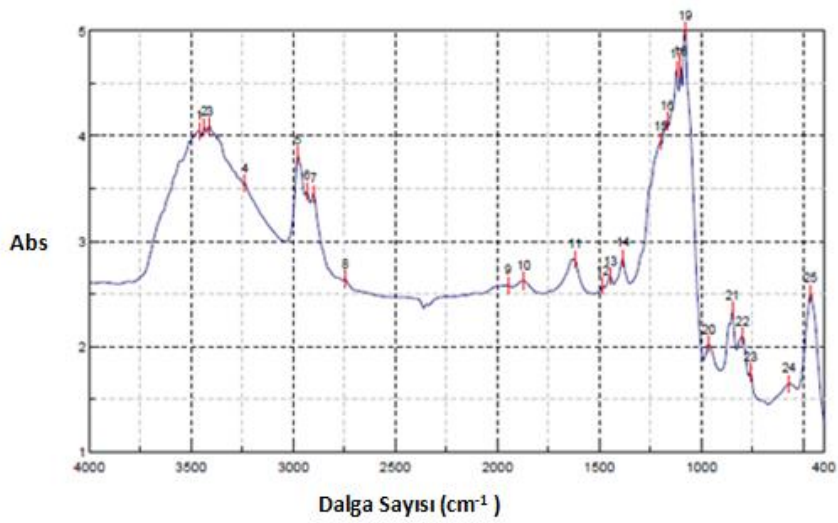
Bu çalışmada baz katalizör derişimi sabit tutulmuş ve HCl derişimi değiştirilmiştir. Farklı derişimlerde asit katalizörü kullanarak sentezlenen arojellerdeki kimyasal bağların varlığını göstermek için Şekil 6.7’de gösterildiği gibi '1T, 2T, 3T, ' numunelerinin FTIR analizi yapılmıştır. Ayrıca elde edilen FTIR spektrum değerleri Çizelge 6.4’de özetlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.7. a. 1T nolu hidroforbik silika aerogelin FTIR spektrumları, b. 2T nolu hidroforbik silika aerogelin FTIR spektrumları, c. 3T nolu hidroforbik silika aerogelin FTIR spektrumları

Çizelge 6.4. 1T, 2T, 3T nolu silika aerogelin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	1T numunesi	2T numunesi	3T numunesi
-OH Bandı	3448-1646	3436-1631	3459-1619
Si-O-Si Bandı	750-458	759-462	964-466
Si-CH ₃ Bandı	2965-848	2977-848	2977-848

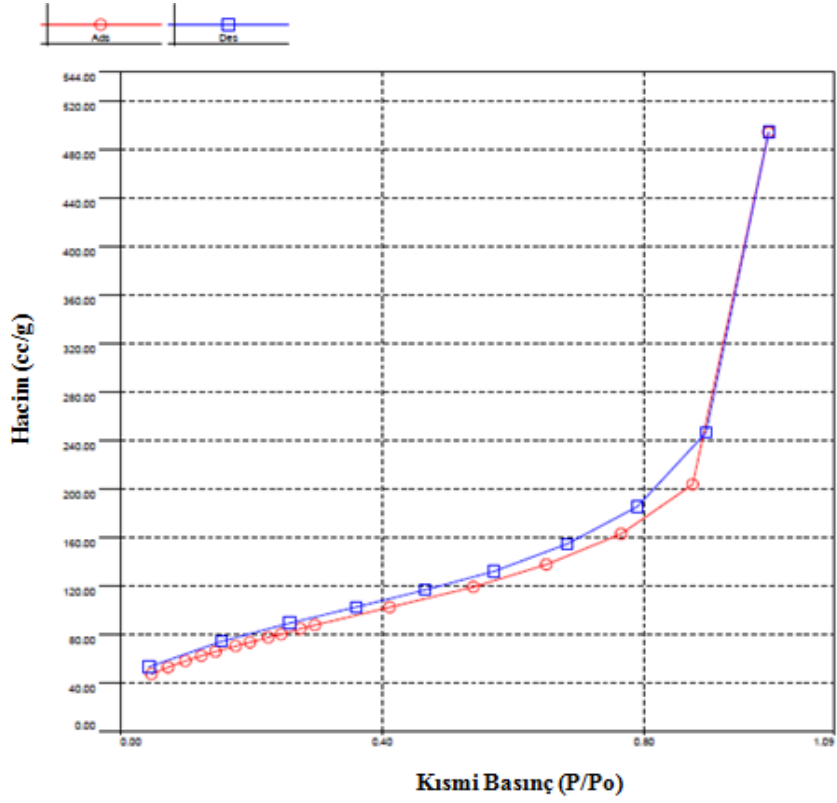
Çizelge 6.4.'de elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri verilmiştir. Benzer şartlarda üretilen silika aerojellere ait literatür araştırmalarındaki FTIR analizlerine bakıldığında, silika aerogelin 1600 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} geniş band aralığındaki pikler Si-OH gruplarının, 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} ve 470 cm^{-1} civarındaki pikler asimetrik, simetrik SiO₂ gruplarının, 1260 , 840 cm^{-1} aralığındaki pikler Si-C bandının ve 2980 , 1450 cm^{-1} C-H bandının bir göstergesidir [28]. FTIR analizinde elde edilen veriler ile literatürdeki veriler karşılaştırıldığında oldukça benzerlik göstermektedir [27].

Farklı derişimlerde asit katalizörü kullanarak MTMS ve HMDS ile modifiye edilen hidrofobik silika aerojellere ait FTIR analizleri Çizelge 6.5'de verilirken, FTIR spektum grafikleri ise Ek 1'de verilmiştir.

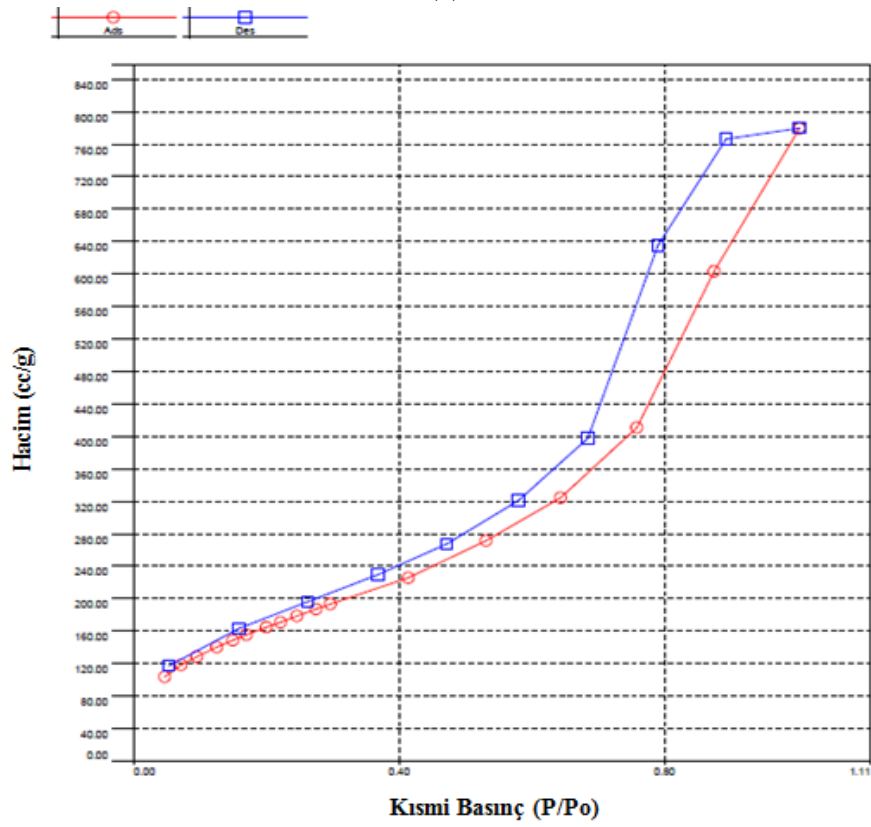
Çizelge 6.5. 1M, 2M, 3M, 1H, 2H, 3H nolu silika aerogelin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	1H	2H	3H	1M	2M	3M
-OH Bandı	3440-1627	3432-1627	3478-1643	3432-1635	3440-1643	3417-1627
Si-O-Si Bandı	455	447	455	455-956	447-956	455
Si-CH ₃ Bandı	848	2969-848	2985-802	2977-809	2985	-

Farklı derişimlerde asit katalizörü kullanarak sentezlenen aerojellerin gözenek çapı ve yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması amacı ile BET analizleri yapılmıştır. Şekil 6.8.'de '1T, 2T, 3T, ' numunelerinin BET analizi gösterilmektedir. Çizelge 6.6'da elde edilen BET değerleri özetlenmiştir.

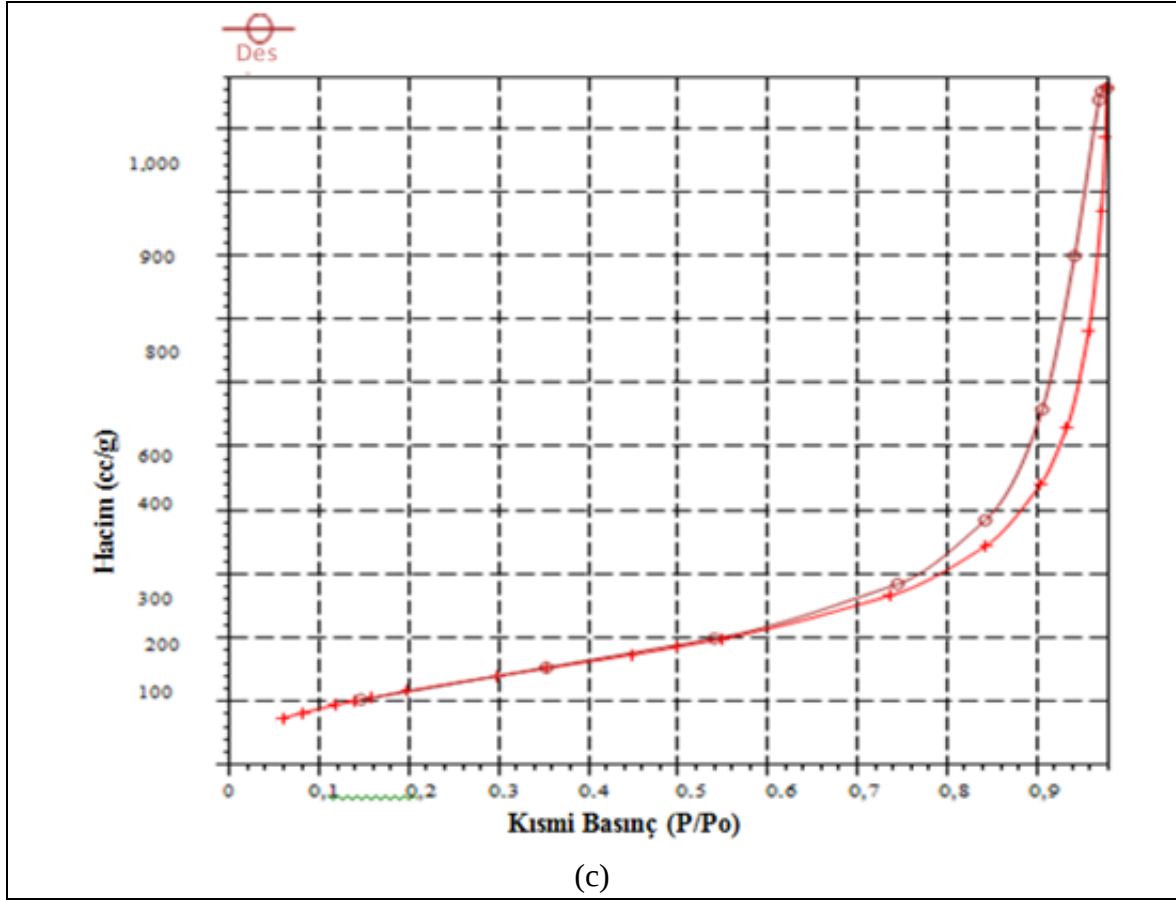


(a)



(b)

Şekil 6.8. a. 1T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, b. 2T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, c. 3T nolu silika aerogel izoterm eğrisi



Şekil 6.8. (devam) a. 1T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, b. 2T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, c. 3T nolu silika aerogel izoterm eğrisi

Çizelge 6.6. 1T, 2T, 3T nolu silika aerogelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cc/g)
1T	552,446	13,85	0,351
2T	627.394	13,82	0,641
3T	575,192	13,24	0,579
4T	878,296	28,44	1,538

Sonuçlara bakıldığında 1T, 2T, 3T nolu aerogeller mikro gözenekli bir yapı sergilemiştir. Bet yüzey alanları 552,446 m²/g ile 878,296 m²/g aralığında değişirken, asit derişimi arttıkça ortalama gözenek çaplarında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu sonuç ‘‘Hydrophobic and Low Density Silica Aerogels Dried at Ambient Pressure Using TEOS Precursor’’ başlıklı literatür çalışması ile uyum içerisinde [22]. Ancak 4T nolu yüksek

hidrofobiklik değerine ulaştığımız silika aerogel mezo gözenekli bir yapı sergilemesinin yanı sıra ortalama gözenek çapında da artış gözlemlenmiştir.

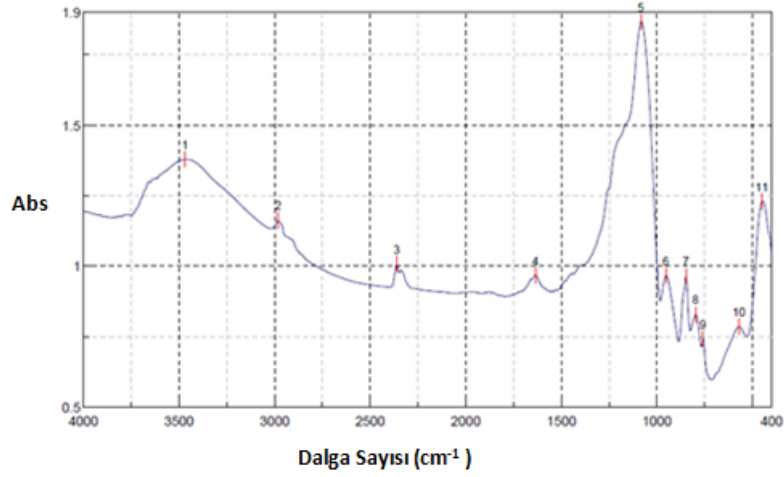
Farklı derişimlerde asit katalizörü kullanarak MTMS ve HMDS ile modifiye edilen hidrofobik silika aerojellere ait BET analizleri Çizelge 6.7’de verilirken, BET grafikleri ise Ek 2’de verilmiştir. TMCS ile üretilen 1T numunesinin aksine (Çizelge 6.6), Çizelge 6.7 incelendiğinde HMDS ve MTMS kullanarak üretmiş olduğumuz 1H ve 1M numuneleri mezo gözenekli bir yapı sergilemiştir. Ayrıca en yüksek yüzey alanı değerleri 974,188 ve 946,687 m²/g ile yine 1H ve 1M numunelerinde gözlemlenmiştir. Aynı molar derişimler kullanılarak sentezlenen numunelerin gözenek hacimleri incelendiğinde değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu (1H:1,38 cc/g iken 1M:1,37 cc/g gibi) ve kullanılan modifikasyon çözeltilerinin gözenek hacimleri üzerinde bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.7. 1M, 2M, 3M, 1H, 2H, 3H nolu silika aerogelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

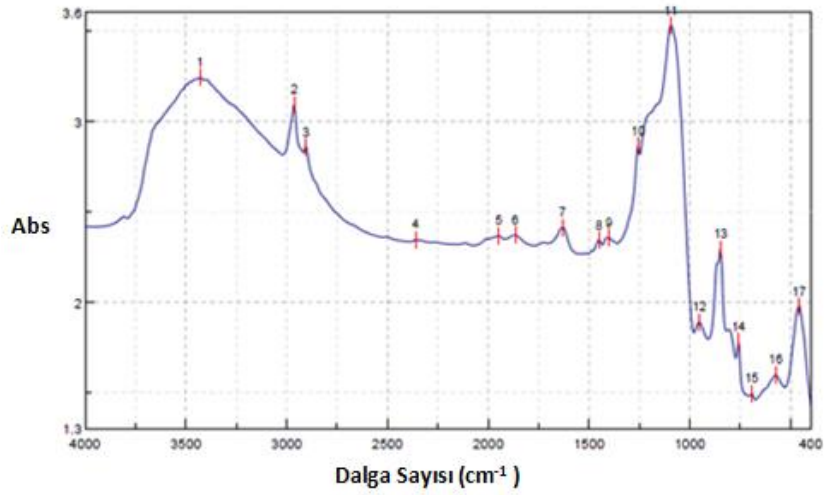
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cc/g)
1H	974,188	23,76	1,38
2H	551,547	8,44	0,41
3H	686,777	8,44	0,49
1M	946,687	20,76	1,37
2M	464,132	13,24	0,39
3M	586,583	13,24	0,54

6.3. Farklı Derişimlerde Kullanılan Baz Katalizörünün (NH₄OH) Sentezlenen Hidrofobik Silika Aerojeller Üzerindeki Etkisi

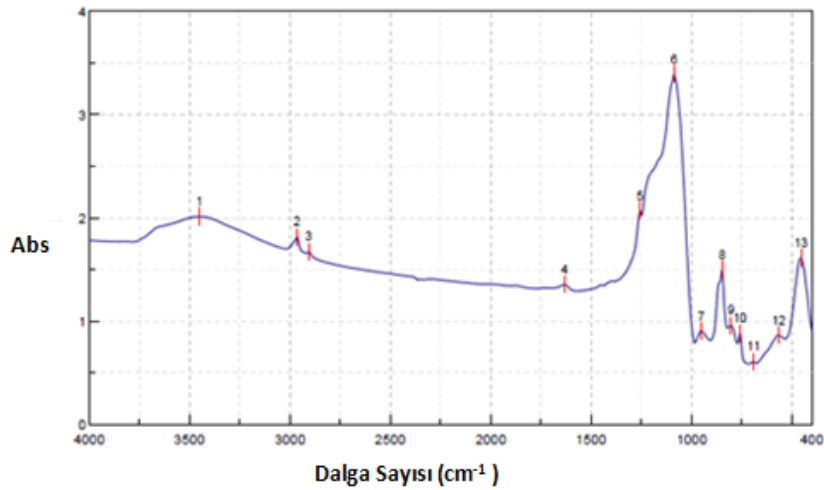
Bu çalışmada asit katalizör derişimi sabit tutulmuş ve NH₄OH derişimi değiştirilmiştir. Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak sentezlenen aerojellerdeki kimyasal grupların varlığını göstermek için Şekil 6.9’da gösterildiği gibi FTIR analizi yapılmıştır. Ayrıca elde edilen FTIR spektrum değerleri Çizelge 6.8.’de özetlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.9. a. 5T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, b. 6T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları, c. 7T nolu hidrofobik silika aerogelin FTIR spektrumları

Çizelge 6.8. 4T, 5T, 6T, 7T nolu silika aerogelin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	4T numunesi	5T numunesi	6T numunesi	7T numunesi
-OH Bandı	3648	3400	3428	3451
Si-O-Si Bandı	856-451	1083-451	1095-458	1087-455
Si-CH ₃ Bandı	2962-1254	2981-1600	2962-1257	2965-1257

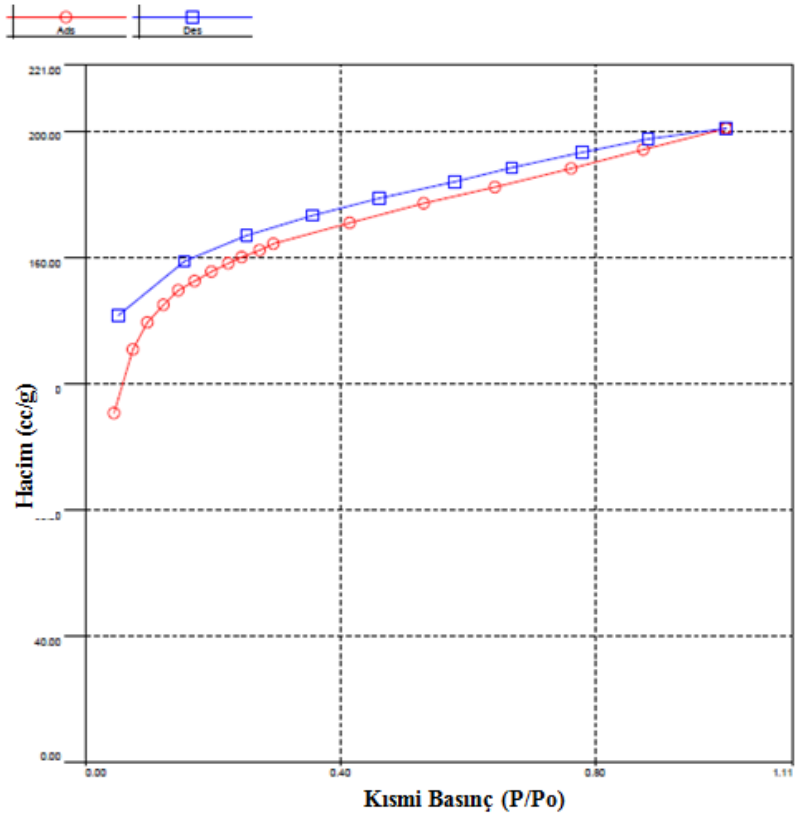
Çizelge 6.8.'de elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri verilmiştir. Benzer şartlarda üretilen silika aerojellere ait literatür araştırmalarındaki FTIR analizlerine bakıldığında 1600 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} geniş band aralığındaki pikler Si-OH gruplarının, 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} ve 470 cm^{-1} civarındaki pikler asimetric, simetric SiO₂ gruplarının, 1260 , 840 cm^{-1} aralığındaki pikler Si-C bandının ve 2980 , 1450 cm^{-1} C-H bandının bir göstergesidir [28]. FTIR analizinde elde edilen veriler ile literatürdeki veriler karşılaştırıldığında oldukça benzerlik göstermektedir [10]. Farklı derişimlerde baz katalizör kullanarak üretmiş olduğumuz 4T, 5T, 6T ve 7T nolu numunelerin yapısında buluna Si-CH₃ bantları hidrofobik aerogel üretildiğinin bir göstergesidir.

Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak MTMS ve HMDS ile modifiye edilen hidrofobik silika aerojellere ait FTIR analizleri Çizelge 6.9'da verilirken, FTIR spektrum grafikleri ise Ek 1'de verilmiştir.

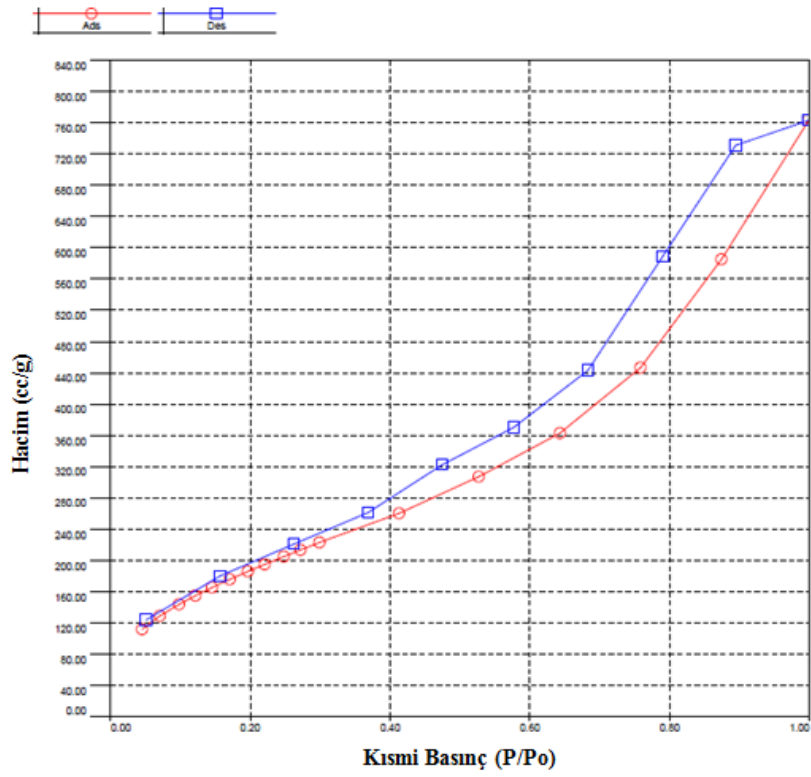
Çizelge 6.9. 5M, 6M, 7M, 5H, 6H, 7H nolu silika aerogelin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	5H	6H	7H	5M	6M	7M
-OH Bandı	3455	3471	3432	3448	3448	3448
Si-O-Si Bandı	455-1087	455-1095	439-1103	447-1079	439-1079	447-1079
Si-CH ₃ Bandı	2977-1635	2977-1643	2962-1627	2985-1627	2985-1635	2985-1627

Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak sentezlenen aerojellerin gözenek çapı ve yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması amacı ile BET analizleri yapılmıştır. Şekil 6.10.'da '5T, 6T, 7T, ' numunelerinin BET analizi gösterilmektedir. Çizelge 6.10'da elde edilen BET değerleri özetlenmiştir.

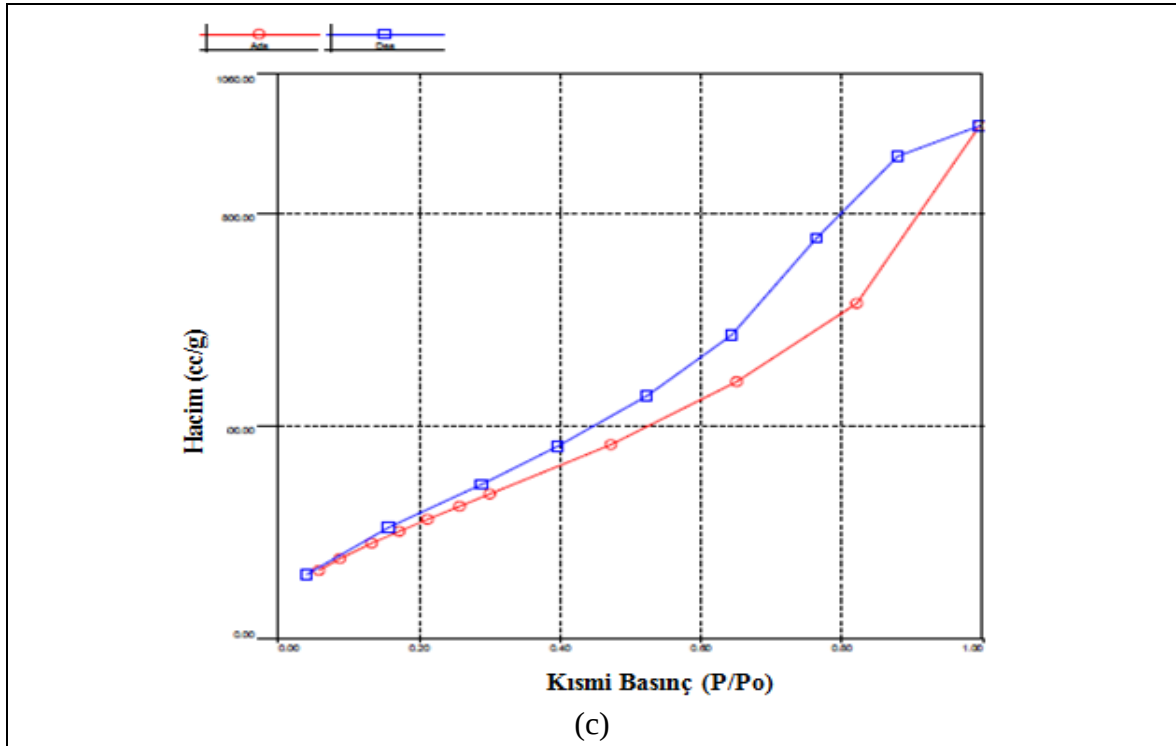


(a)



(b)

Şekil 6.10. a. 5T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, b. 6T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, c. 7T nolu silika aerogel izoterm eğrisi



Şekil 6.10. (devam) a. 5T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, b. 6T nolu silika aerogel izoterm eğrisi, c. 7T nolu silika aerogel izoterm eğrisi

Çizelge 6.10. 5T, 4T, 6T, 7T nolu silika aerogelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cc/g)
5T	514,070	8,44	0,275
4T	878,296	28,44	1,538
6T	728,726	16,58	1,059
7T	920,247	14,48	1,319

Sonuçlara bakıldığında 5T, 6T ve 7T nolu aerogeller mikro gözenekli bir yapı sergilemiştir. Baz derişiminin artmasıyla birlikte yüzey alanları 514,070 m²/g ile 920,247 m²/g aralığında değişirken, ortalama gözenek çaplarında ve gözenek hacimlerinde de küçük değişiklikler gözlemlenmiştir.

Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak MTMS ve HMDS ile modifiye edilen hidrofobik silika aerogellere ait BET analizleri Çizelge 6.11’de verilirken, BET grafikleri ise Ek 2’de verilmiştir. Çizelge 6.11’de verildiği gibi farklı derişimlerde kullanılan baz katalizörüne karşı elde edilen yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında, en yüksek yüzey alanı

değerlerini 0,5 M NH_4OH kullanarak üretmiş olduğumuz 5H ve 5M numuneleri sergilemiştir. Numuneler genel olarak mikro gözenekli yapı sergilerken, baz derişiminin artması ile birlikte gözenek hacimlerinde küçük değışiklikler gözlemlenmiştir.

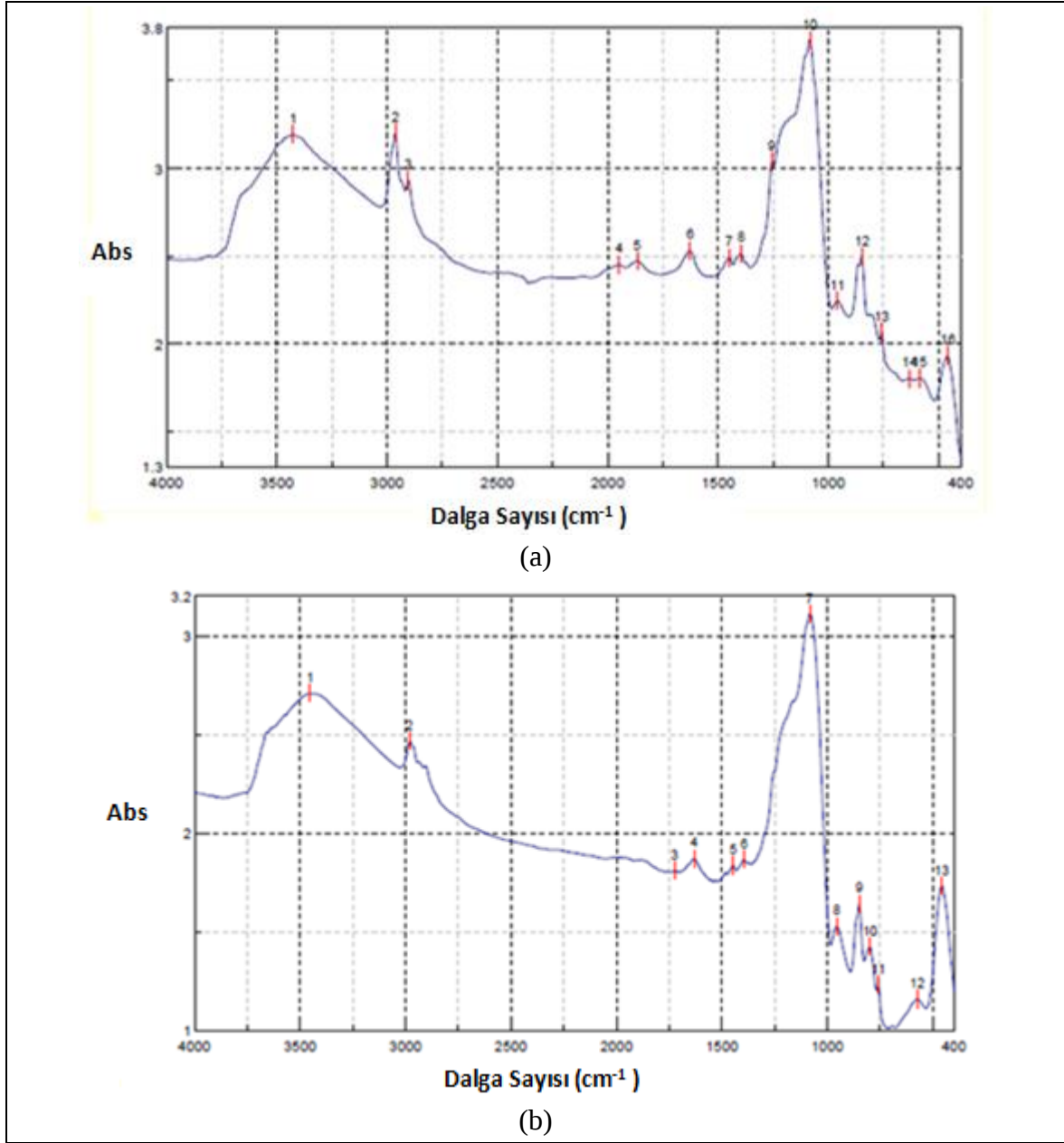
Çizelge 6.11. 5M, 6M, 7M, 5H, 6H, 7H nolu Silika Aerojelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cc/g)
5H	934,960	8,44	0,63
6H	778,362	13,24	0,63
7H	730,657	22,70	0,9
5M	806,359	13,00	0,59
6M	670,978	16,58	0,53
7M	745,399	13,24	0,54

6.4. Kondenzasyon Aşamasında DMF Kullanımının Hidrofobik Silika Aerojel Sentezine Etkisi

Trimetilklorasilan, metiltrimetoksisilan ve hekzametildisilazen kullanılarak sentezlenen aerojellerden en iyi hidrofobiklik değerini modifikasyon aşamasında TMCS kullanılan 1T, 2T, 3T, 4T, 5T, 6T, 7T nolu numuneler göstermiştir. TMCS kullanılarak hazırlanan aerojellerin hidrofobikliğine etkisini gözlemlemek üzere en iyi hidrofobiklik derecelerini gözlemlediğimiz 2 farklı derişimde numune seçilmiş ve kondenzasyon aşamasında DMF eklenerek aerojel sentezi gerçekleştirilmiştir [23].

DMF kullanılarak sentezlenen aerojellerdeki kimyasal bağların varlığını göstermek için Şekil 6.11’de gösterildiği gibi FTIR analizi yapılmıştır. Elde edilen FTIR spektrum değerleri Çizelge 6.12’de özetlenmiştir.



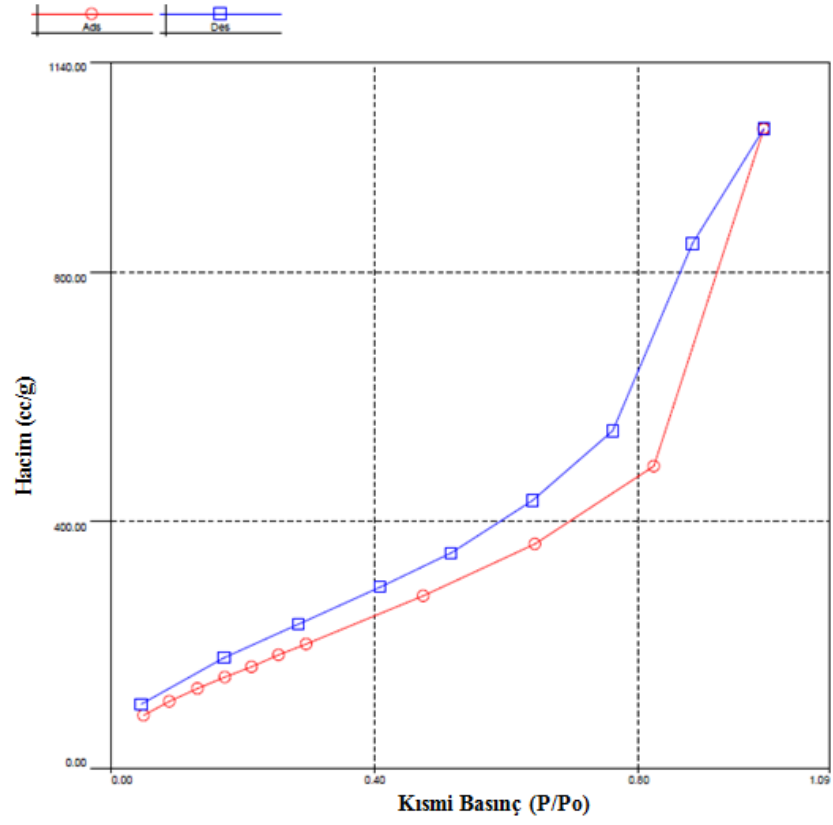
Şekil 6.11. a. DMF kullanarak üretilen 4TD nolu numuneye ait FTIR spektrumları, b. DMF kullanarak üretilen 7TD nolu numuneye ait FTIR spektrumları

Çizelge 6.12. 4TD ve 7TD nolu numunelere ait FTIR spektrum değerleri

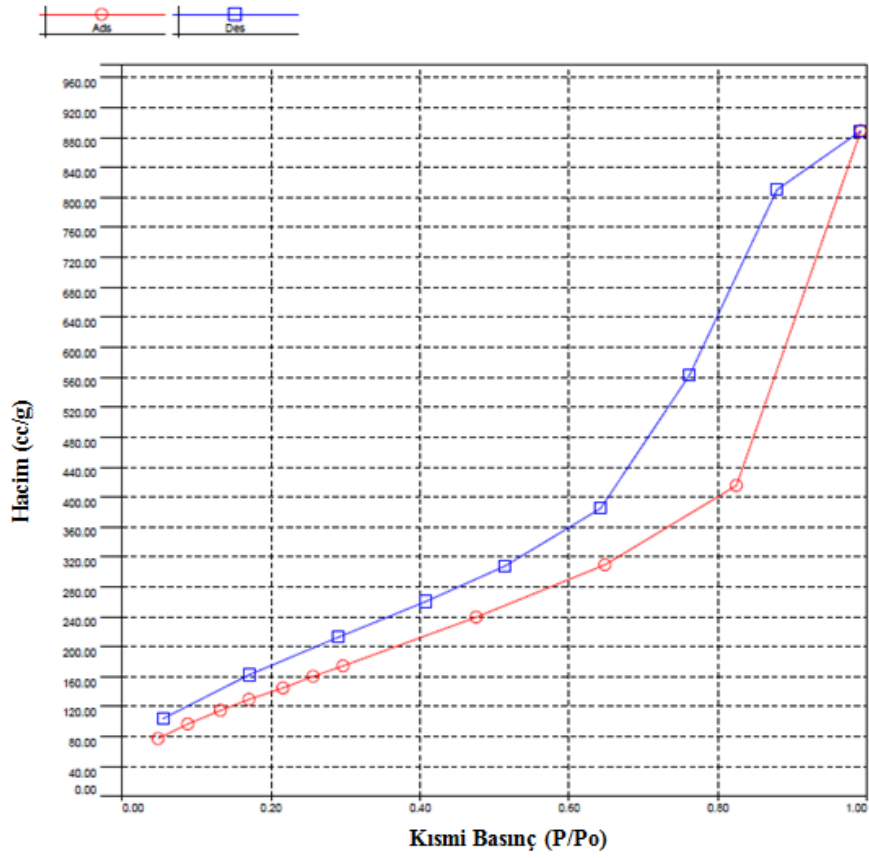
Bandlar	4T numunesi	4TD numunesi	7T numunesi	7TD numunesi
-OH Bandı	3648	3424	3451	3451
Si-O-Si Bandı	856-451	1083-458	1087-455	1083-458
Si-CH ₃ Bandı	2962-1254	2962-1450	2965-1257	2981-1396

Çizelge 6.12’de elde edilen silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri verilmiştir. Benzer şartlarda üretilen silika aerogellere ait literatür araştırmalarındaki FTIR analizlerine bakıldığında 1600 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} geniş band aralığındaki pikler Si-OH gruplarının, 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} ve 470 cm^{-1} civarındaki pikler asimetrik, simetrik SiO_2 gruplarının, 1260 , 840 cm^{-1} aralığındaki pikler Si-C bandının ve 2980 , 1450 cm^{-1} C-H bandının bir göstergesidir [28]. FTIR analizinde elde edilen veriler ile literatürdeki veriler karşılaştırıldığında oldukça benzerlik göstermektedir [24]. DMF kullanarak üretilmiş olduğumuz numunelerin yapısında bulunan Si-CH₃ bantları hidrofobik aerogel üretildiğinin bir göstergesidir. FTIR analizi sonuçları neticesinde DMF kullanımının herhangi bir farklı etkisi gözlemlenmemiştir.

