

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

**BOR ATIKLARININ AEROJEL ÜRETİMİNDE  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet GÜR SOY**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN**

**Ekim 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR ATIKLARININ AEROJEL ÜRETİMİNDE  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet GÜRİSOY**

**Enstitü Anabilim Dalı**

**METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 03.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr.  
Hüseyin Özkan TOPLAN  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.  
Uğursoy OLGUN  
Üye**

**Prof. Dr.  
Ahmet ATASOY  
Üye**

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mehmet GÜRSOY

03.10.2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim süreci ve dahilindeki tez çalışmasında, bana değerli bilgi ve tecrübeleri ile gelişmemi sağlayan, yol gösteren, her konuda bilgi ve desteğini aldığım, yapılan çalışmaların planlanmasından uygulamasına kadar tüm aşamalarda her türlü yardımlarını esirgemeyen, yönlendiren değerli danışmanım Prof. Dr. H. Özkan TOPLAN'a ve Prof. Dr. Nil TOPLAN başta olmak üzere yardımcı olan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda her zaman anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvar çalışanlarına ve teknikerlerine, sayın hocam Arş. Gör. Dr. Derya Kırsever'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez esnasında her zaman yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen tüm dostlarıma, bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman karşılıksız maddi manevi destek veren sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLOLAR LİSTESİ .....	x
ÖZET .....	xi
SUMMARY .....	xii

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

## BÖLÜM 2.

AEROJELLER .....	3
2.1. Aerojellerin Gelişimi .....	3
2.2. Günümüzde Aerojeller .....	4
2.3. Aerojeller Hakkında .....	5
2.4. Aerojel Çeşitleri .....	6
2.4.1. Organik (Karbon) aerojeller .....	6
2.4.2. İnorganik (Silika) aerojeller .....	8
2.4.3. Alümina aerojeller .....	9
2.4.4. Diğer aerojeller .....	9

## BÖLÜM 3.

BORASİLİKAT AEROJELLER .....	11
3.1. Borasilikat Cam ve Cam Seramikler .....	11

3.2. Borasilikat Aerojeller .....	12
3.2.1. Jelin oluşturulması .....	14
3.2.2. Jelin olgunlaştırılması .....	15
3.2.3. Jelin kurutulması .....	16
3.3. Borasilikat Esaslı Aerojellerin Kullanım Alanları .....	17
3.4. Borasilikat Aerojel ile İlgili Araştırmalar .....	19

## BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIşMALAR .....	25
4.1. Çalışmanın Amacı .....	25
4.2. Borasilikat Aerojellerin Sentezlenmesinde Kullanılan Malzemeler .....	28
4.2.1. Bor ve bor atıkları .....	29
4.2.1.1. Boraks şlamı .....	30
4.3. Başlangıç Malzemesi Hazırlama .....	31
4.3.1. Mekanik aktivasyon .....	32
4.3.2. Boraks şlamının mekanik aktivasyonu .....	34
4.4. Borasilikat Aerojel Tozunun Sentezlenmesi .....	35
4.4.1. Sol çözeltilisinin hazırlanması .....	35
4.4.2. Jelin olgunlaştırılması .....	36
4.4.3. Açık atmosferde kurutma .....	38
4.5. Borasilikat Aerojel Tozlarının Karakterizasyonu .....	39
4.5.1. XRD (X-ray Diffraction) analizi .....	39
4.5.2. SEM (Scanning Electron Microscope) analizi .....	41
4.5.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) analizi .....	42
4.5.4. Tane boyut analizi .....	44
4.5.5. FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) analizi .....	45
4.5.6. Termal iletkenlik ölçümü .....	46
4.5.7. Tozların yoğunluğunun belirlenmesi .....	47

## BÖLÜM 5.

DENEYSSEL SONUÇLAR VE İRDELEME .....	48
5.1. Giriş .....	48
5.1.1. Başlangıç hammaddesine yapılan analizler .....	48
5.1.1.1. SEM analizi .....	48
5.1.1.2. FTIR analizi .....	50
5.1.1.3. Tane boyut analizi .....	52
5.1.1.4. XRD (Faz) analizi .....	55
5.1.1.5. Tozların görünür yoğunluklarının hesaplanması .....	56
5.1.1.6. Termal iletkenlik katsayısı ölçüm analizi .....	56
5.1.2. Sentezlenen borasilikat esaslı aerojellere yapılan analizler .....	57
5.1.2.1. SEM ve FESEM (Mikroyapı) analizi .....	57
5.1.2.2. FTIR analizi .....	74
5.1.2.3. XRD (Faz) analizi .....	77
5.1.2.4. Aerojel tozların yoğunluklarının belirlenmesi .....	79
5.1.2.5. Termal iletkenlik katsayısı ölçüm analizi .....	80