Baz katalizör aşamasında DMF kullanarak sentezlenen aerogellerin gözenek çapı ve yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması amacı ile BET analizleri yapılmıştır. Şekil 6.12.’de ‘4TD ve 7TD ’ numunelerinin BET analizi gösterilmektedir. Çizelge 6.13’de elde edilen BET değerleri özetlenmiştir.



(a)



(b)

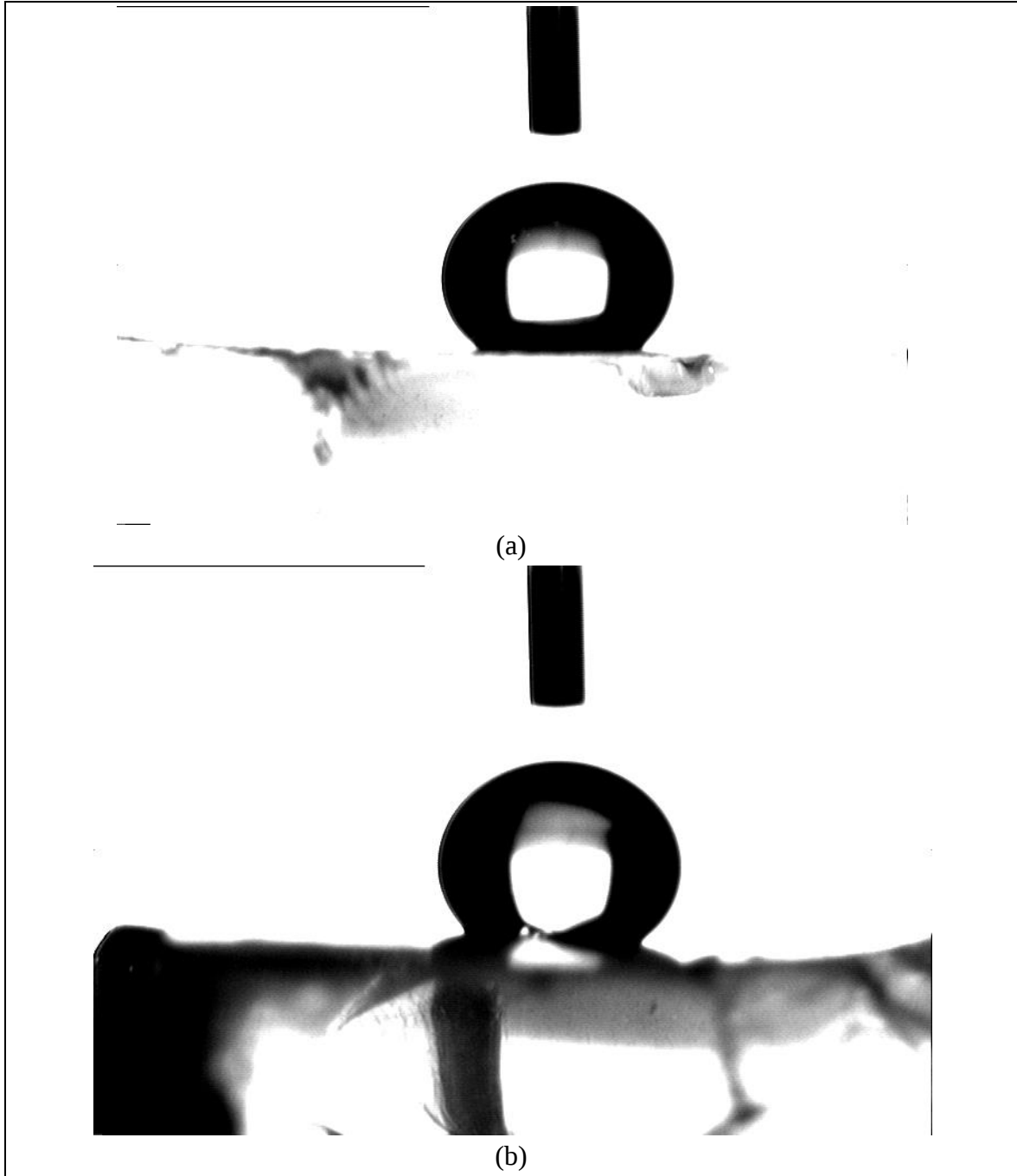
Şekil 6.12. a. 4TD nolu numuneye ait BET izotermi, b. 7TD nolu numuneye ait BET izotermi

Çizelge 6.13. 4TD ve 7TD nolu numunelere ait BET sonuçları

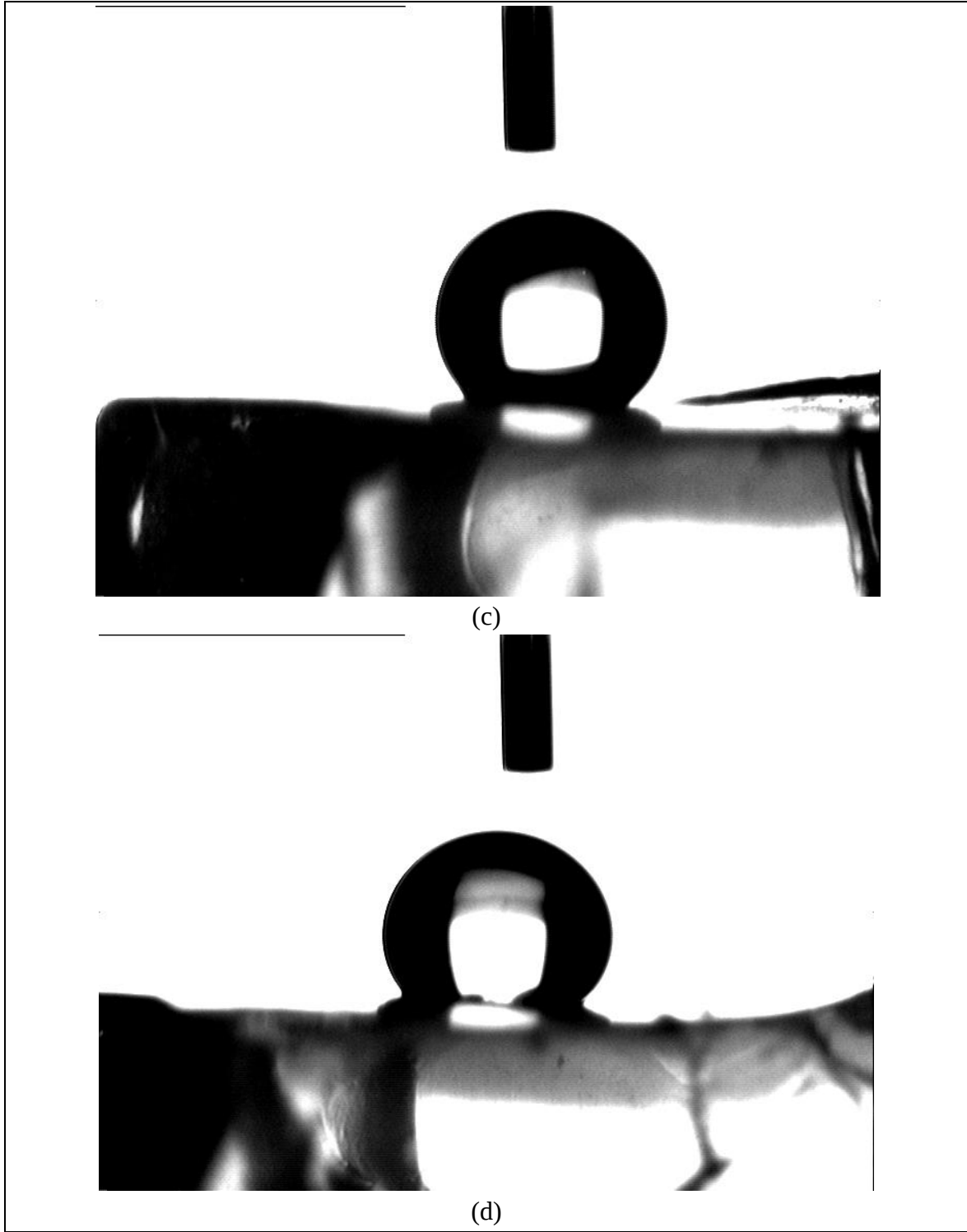
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cc/g)
4T	878.296	28,44	1.538
4TD	689,265	38,98	1,206
7T	920,247	14,48	1,319
7TD	590,465	27,19	1,171

Çizelge 6.13 incelendiğinde DMF kullanarak üretilen arojellerin yüzey alanlarında bir düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. DMF kullanarak üretilen arojeller mezo yapı sergilemiştir. Ayrıca DMF kullanılarak üretilen arojellerin gözenek çap değerlerinde artış gözlenirken, gözenek hacimlerinde az miktarda azalma tespit edilmiştir.

DMF kullanımının arojellerin hidrofobiklik derecesi üzerine etkisini gözlemleyebilmek için temas açısı analizleri de yapılmıştır. Temas açısı 90° ve üzeri olan hidrofobik, 90° den küçük olan ise hidrofilik olarak değerlendirilmektedir. Resim 6.3'de DMFsiz ve DMFli numunelere ait temas açısı analizleri verilmiştir.



Resim 6.3. a. DMF'siz 4T nolu numune, b. DMFli 4TD nolu numune, c. DMFsiz 7T nolu numune, d. DMFli 7TD nolu numune



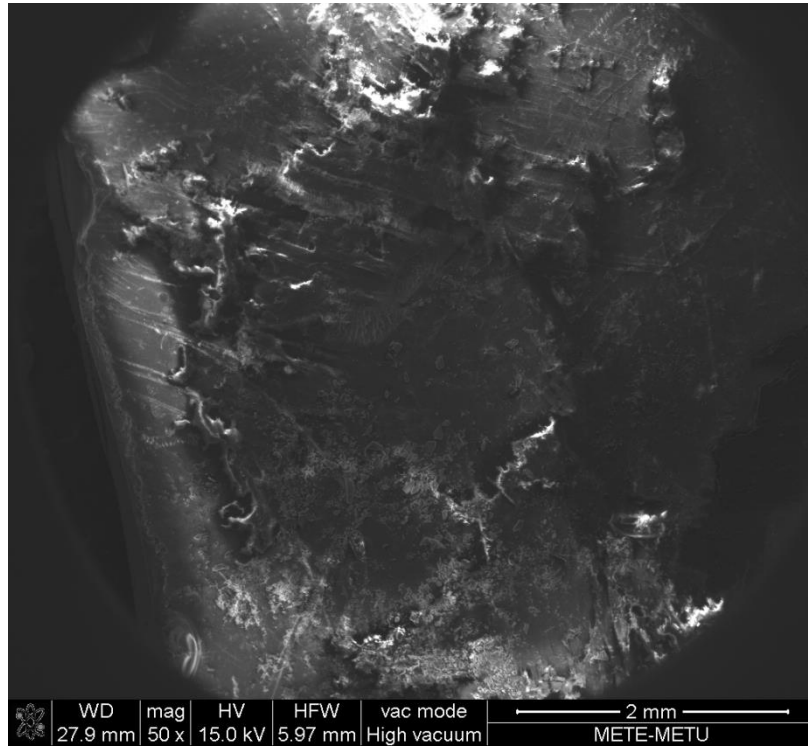
Resim 6.3. (devam) a. DMF'siz 4T nolu numune, b. DMFli 4TD nolu numune, c. DMFsiz 7T nolu numune, d. DMFli 7TD nolu numune

Çizelge 6.14'te numunelere ait temas açısı değerleri karşılaştırılmıştır. Değerler incelendiğinde DMF kullanımının hidrofobiklik derecesi üzerinde fark yaratır bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

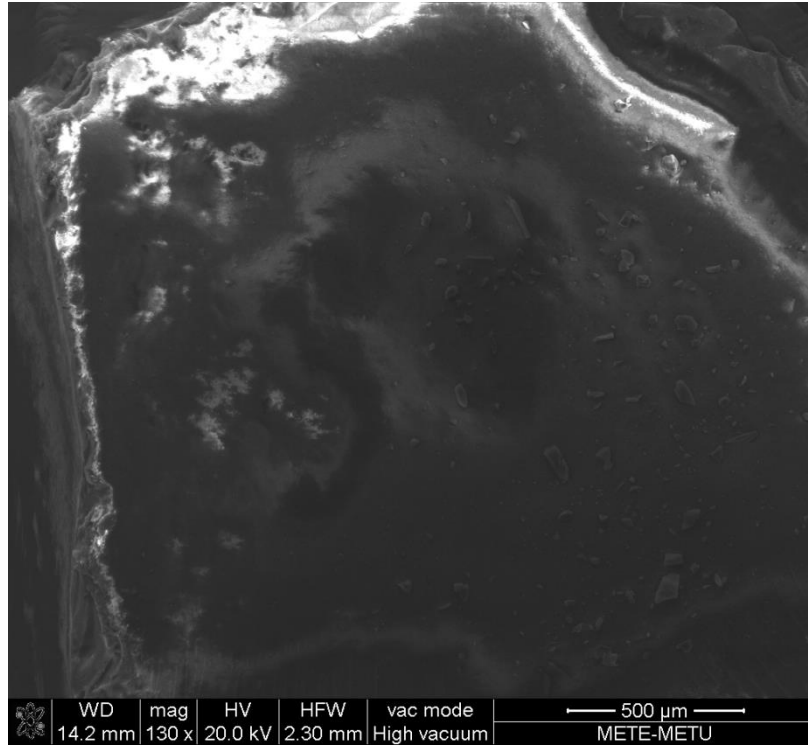
Çizelge 6.14. Temas açısı değerleri

Numuneler	Temas açısı
4T	142,25 ° ± 0,09
4TD	141,54 ° ± 0,60
7T	138,18 ° ± 0,12
7TD	134,89 ° ± 0,46

DMF kullanarak üretilen aerojellerin yüzey yapısını daha iyi görebilmek için farklı ölçeklerde büyütülerek SEM fotoğrafları çekilmiştir. Resim 6.4 'de DMF kullanarak üretilen silika aerojellere ait SEM görüntüleri verilmiştir. DMF kullanımı aerojelin yüzey gerilimini düşürerek, gözenek boyut dağılımını modifiye edip, minium hacim küçülmesi ile birlikte küçük ve eşit partikül boyutları sağlayarak monolitik aerojeller üretilmesini sağlamıştır.



(a)

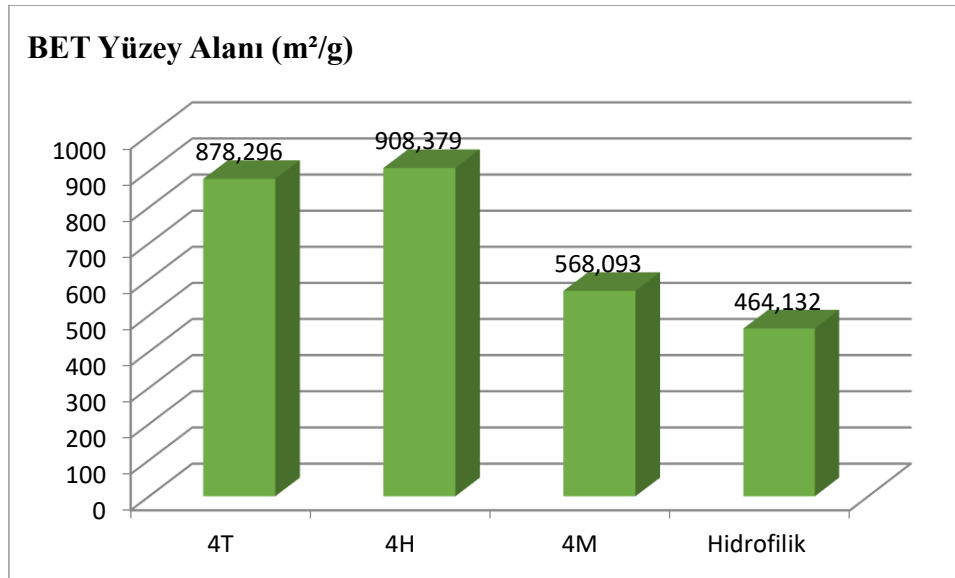


(b)

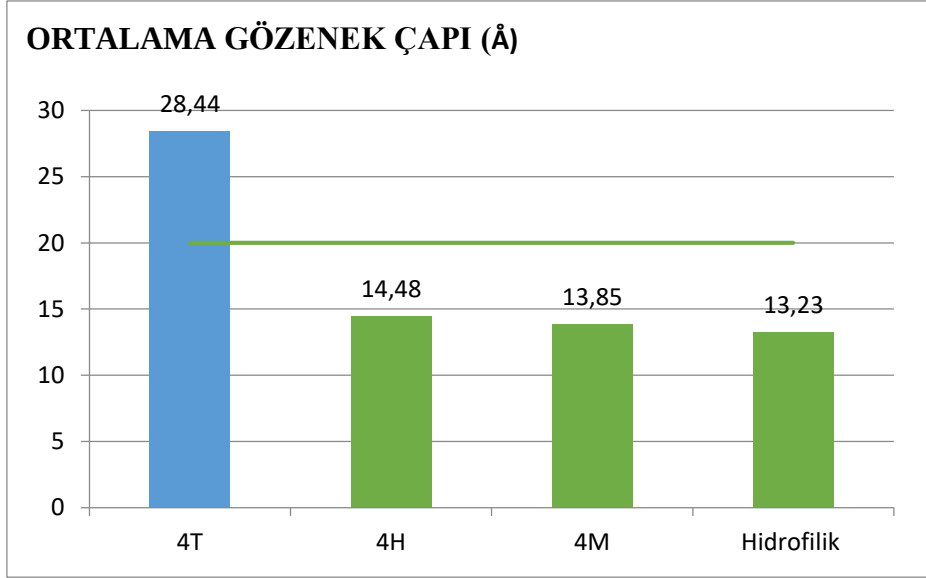
Resim 6.4. a. 4TD nolu numuneye ait SEM görüntüleri, b. 7TD nolu numuneye ait SEM görüntüleri

7. SONUÇLAR

- Yapılan ilk çalışmada aynı molar derişimlerde asit ve baz katalizörleri kullanarak hidrofilik ve hidrofobik silika aerogeller elde edilmiştir. Hidrofobik silika aerogel elde etmek için 3 farklı kimyasal seçilerek yüzey modifikasyonları yapılmış ve yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen aerogellerin yapılarında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. İlk aşamada üretilen hidrofilik silika aerogeli hidrofobik yapmak amacı ile aynı molar derişimlerde çalışarak TMCS, MTMS VE HMDS kullanarak aerogeller üretilmiştir. Üretilen bu aerogellerden en yüksek yüzey alanı değerinin HMDS ile üretilen 4H nolu numunede 908,379 m²/g olduğu bulunmuştur. En yüksek ortalama gözenek çapı 28,44 Å ve en yüksek temas açısı 142,25 değerlerini ise TMCS ile üretilen 4T nolu numune göstermiştir. Yapılan FTIR analiz sonuçları değerlendirildiğinde ise 4T ve 4H nolu numuneler de, hidrofilik ve 4M nolu numunelerden farklı olarak -Si-(CH₃)₃ grupları gözlemlenmiştir. Yapıdaki bu -Si-(CH₃)₃ grupları hidrofobik yapının güçlü bir göstergesidir. MTMS kullanarak üretilen 4M numunesinin hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan TGA analizi ile 4T nolu numune ile hidrofilik silika aerogelin termal dayanımı incelenmiş ve 4T nolu numunenin 338 °C 'ye kadar hidrofobikliğini koruduğu gözlemlenmiştir.

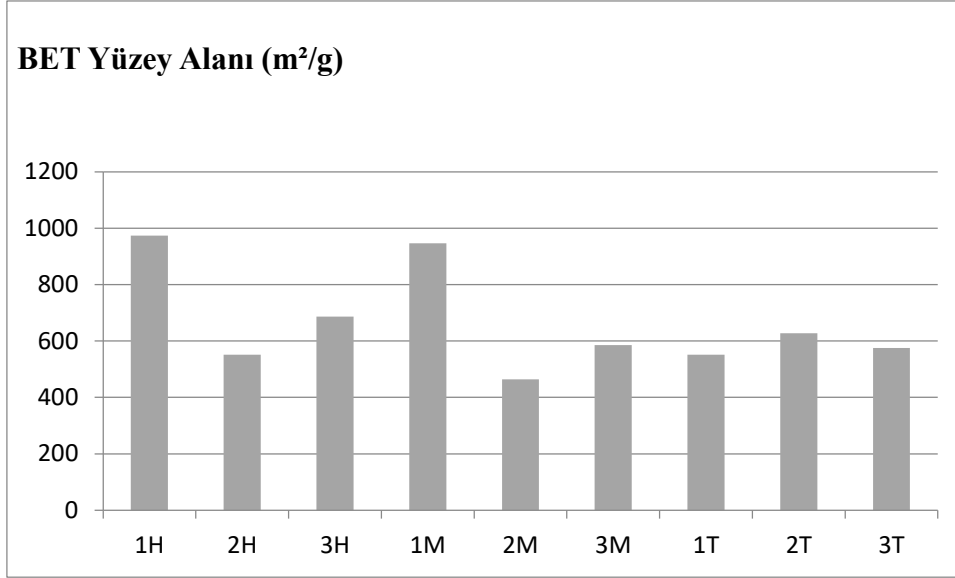


Şekil 7.1. Hidrofobik ve hidrofilik silika aerogellerin BET yüzey alanı değişimi



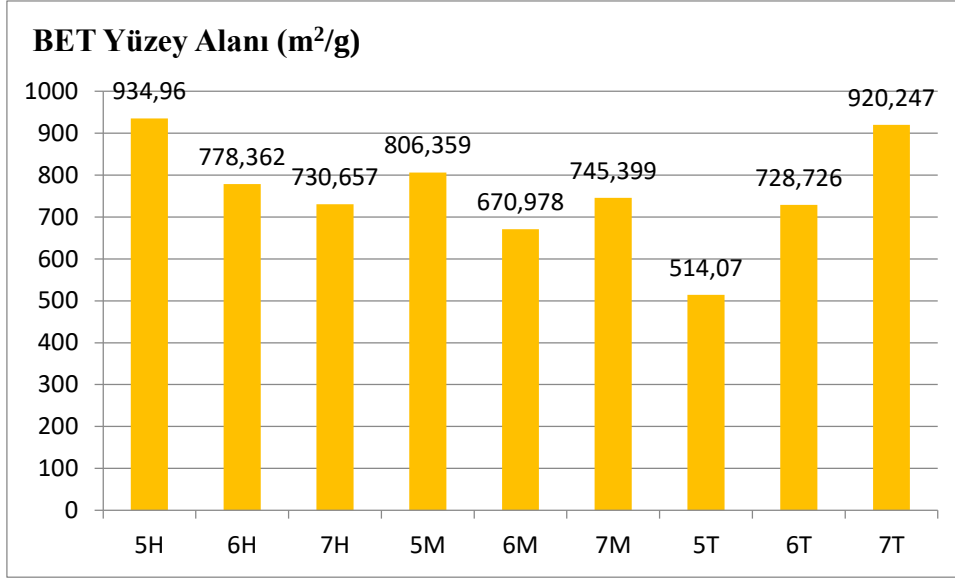
Şekil 7.2. Hidrofobik ve hidrofilik silika aerojellerin ortalama gözenek çapı değişimi

- Sonraki aşamada asit katalizörü olarak kullanılan HCl derişimleri değıştirilerek 3 farklı modifikasyon çözeltisi ile sentezlenen numunelerin sonuçları incelenmiştir. FTIR spektrum değerlerine bakıldığında 3M nolu numunede diğer numunelerden farklı olarak $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ grupları gözlemlenmemiştir. 1M ve 2M nolu numuneler hidrofobik özellik sergilerken 01M HCl kullanarak sentezlenen 3M nolu numunenin hidrofilik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında 464,132 ile 974,188 m^2/g arasında değıştiğı görülmüştür. En yüksek yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi değeri HMDS ile üretilen 1H nolu numunede elde edilmiştir. Ayrıca asit derişiminin artması ile birlikte jelleşme süresinin kısaldığı, kurutma esnasında jeldeki büzülmelerin arttığı ve daha küçük gözenek boyutuna sahip aerojeller oluştuğı gözlemlenmiştir.

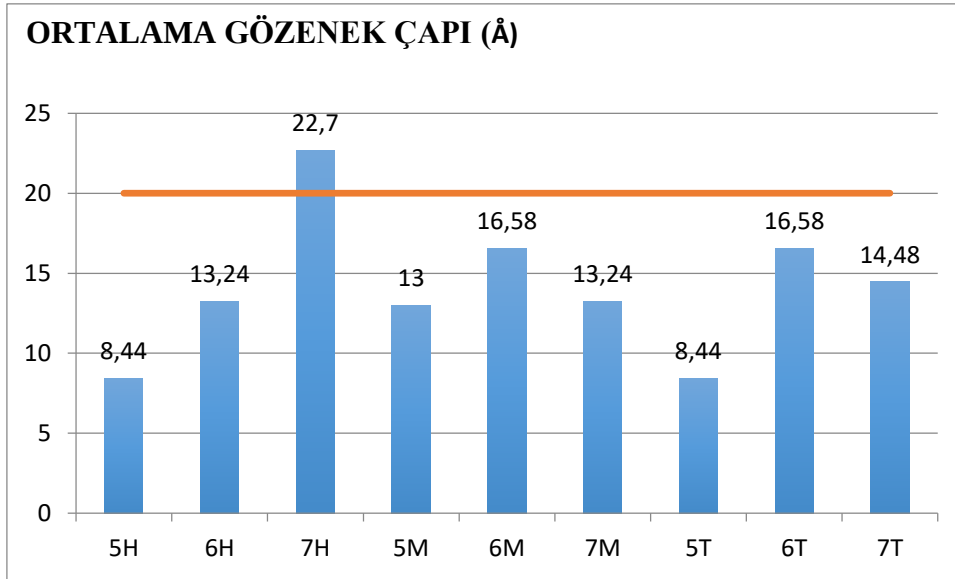


Şekil 7.3. Farklı derişimlerde asit katalizörü kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojellerin BET yüzey alanı değışimi

- Diğer bir aşamada baz katalizörü olarak kullanılan NH_4OH derişimleri değıştirilerek 3 farklı modifikasyon çözeltisi ile sentezlenen numunelerin sonuçları incelenmiştir. Baz derişiminin artması ile birlikte ise kondenzasyon süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. FTIR spektrum değerlerine bakıldığında tüm numunelerde $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ grupları gözlemlenmiştir. Üretilen aerojellerin hidrofobik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Aerojellerin gözenek çapı ve yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması amacı ile yapılan BET analizi sonuçları değerlendirildiğinde sonuçların 514,07 ile 934,96 m²/g arasında değıştiği görülmüştür. Gözenek çapları incelendiğinde ise 7H nolu numune hariç diğer silika aerojellerin mikro gözenekli olduğu tespit edilmiştir.



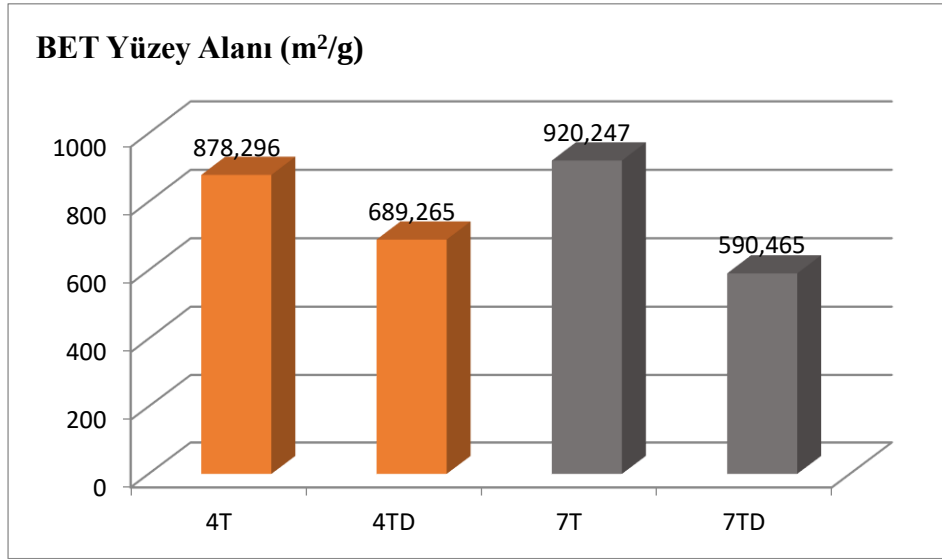
Şekil 7.4. Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojellerin BET yüzey alanı değışimi



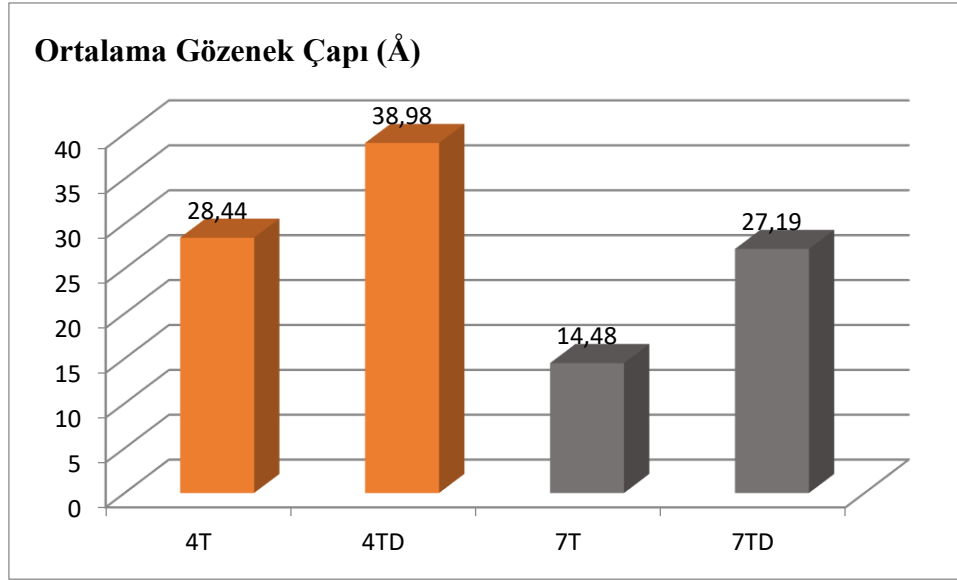
Şekil 7.5. Farklı derişimlerde baz katalizörü kullanarak üretilen hidrofobik silika aerojellerin ortalama gözenek çapı değışimi

- Son aşamada en yüksek temas açısı değerlerine ulaşılan modifikasyon aşamasında TMCS kullanarak hazırlanan aerojellerin hidrofobikliğe etkisini gözlemlemek üzere kondenzasyon aşamasında ilave DMF kullanarak üretilen aerojellere yapılan analizlerin sonuçları değerlendirilmiştir. Yapılan FTIR analizleri değerlendirildiğinde DMF kullanarak üretmiş olduğumuz numunelerin yapısında da Si-CH₃ bantlarının bulunduğu ve DMF kullanımının FTIR analizleri sonucunda herhangi bir farklılık yaratmadığı tespit edilmiştir. DMF kullanarak sentezlenen aerojellerin gözenek çapı ve yüzey

alanları karşılaştırıldığında, DMF kullanımının yüzey alanlarında bir düşüş yarattığı ve DMF kullanarak üretilen aerojellerin mezo gözenekli bir yapı sergilediği tespit edilmiştir. DMF kullanarak üretilen aerojellerin gözenek çap değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Temas açısı değerleri karşılaştırıldığında DMF kullanımının hidrofobiklik derecesi üzerinde fark yaratır bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. DMF kullanarak üretilen aerojellerin daha şeffaf yapıda oldukları ve DMF kullanımının jelleşme süresini azalttığı gözlemlenmiştir. Gözenek yapısını daha iyi inceleyebilmek için yapılan SEM analizleri neticesinde ise DMF kullanımının homojen partikül dağılımı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir.



Şekil 7.6. DMF katkısı ile elde edilen hidrofobik silika aerojellerin BET yüzey alanı değişimi



Şekil 7.7. DMF katkısı ile elde edilen hidrofobik silika aerogellerin ortalama gözenek çapı değişimi

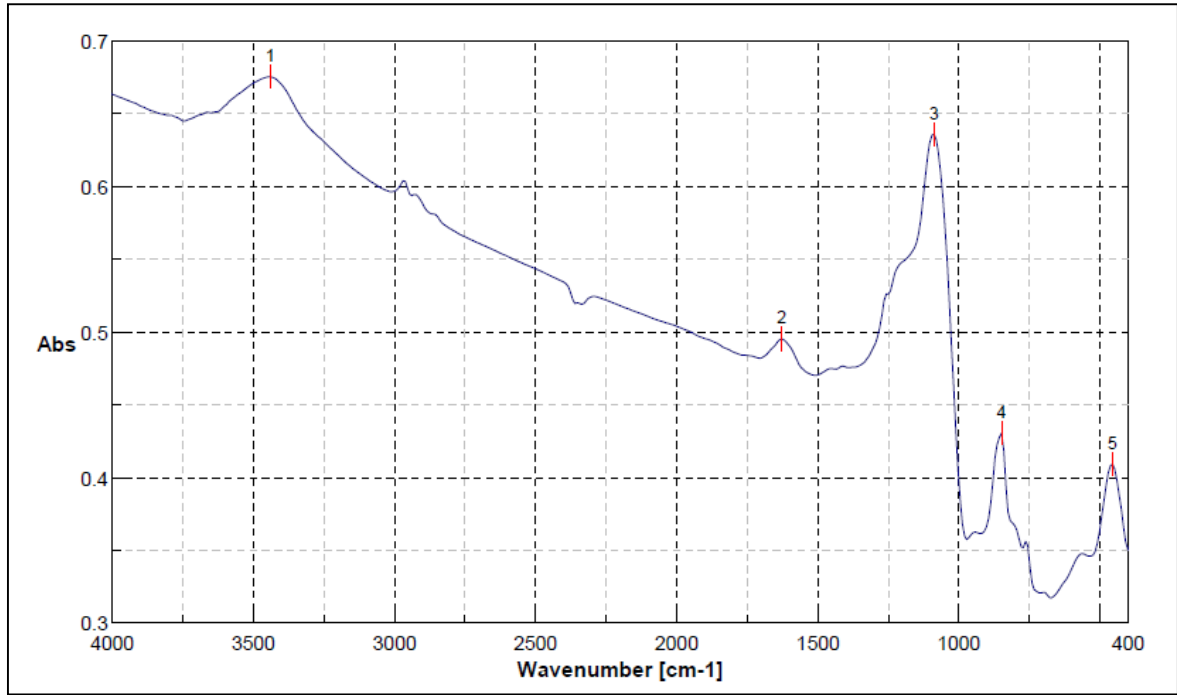
KAYNAKLAR

1. Zeytin, S., Yılmaz, Ş., Toplan, N. (2012). *Yeni malzemeler ve üretim yöntemleri, Ders Notları*. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
2. Durairaj, R. B. (2005). Resorcinol: Chemistry, technology and applications. Germany: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 250.
3. Hwang, S.W., Hyun, S.H. (2004). Capacitance control of carbon aerogel electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347, 238-245.
4. Tillotson, T., Fricke, J. (1997). Aerogels: Production, characterization, and application. *Thin Solid Film*, 297, 212- 223.
5. Dorcheh, A.S., Abbasi, M.H. (2008). Silica aerogel; Synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 10-26.
6. Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M. (2001). *Sol-gel materials chemistry and applications*, Florida: CRC Press, 89-90.
7. Yılmaz, Y. (2013). *Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerogel ve silika aerogel sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-19.
8. Yıldırım, A. (2009). *Fluorescent aerogel films for TNT sensing*. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-27.
9. Bayındır, M., Özgür, H., Gemici Z. (2007). Çöl böceği ve nilüfer çiçeğinden öğrendiklerimiz akıllı nanoyüzeyler. *Bilim ve Teknik*, 1, 473.
10. Erbil, H.Y. (1994). Calculation of spreading pressure from contact angle data on polymer surfaces. *Langmuir*, 10, 2006-2009
11. Wagh, P.B., Ingale, S.V. (2002). Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels. *Ceramics International*, 28, 43-50.
12. Li, J., Cao, J. (2012). One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel via in situ surface modification. *Materials Letters*, 87, 146-149.
13. Bozbağ, S.E. (2012). A fundamental study on the synthesis of aerogel supported bimetallic nanoparticles using supercritical deposition. Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
14. Pierre, A.C. (1998). *Introduction to sol-gel processing*. USA: Kluwer Academic Publishers, 2-8.
15. Kaya, T. (2006). *Sol-jel yöntemi ile ZrO₂-Al₂O₃ seramik kompozit oksit üretimi, karakterizasyonu ve ZrO₂'nin parametrik etkilerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-25.