## BÖLÜM 6.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	82
6.1. Genel Sonuçlar .....	82
6.2. Öneriler .....	84
KAYNAKLAR .....	86
ÖZGEÇMİŞ .....	93

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

APTES	: (2-Aminopropil) Trietoksisilan
BPSG	: Borofosfosilikat
CS	: Kolloidal Silika
DSC	: Diferansiyel Taramalı Analiz
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışınları Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
MOSG	: Modifiye Oksit Sol-Jel
MOSP	: Modifiye Oksit Sol-Çökeltme
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetoksilan
TMB	: Trimetil Borat
TMBX	: Trimetoksiboksin
XRD	: X-ışınları Difraktometresi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Aerojelin gelişim süreci .....	4
Şekil 2.2. Örnek bir silika aerojel makro görüntüsü .....	5
Şekil 2.3. Silika aerojel mikro görüntüsü .....	6
Şekil 2.4. Karbon aerojel görüntüsü .....	7
Şekil 2.5. X-aerojelin mekanik dayanımını gösteren basma testi grafiği .....	10
Şekil 3.1. Borasilikat jellerin üretim şeması .....	15
Şekil 3.2. Süper kritik şartlarda çözelti içerisinde bulunan CO <sub>2</sub> ile monolitik silika aerojelin sentezlenmesi .....	17
Şekil 3.3. Aerojelin yalıtım malzemesi olarak kullanımı .....	18
Şekil 4.1. Borasilikat aerojellerin üretim akım şeması .....	27
Şekil 4.2. Bor esaslı atıkların değerlendirme yolları .....	30
Şekil 4.3. Boraks şlamı atığının (etüvde kurutulmuş) makro görüntüsü .....	31
Şekil 4.4. Havanda öğütülen boraks şlamı atığının makro görüntüsü .....	32
Şekil 4.5. Katı malzemeler için gevşeme eğrisi .....	33
Şekil 4.6. Mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan değirmenler; a) Bilyalı b) Gezegensel c) Vibrasyonel d) Atritör e) Mil ve f) Haddeli değirmen .....	34
Şekil 4.7. Aktive olmamış, 1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamı görüntüsü .....	34
Şekil 4.8. Sol çözeltisinin hazırlanması, (a) çözeltinin karıştırılması ve (b) süzme işlemi .....	35
Şekil 4.9. Jelleşmenin meydana gelmesi .....	36
Şekil 4.10. (a) Sentezlenen jele süzme ve (b) %100 etanol eklenmesi işlemi .....	37
Şekil 4.11. 50°C'de N-heptan çözeltisi içinde bekleyen jele ait makro görüntü .....	38
Şekil 4.12. Kurutma işlemi tamamlanmış borasilikat aerojel tozu görüntüsü .....	39
Şekil 4.13. X-ışını kırınımı modeli .....	40

Şekil 4.14. XRD analizinde kullanılan cihaz .....	40
Şekil 4.15. SEM'in çalışma prensibi .....	41
Şekil 4.16. Çalışmada kullanılan Jeol 6060 LV model SEM cihazı .....	42
Şekil 4.17. FTIR cihazının çalışma prensibi .....	43
Şekil 4.18. FTIR analizi yapılan cihaz .....	44
Şekil 4.19. Parçacık boyut analizinin çalışma prensibi .....	44
Şekil 4.20. Toz boyut ölçüm cihazı (MicroTrac) .....	45
Şekil 4.21. FESEM analizi yapılan FEI Quanta FEG 450 model cihaz .....	46
Şekil 4.22. C-THERM/TCi Thermal Conductivity markalı cihaz ile örnek ölçüm .....	47
Şekil 5.1. Boraks şlamını (a) Başlangıç (Aktive olmamış), (b) 1s, (c) 2s mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların SEM mikroyapı görüntüleri .....	50
Şekil 5.2. 0s, 1s ve 2s aktive edilen boraks şlamına yapılan FTIR analizi .....	51
Şekil 5.3. Boraks şlamının (a) 0s aktivasyon, (b) 1s aktivasyon ve (c) 2s aktivasyon işlemi yapılmış tozların tane boyut dağılım grafikleri .....	54
Şekil 5.4. 0s, 1s ve 2s aktive olan boraks şlamı tozlarının XRD grafiği .....	55
Şekil 5.5. (a) 0s, (b) 1s ve (c) 2s aktive edilmiş tozdan atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin SEM mikroyapı görüntüsü .....	59
Şekil 5.6. (a) 0s ve (b) 1s aktive edilmiş tozdan dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin SEM mikroyapı görüntüsü .....	61
Şekil 5.7. 0s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri .....	63