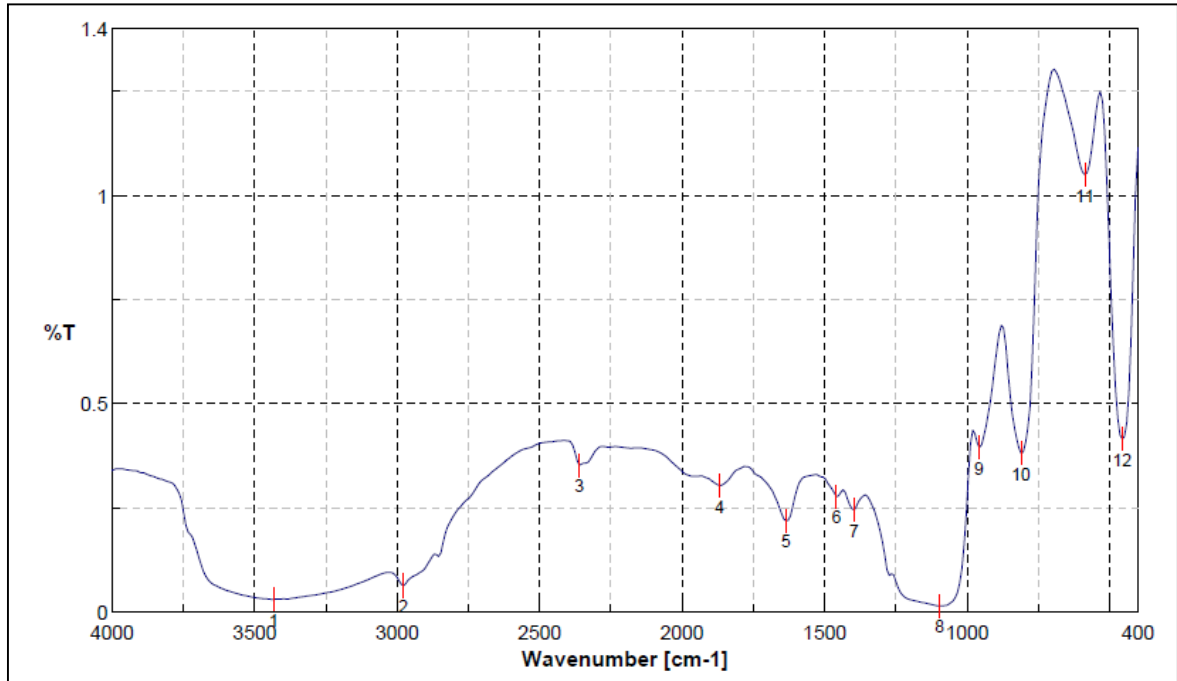
16. Tamon, H., Kitamura, T., Okazaki, M. (1998). Preparation of silica aerogel from TEOS. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 197, 353–359.
17. Einarsrud, M., Kirkedelen, M.B., Nilsen, E., Mortensen, K., Samseth, J. (1998). Structural development of silica gels aged in TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 231, 10-16.
18. Sarawade, P.B., Quang, D.V., Hilonga, A., Jeon, S.J., Kim, H.T. (2012). Synthesis and characterization of micrometer-sized silica aerogel nanoporous beads. *Materials Letters*, 81, 37–40
19. Rao, A., V., Bhagat, S., D., Hirashima, H., Pajonk, G., M. (2006). Synthesis of flexible silica aerogel using methytrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 279-285.
20. Gurav, J.L., Rao, A.V., Nadargi, D.Y., Park, H. (2010). Ambient pressure dried TEOS-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids. *Journal of Materials Science*, 45, 503–510.
21. Gurav, J., L., Nadargi, D., Y., Rao, V. (2008). Effect of mixed catalysts system on teos-based silica aerogels dried at ambient pressure. *Applied Surface Science*, 3019-3027.
22. Gurav, J., L., Rao, V., Bangi, U., K., H. (2009). Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 471, 296-302.
23. Liu, M., Yang, D., Qu, Y., (2008). Preparation of super hydrophobic silica aerogel and study on its fractal structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 4927–4931
24. Tabata, M., Adachi, I., Kawai, H., Sumiyoshi, T., Yokogawa, H. (2012). Hydrophobic silica aerogel production at KEK. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 668, 64–70
25. Fei, T., Chen, H., Lin, J. (2014). Transparent superhydrophobic films possessing high thermal stability and improved moisture resistance from the deposition of MTMS-based aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 255–264
26. Zhu, J., Xie, J., Lü, X., Jianga, 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, 97–101.
27. Li, J., Cao, J. (2012). One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel via in situ surface modification. *Materials Letters*, 87, 146-149.
28. Rao, P., Pajonk, G., (2007), Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents. *Applied Surface Science*, 253(14), 6032-6040.

EKLER

EK-1. FTIR grafikleri

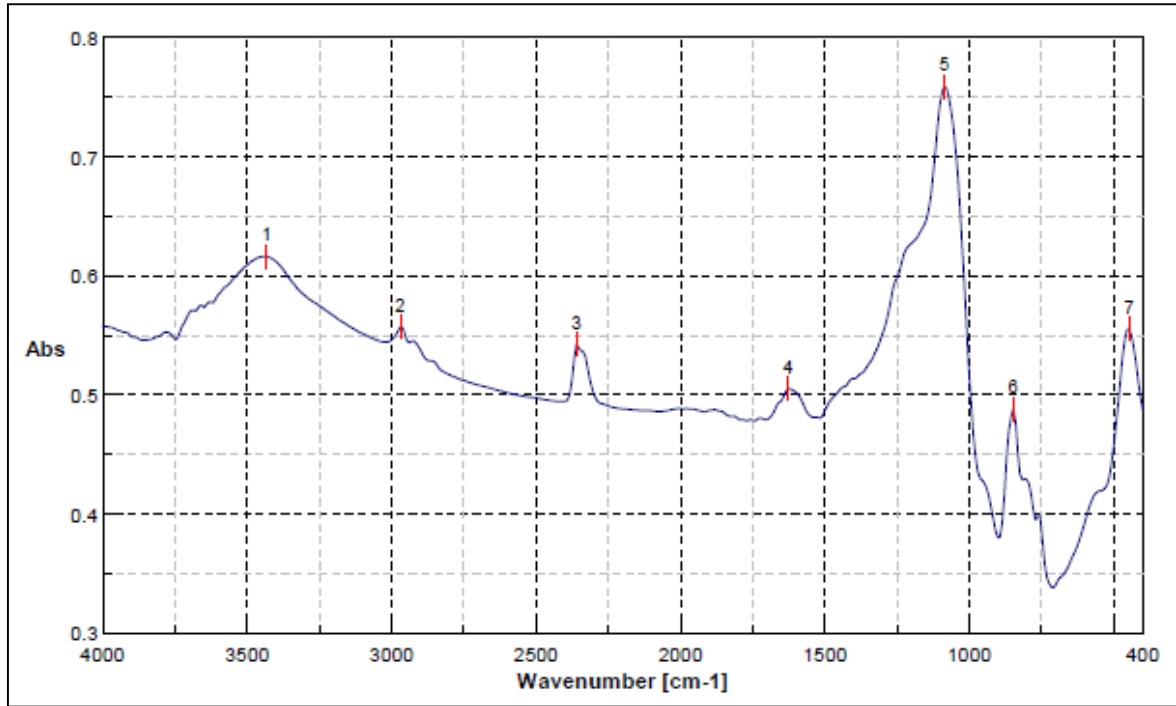


Şekil 1.1. 1H nolu numuneye ait FTIR spektrumları

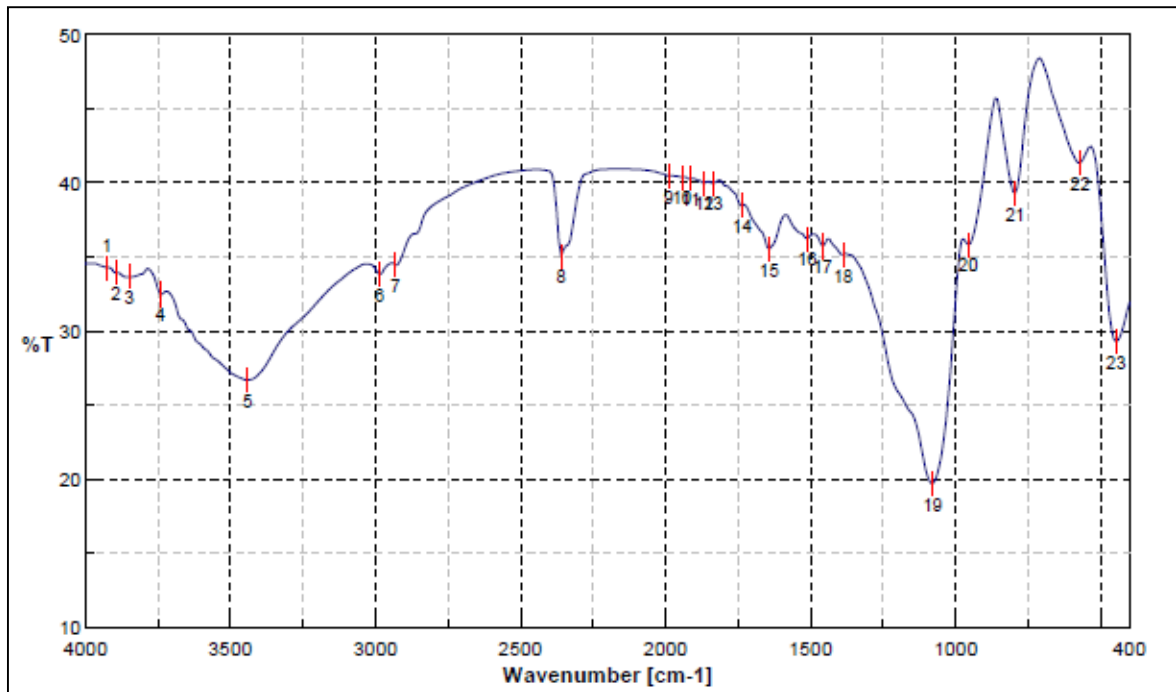


Şekil 1.2. 1M nolu numuneye ait FTIR spektrumları

EK-1. (devam) FTIR grafikleri

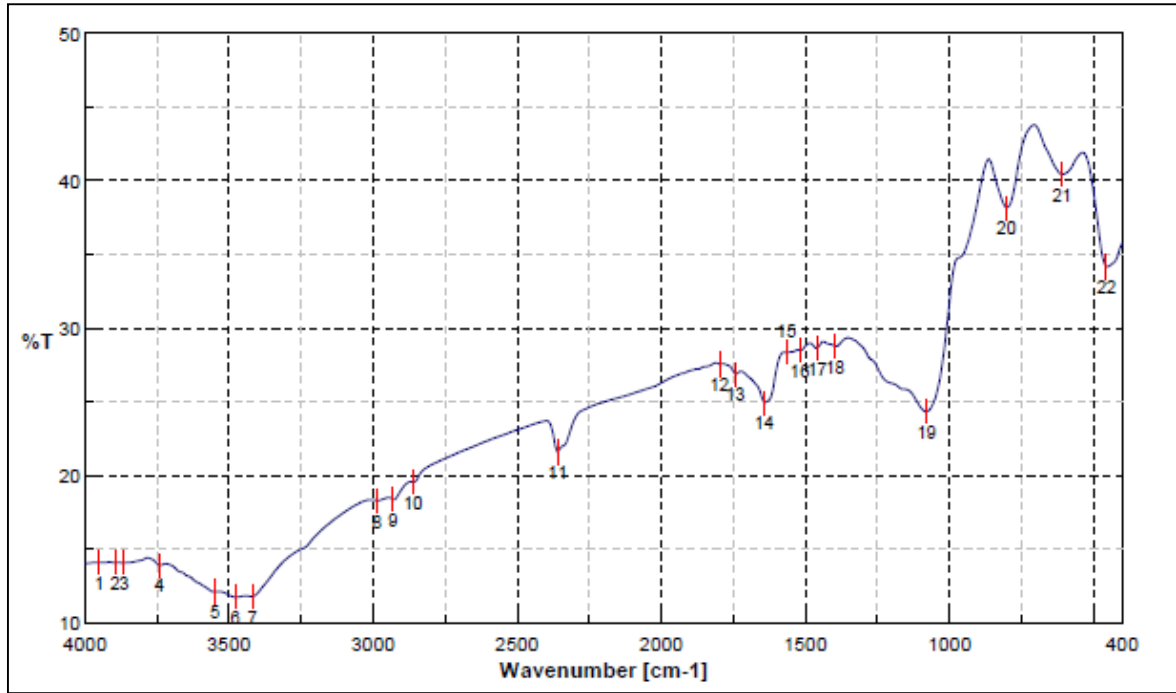


Şekil 1.3. 2H nolu numuneye ait FTIR spektrumları

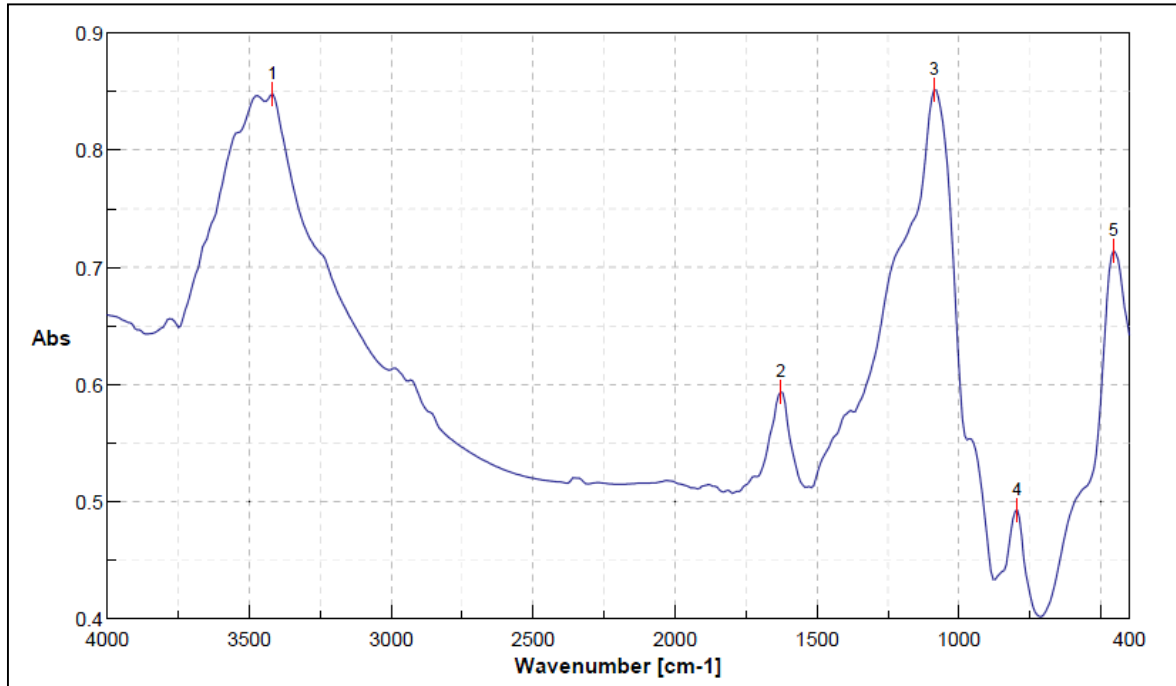


Şekil 1.4. 2M nolu numuneye ait FTIR spektrumları

EK-1. (devam) FTIR grafikleri

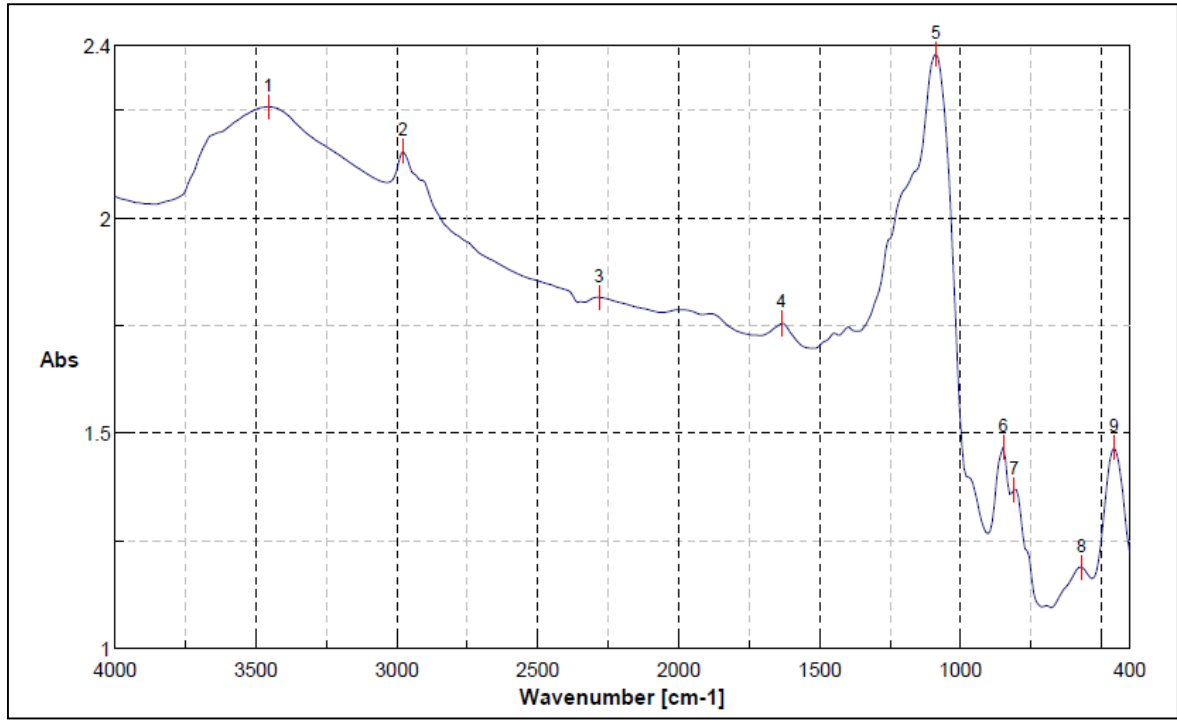


Şekil 1.5. 3H nolu numuneye ait FTIR spektrumları

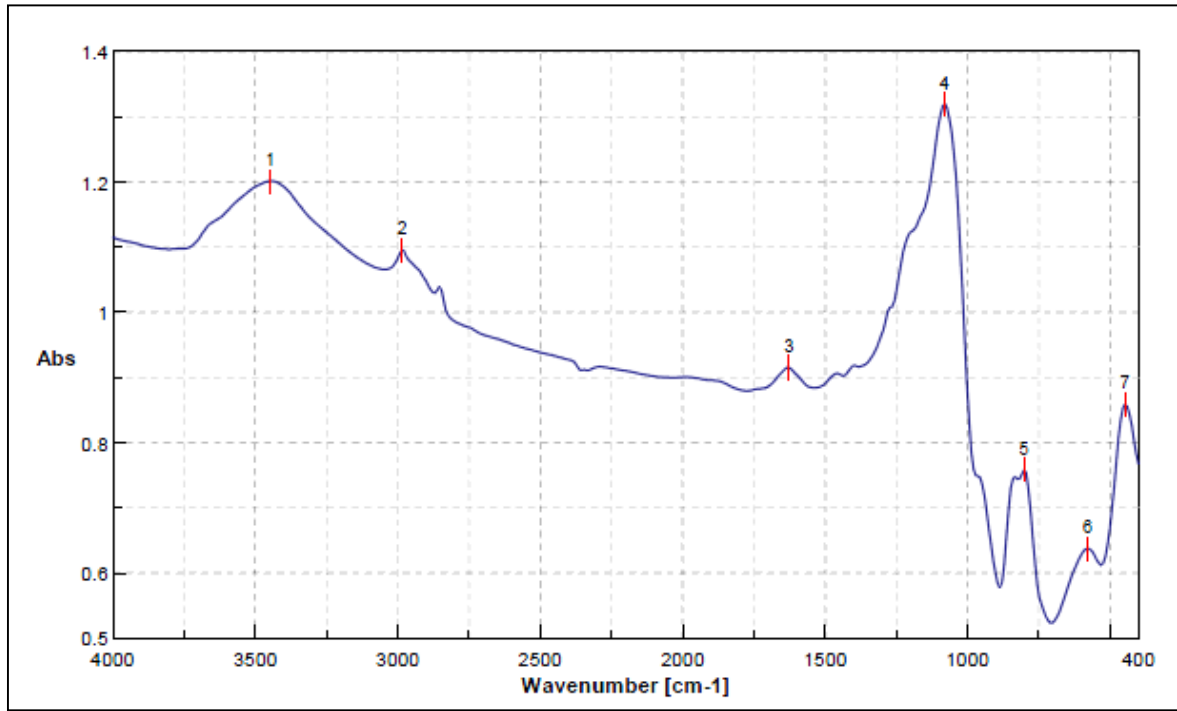


Şekil 1.6. 3M nolu numuneye ait FTIR spektrumları

EK-1. (devam) FTIR grafikleri

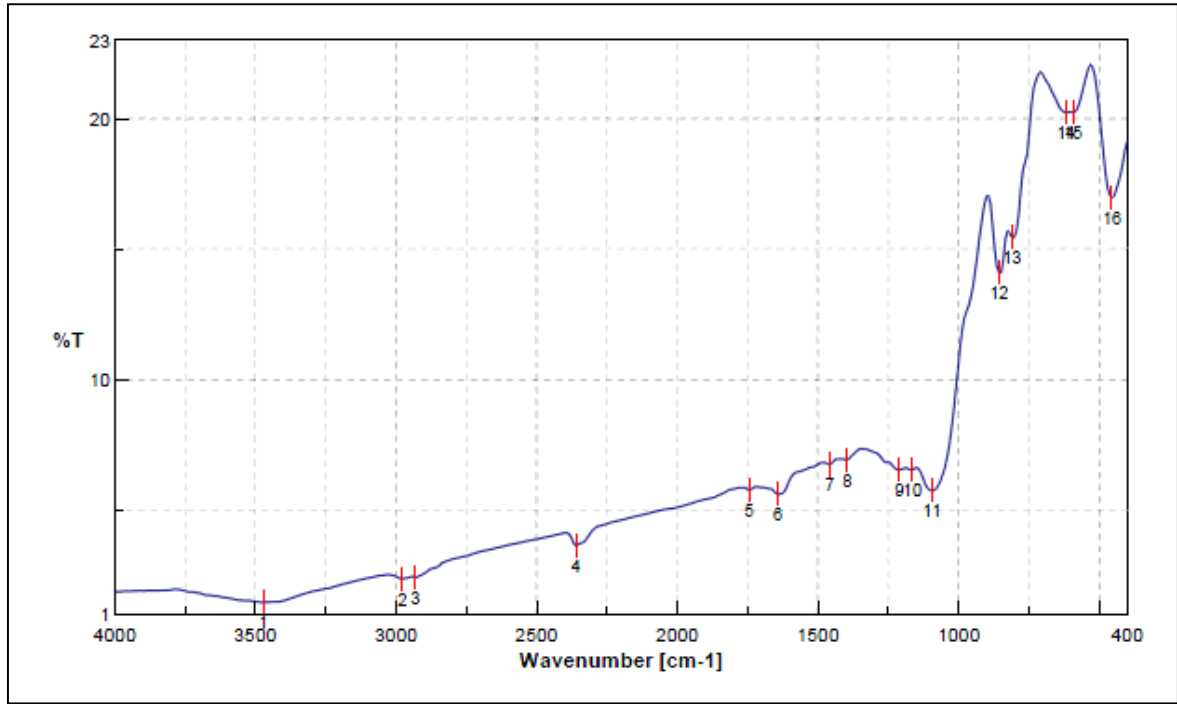


Şekil 1.7. 5H nolu numuneye ait FTIR spektrumları

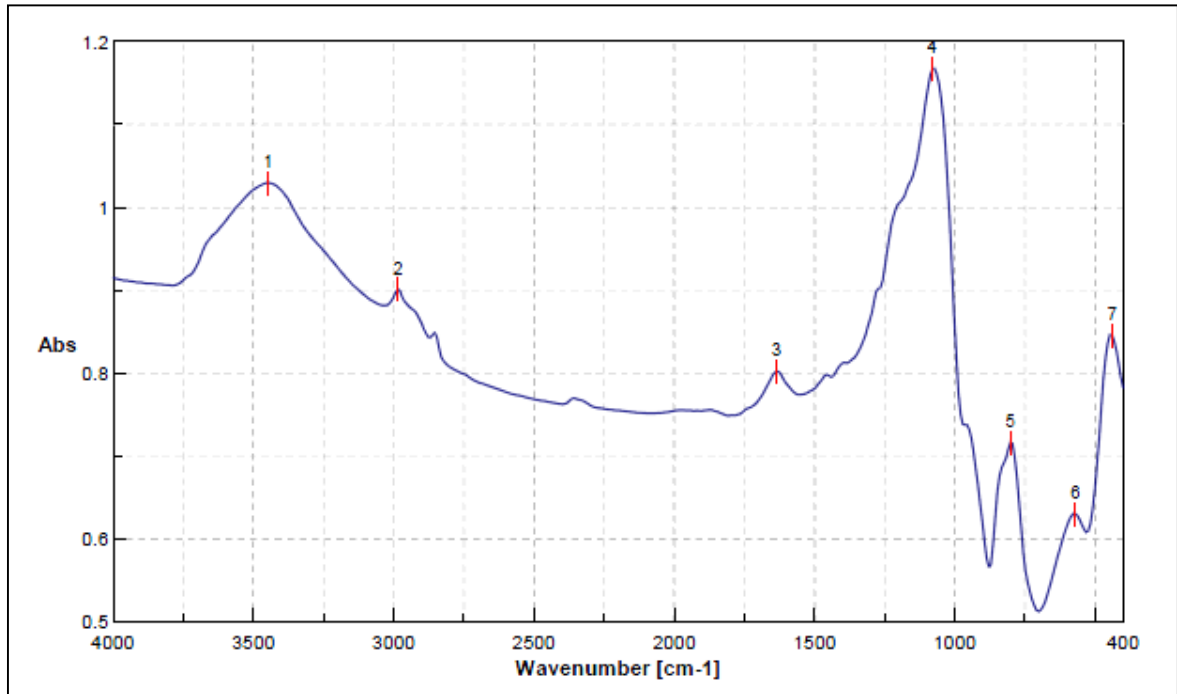


Şekil 1.8. 5M nolu numuneye ait FTIR spektrumları

EK-1. (devam) FTIR grafikleri

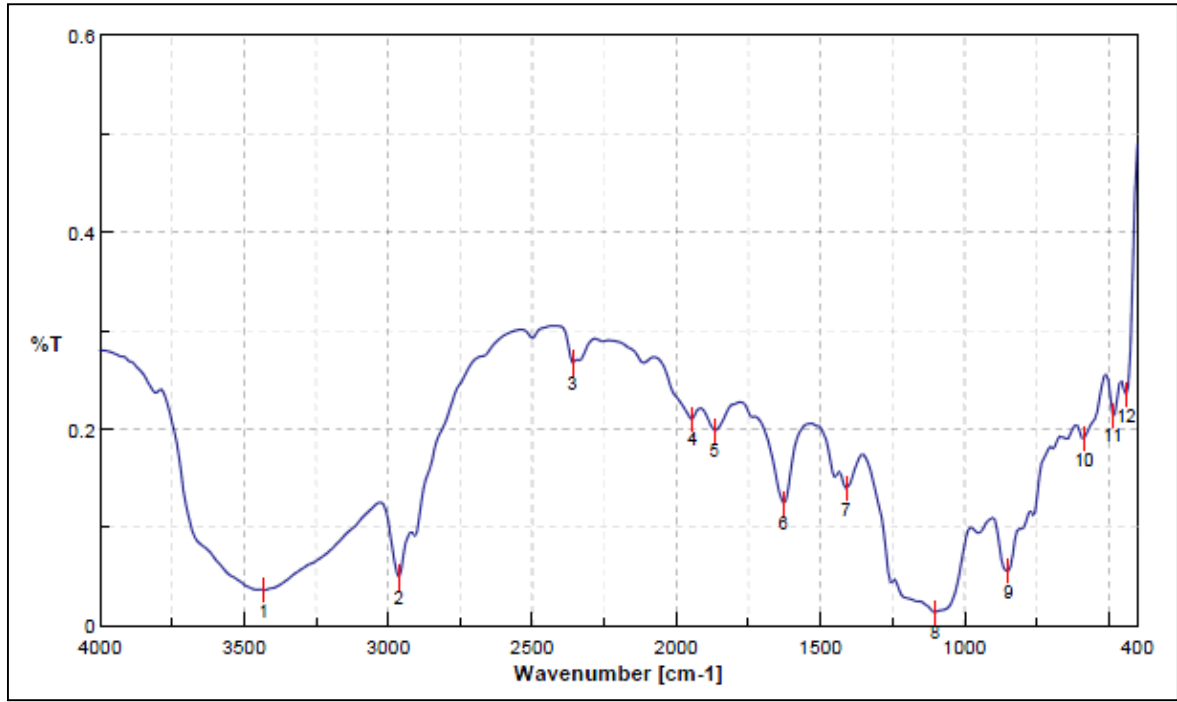


Şekil 1.9. 6H nolu numuneye ait FTIR spektrumları

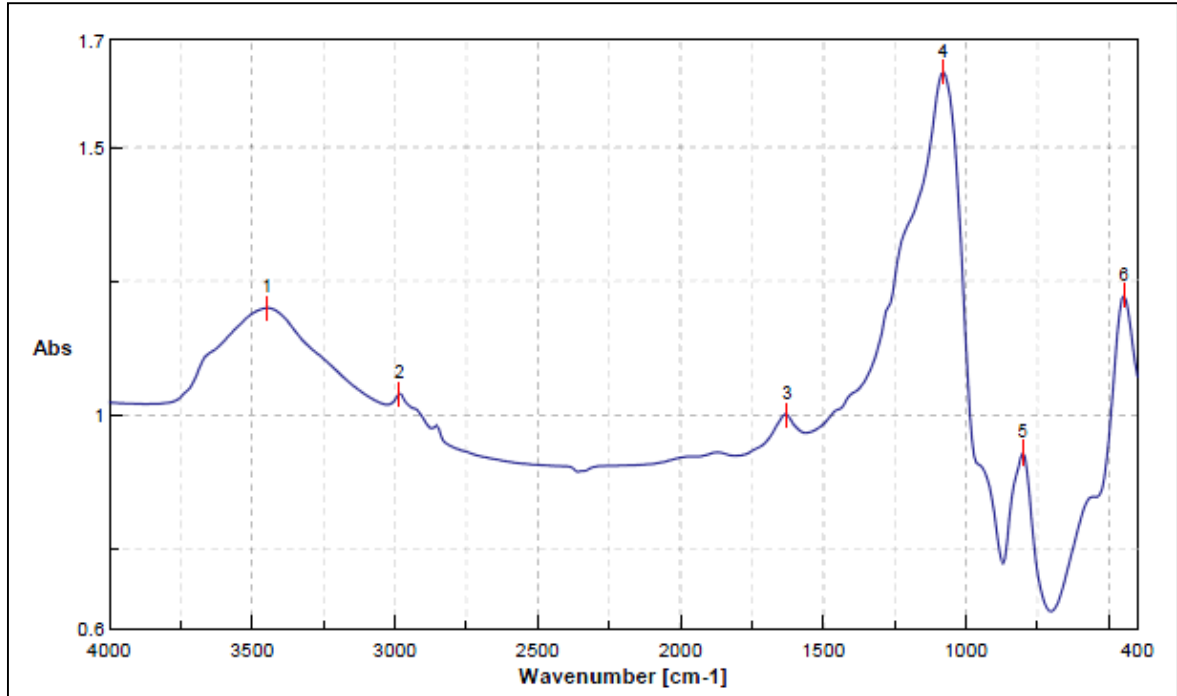


Şekil 1.10. 6M nolu numuneye ait FTIR spektrumları

EK-1. (devam) FTIR grafikleri

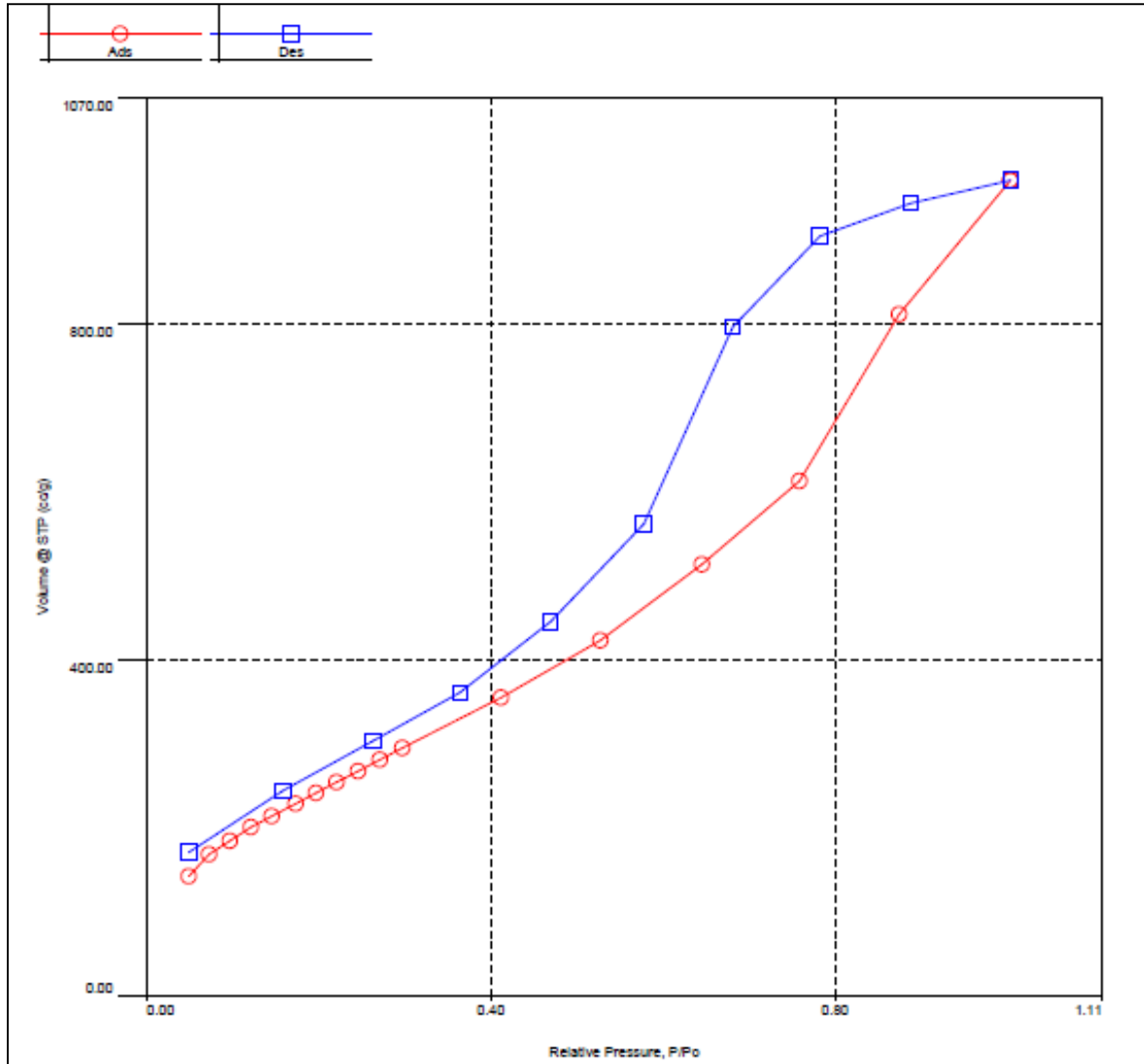


Şekil 1.11. 7H nolu numuneye ait FTIR spektrumları



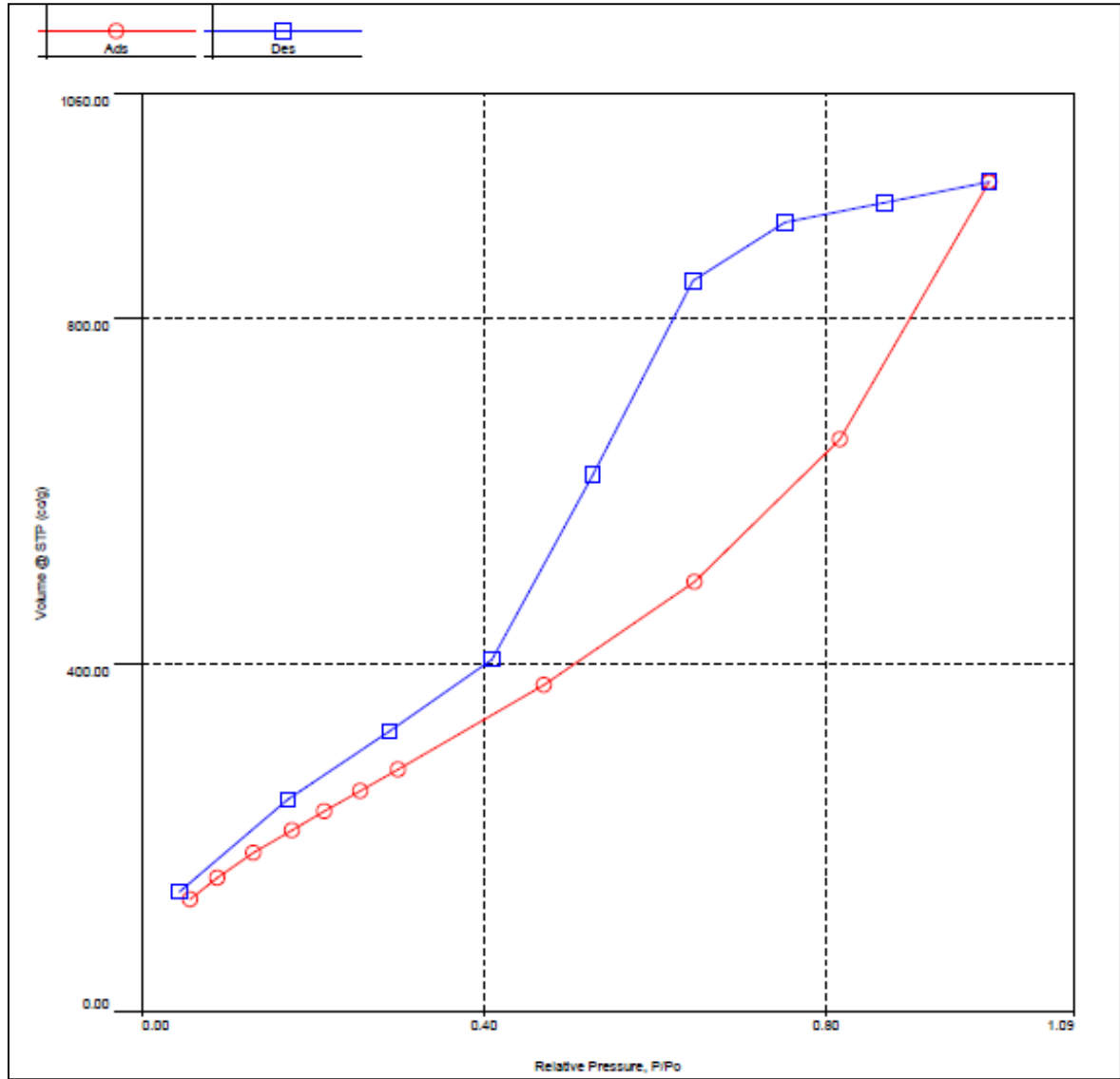
Şekil 1.12. 7M nolu numuneye ait FTIR spektrumları