Şekil 5.8. 0s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda, kurutma ile sentezlenen arojelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları .....	64
Şekil 5.9. 1s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen arojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri .....	65
Şekil 5.10. 1s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen arojelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları .....	66
Şekil 5.11. 2s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen arojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri .....	67
Şekil 5.12. 2s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen arojelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları .....	68
Şekil 5.13. 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen arojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri .....	69
Şekil 5.14. 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen arojelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları .....	70
Şekil 5.15. 1s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen arojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri .....	71
Şekil 5.16. 1s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen arojelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları .....	72
Şekil 5.17. 0s,1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı arojellerin tozların FTIR analizi .....	74

Şekil 5.18 0s ve 1s aktive edilmiş boraks şlamından dondurucu kurutucuya kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerjellerin tozların FTIR analizi .....	76
Şekil 5.19. 0s, 1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerjellerin XRD grafiği .....	78
Şekil 5.20. 0s ve 1s aktive edilmiş boraks şlamından dondurucu kurutucuyla kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerjellerin XRD grafiği .....	79

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. İnorganik arojellerin genel özellikleri .....	8
Tablo 4.1. Boraks şlamının kimyasal analizi .....	26
Tablo 5.1. Mekanik aktivasyon yapılan tozların tane boyut analizi .....	53
Tablo 5.2. 0s, 1s ve 2s mekanik aktivasyon işlemi yapılan boraks şlamı tozlarının görünür yoğunlukları .....	56
Tablo 5.3. Boraks şlamına uygulanan farklı sürelerdeki mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların termal iletkenlik katsayıları .....	57
Tablo 5.4. Farklı mekanik aktivasyon süreleri ile elde edilmiş tozlardan sol-jel tekniği ile atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucu kullanılarak sentezlenen borasilikat esaslı arojel tozların görünür yoğunlukları .....	80
Tablo 5.5. 0s ve 1s aktive edilmiş tozlardan sol-jel tekniği ile elde edilen arojellerin, atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucu kullanılarak sentezlenen borasilikat esaslı arojel tozların termal iletkenlik katsayıları .....	81

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Borasilikat aerjel, sol-jel üretim tekniği, mekanik aktivasyon

Bu alışmada, ETİ maden A.Ő.‘den temin edilen sodyum içerikli boraks Şlamı atığı hammadde olarak kullanılmıştır ve sol-jel üretim tekniğiyle borasilikat aerjellerin üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan alışma ile bor atığının endüstriyel olarak aerjel üretiminde kullanılabilirliğinin arttırılması hedeflenmiştir. Kullanılan hammaddenin tane boyutunu değiştirmek ve kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için başlangıç tozuna 0s, 1s ve 2s mekanik aktivasyon işlemi yapılmıştır. Böylece 0s, 1s, 2s aktive edilen boraks Şlamı atığı sol-jel üretim tekniği kapsamında; HCl asitle çözeltiye alınarak sol çözeltisi elde edilmiştir ve NaOH baz katalizörü ilavesiyle jelleşme meydana getirilmiştir. Jelleşme meydana geldikten sonra olgunlaşma aşamasına tabii tutulmuştur ve sonrasında çeşitli kimyasallar kullanılarak jel içindeki istenmeyen maddeler uzaklaştırılmış, jelin bağ yapısının dayanımının arttırılması sağlanmıştır. Isıtıcı kurutma ve dondurucu kurutucu kullanılarak aerjellerin kurutulması işlemi ile borasilikat aerjel tozları sentezlenmiştir. Sentezlenen aerjel tozları XRD, SEM, FESEM, EDS, FTIR, tane boyut analizi ve termal iletkenlik ölçümü analizi ile karakterize edilmiştir.

Analizler sonucunda, borasilikat aerjel tozlarının yapısında yüksek miktarda gözeneklerin olduğu gözlenmiştir ve buna bağlı olarak düşük yoğunluğa, iyi derecede toz akışına, B-Si ve B-O bağlarına ve iyi termal iletkenlik katsayısı gibi özelliklere sahip katma değeri yüksek bir yalıtım malzemesi elde edilmiştir.