EK-2. BET grafikleri



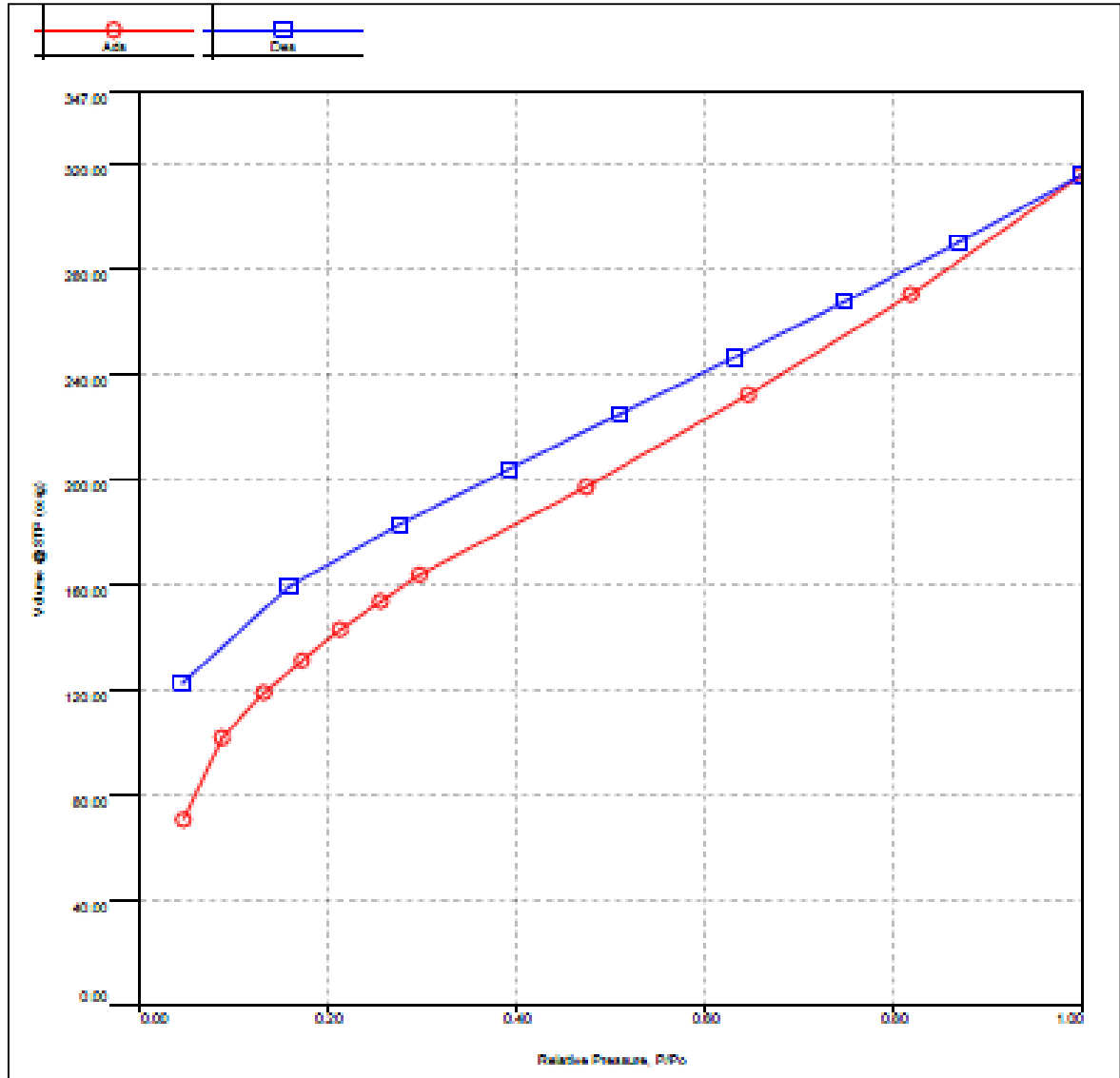
Şekil 2.1. 1H nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



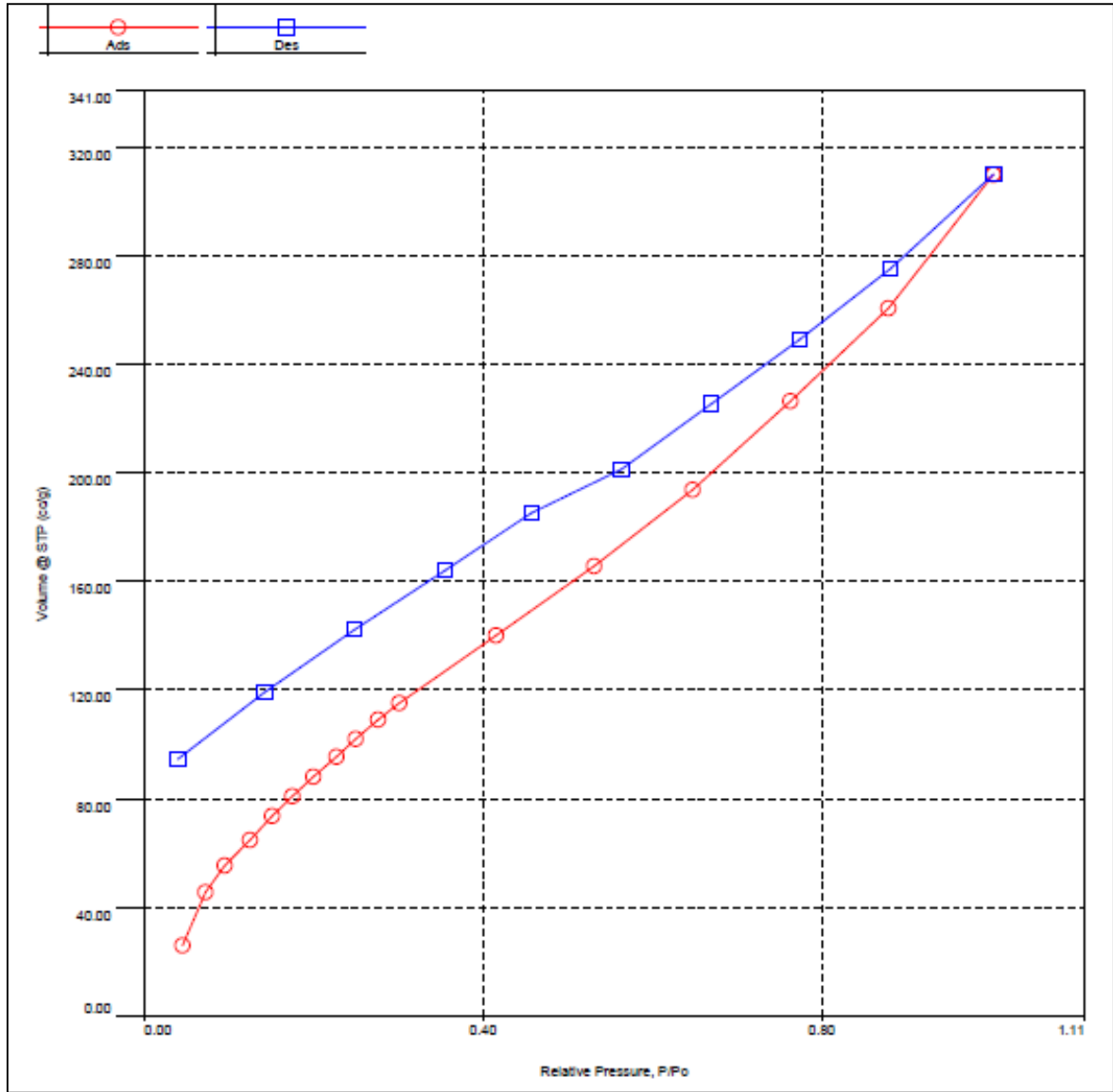
Şekil 2.2. 1M nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



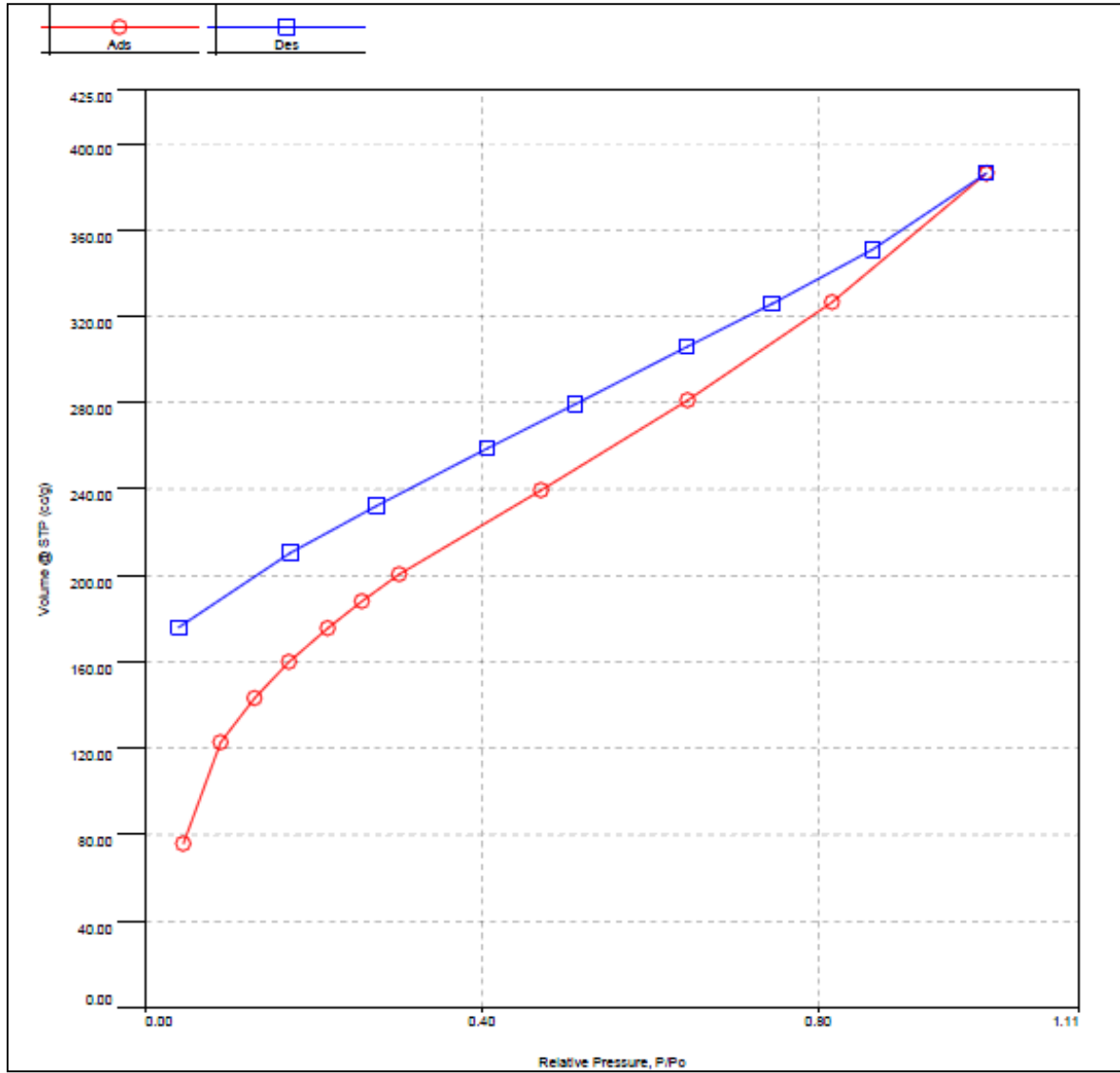
Şekil 2.3. 2H nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



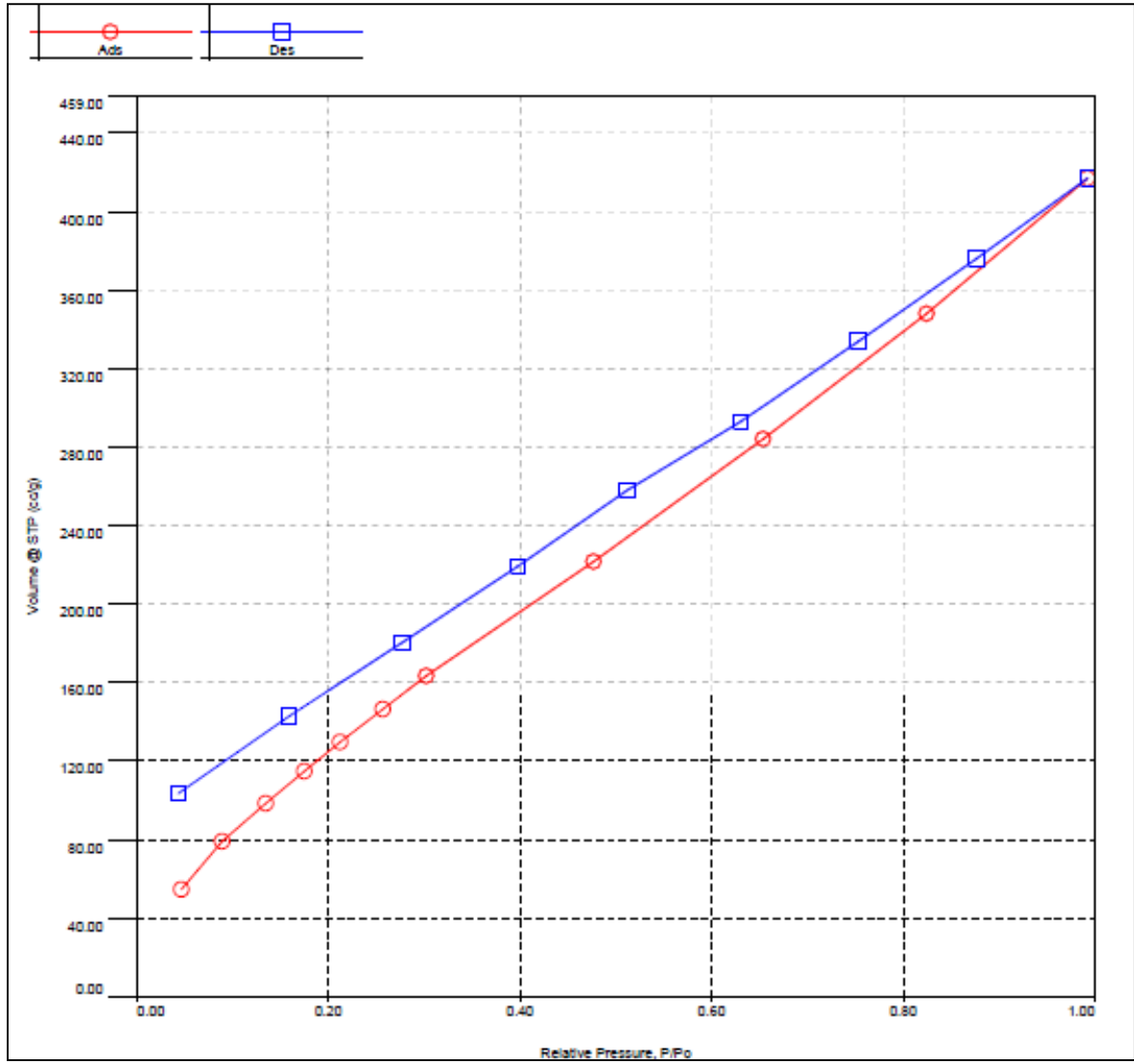
Şekil 2.4. 2M nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



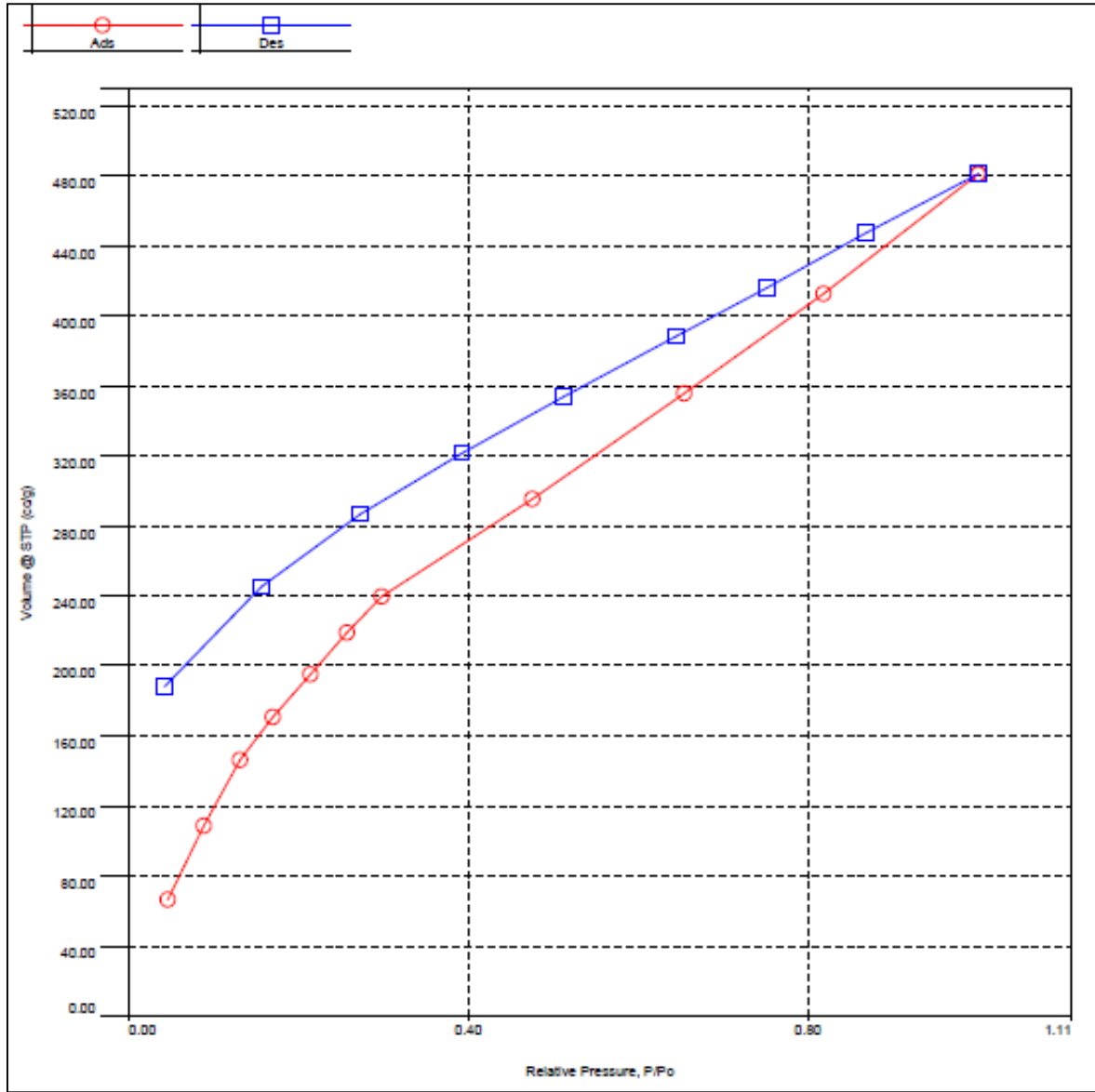
Şekil 2.5. 3H nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



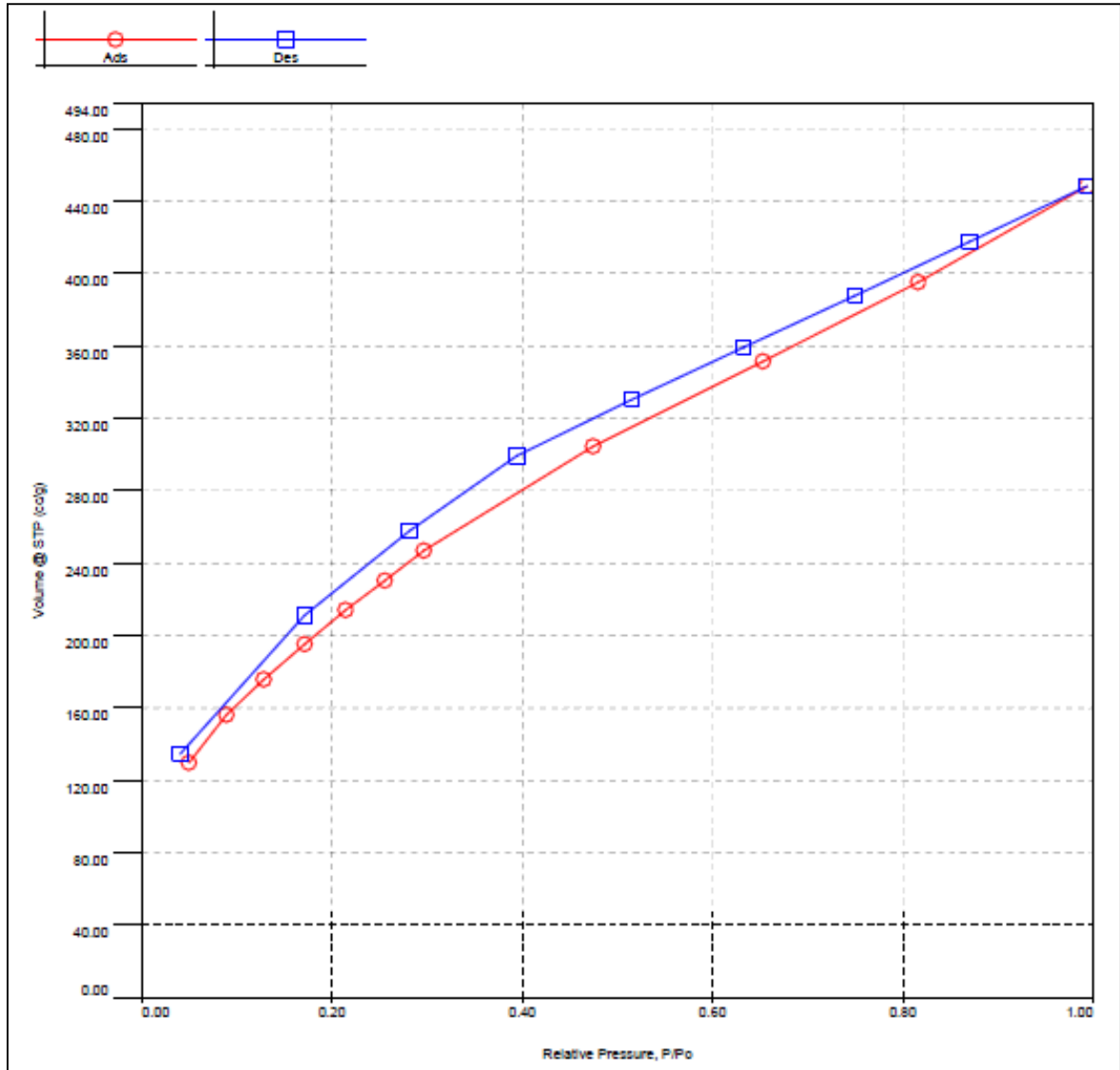
Şekil 2.6. 3M nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



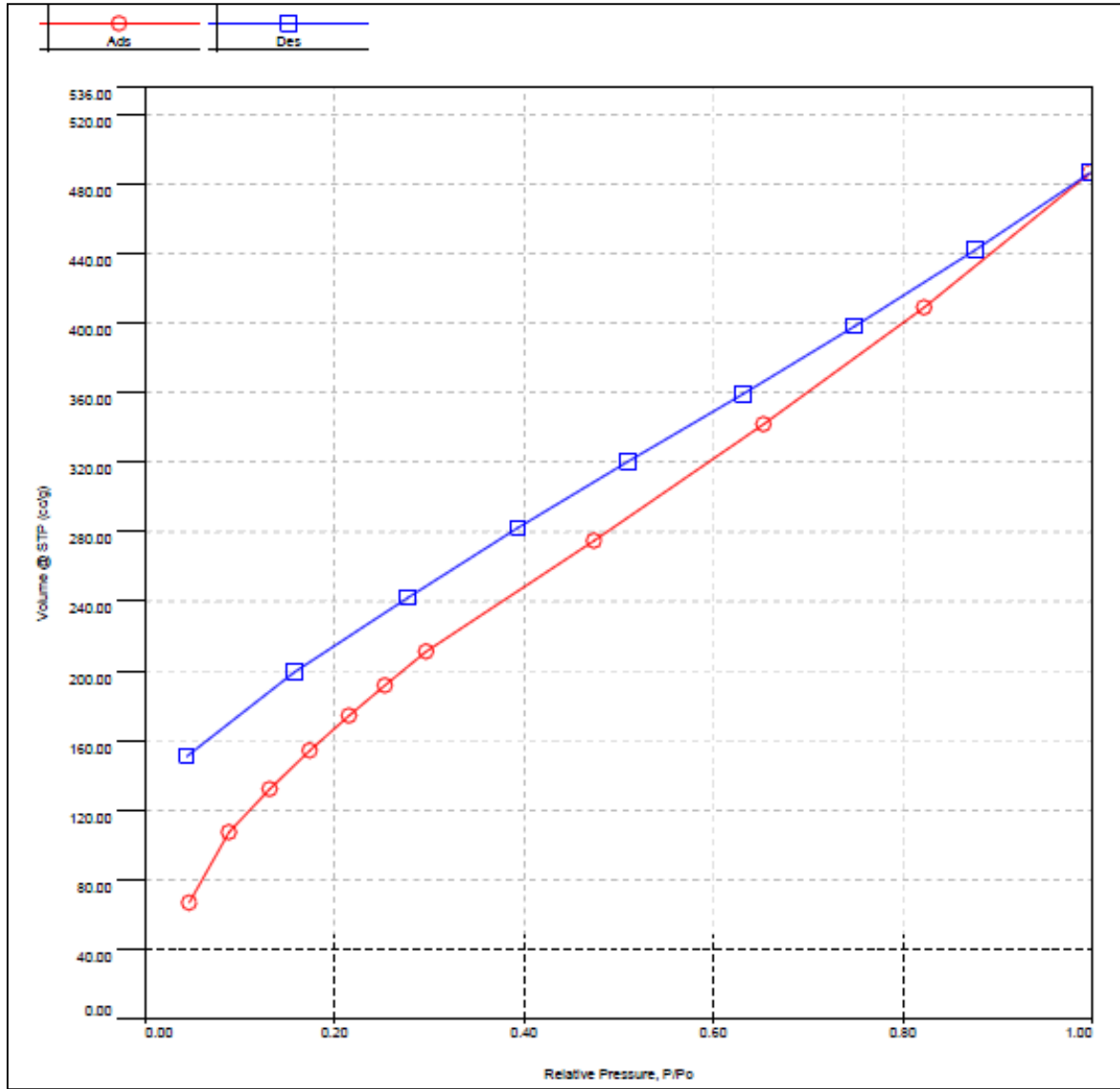
Şekil 2.7. 5H nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



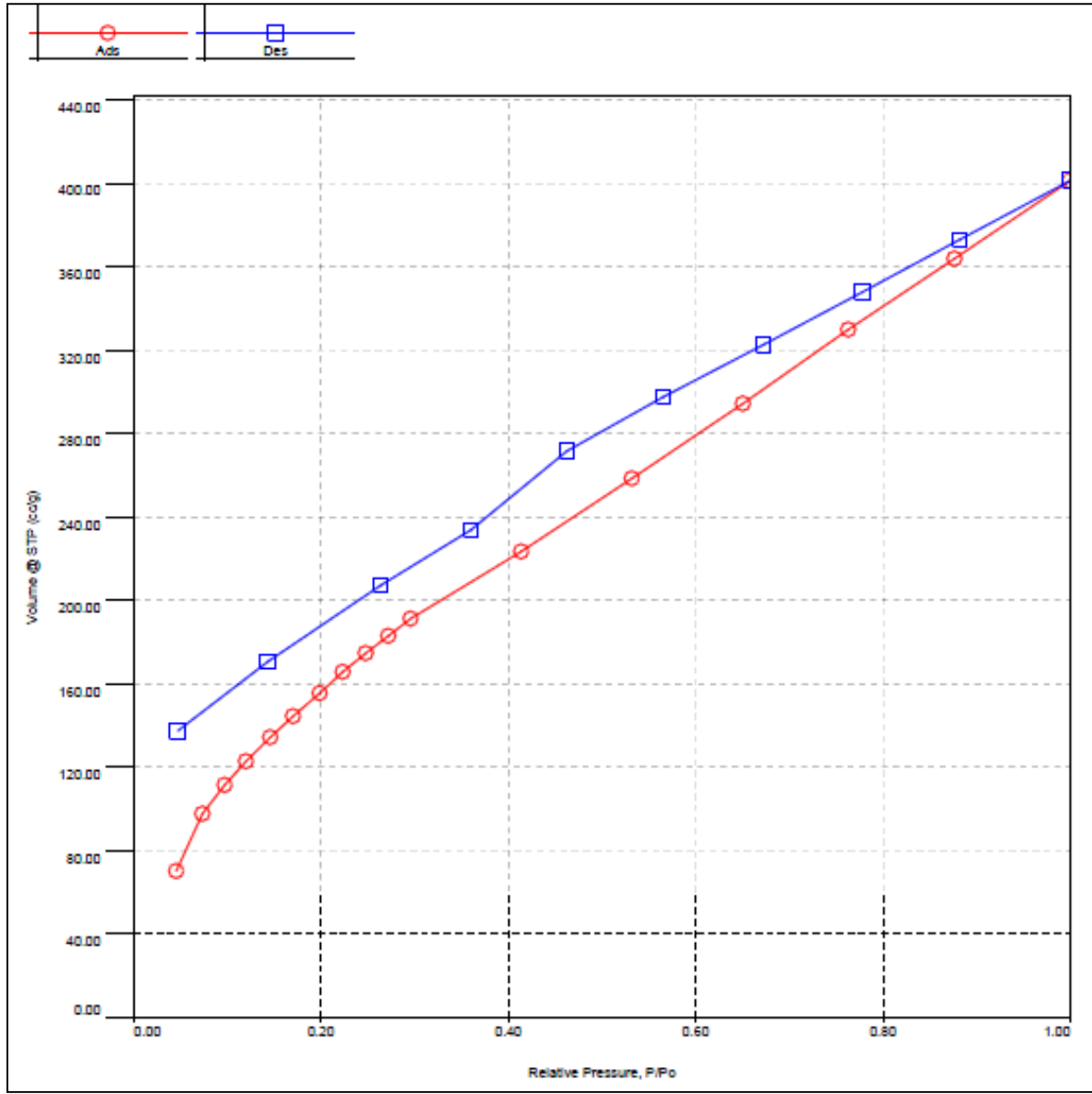
Şekil 2.8. 5M nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



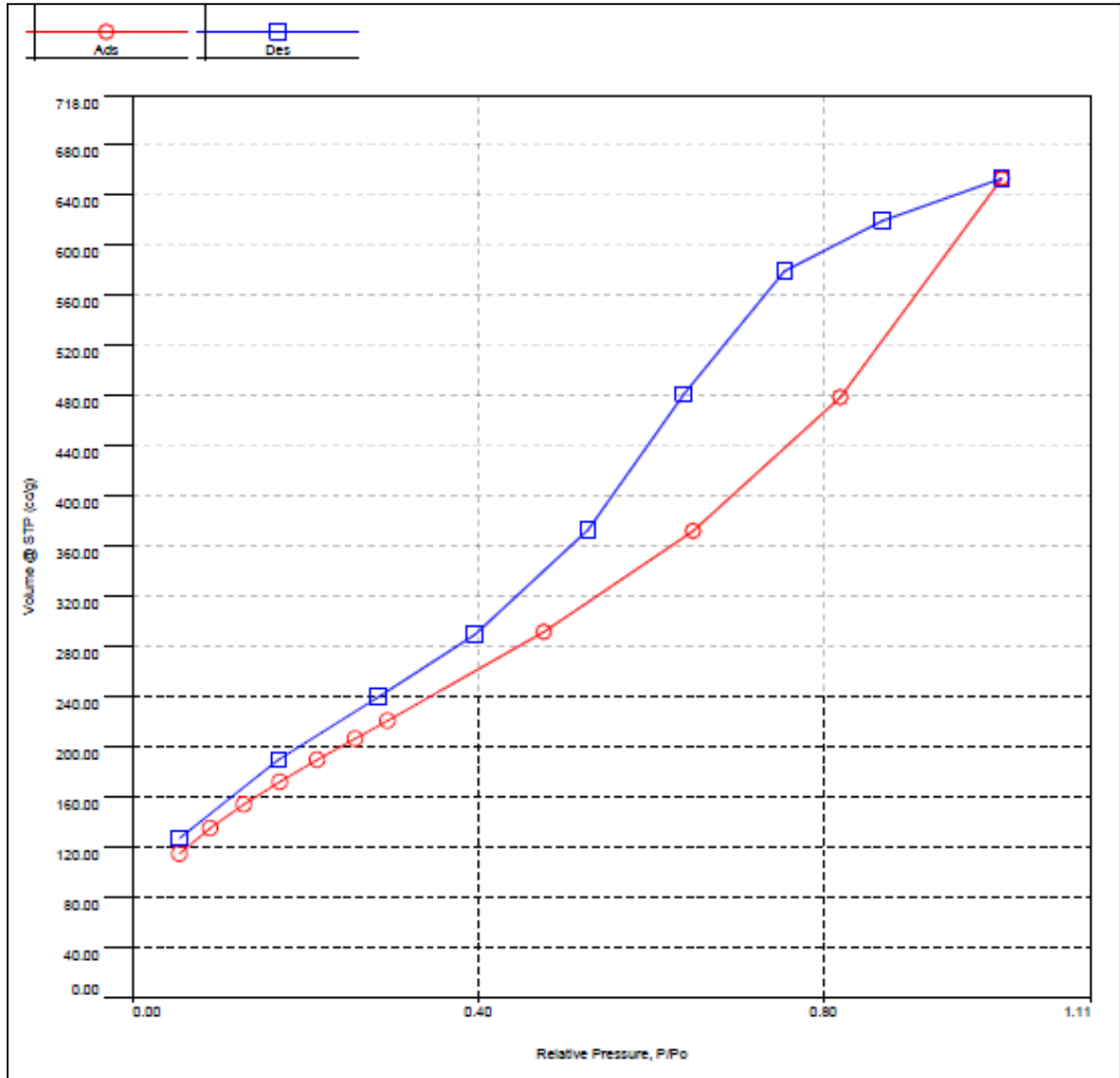
Şekil 2.9. 6H nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



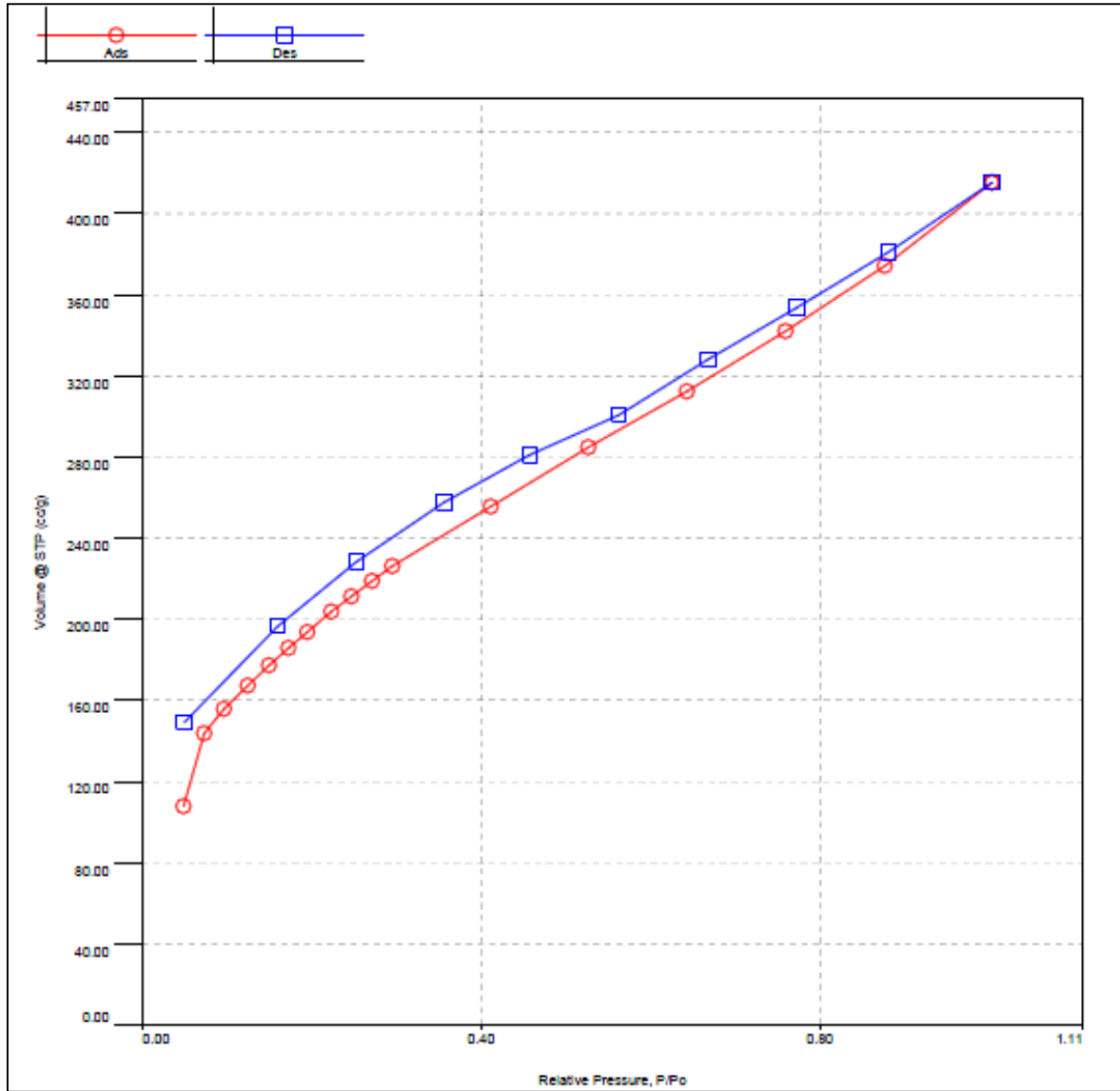
Şekil 2.10. 6M nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



Şekil 2.11. 7H nolu numuneye ait BET analizi

EK-2. (devam) BET grafikleri



Şekil 2.12. 7M nolu numuneye ait BET analizi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KESİK, Aybüke Merve
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1990, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (554) 325 20 92
 e-mail : aybukemervebaydar@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Fethiye Kemal Mumcu Anadolu Lisesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	TAI-Türk Havacılık Uzay Sanayii	Proses Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Kesik, A., M., Cabbar, H., C. (2015). *Hidrofobik Silika Aerojel eldesinde kullanılan kimyasalların etkisi*. Uluslar Arası Katılımlı III. Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, Kuşadası, Türkiye.

Hobiler

Sokaktaki hayvan dostlarımız ile ilgilenmek



GAZİ GELECEKTİR...