# EVALUATION OF BORON WASTES IN AEROGEL PRODUCTION

## SUMMARY

Keywords: Borasilicate aerogels, left-gel production technique, mechanical activation

In this study, the borax slime (slurry) waste supplied from ETİ maden A.Ş. containing sodium content was used as raw material and the aim was to produce borasilicate aerogels by left-gel production technique. The aim of this study is to increase the industrial usability of boron waste. In order to change the grain size of the raw material and accelerate chemical reactions 0h, 1h and 2h mechanical activation process was applied to the starting powder. Thus 0h, 1h, 2h activated borax slime waste within left-gel production technique; the left-solution was obtained in solution with HCl acid and gelling was formed by the addition of NaOH base catalyst. After gelation occurred, it was subjected to the maturation stage and then, by using various chemicals, unwanted materials was removed from the gel, as a result the strength of bond structure of the gel was increased. Borasilicate aerogel powders were synthesized by using atmospheric drying and freezing dryer techniques. The synthesized aerogel powders were characterized by XRD, SEM, FESEM, EDS, FTIR, particle size analysis and thermal conductivity measurement analysis.

As a result of the analyzes, it was observed that there was a high amount of pores in the structure of borasilicate aerogel powders and consequently a high value-added insulating material with low density, good powder flow, B-Si and B-O bonds and good thermal conductivity coefficient is obtained.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Katı bir malzeme olarak bilinen aerojel, geniş yüzey alanlarına sahip ve buna sebep olan yüksek poroziteli yapısından dolayı, yoğunluğu düşük hafif bir malzemedir. Aerojel, sentez sırasında içerisinde bulundurduğu sıvı madde ile havanın yer değiştirmesiyle oluşan, yüksek miktardaki nano poroziteli (%99) katı malzemedir. Bu özellikleri barındırmasından dolayı kullanım alanları günümüzde oldukça artmıştır [1]. Aerojeller, hacminin genişlemesine sebep olan hava ile dolması ve buna bağlı olarak spesifik yüzey alanı artmasına sebep olmaktadır. Yapısındaki bu durum arojelleri, malzemeler içerisindeki en hafif katı yapıdır [2].

İlk olarak arojellerin tanımlanması, 1932'de Kistler tarafından yapılmış olup kendine özgü teknikler kullanılarak sentezlediği katı malzemeleri, aerojel olarak adlandırmıştır. Aerojeller, havadan yaklaşık 6 kat daha yoğunluğu düşüktür ve teorik olarak yoğunluğu düşük olan arojellerin uçması beklenir. Aerojellerin uçamamasının sebebi, arojellerin yoğunluk hesabı yapılırken içinde ihtiva ettiği havanın dikkate alınmamasıdır [3].

Arojellerin yapısında yüksek miktarda gözenek bulunduğu için, ısı ve elektrik iletiminde süper yalıtkan olarak da bilinmektedirler. Günümüzde teknolojinin ilerlemesiyle malzemelerin kullanım yerlerinde de bazı ihtiyaçlar ortaya çıkmıştır. Aerojellerin sahip olduğu özelliklerden dolayı son zamanlarda teknolojik açıdan ilgi çekmeye başlamıştır. Yeryüzünde doğal olarak bulunan malzemelerden de aerojel sentezleyebilme olanakları olduğundan, ekonomik açıdan da katkı sağlayabilmektedir [4].

Arojeller yüksek spesifik yüzey alanına, yapısında yüksek miktarda gözenek ihtiva etmesinden dolayı düşük yoğunluğa ve termal iletkenliğe, düşük dielektrik



katsayısına gibi önemli özelliklere sahiptir. Aerojeller sol-jel tekniği ile üretilmektedir. Aerojel sentezi aşamaları, sol-jel üretim tekniği aşamalarını kapsamaktadır. Bunlar; jelin hazır hale getirilmesi, olgunlaşma ve kurutulma aşamalarından meydana gelmektedir. Yapılması planlanan aerojel türünün; başlangıç hammaddesine göre ilk olarak sol çözeltisi elde edilmekte ve bu sol çözeltisine katalizör ilavesiyle jelleşme meydana getirilmektedir. Oluşan jel yapısının, bağ sayısının artması ve güçlendirerek dayanımının artırılması için olgunlaşma aşaması yapılmaktadır. Son aşamada yapılan kurutma işlemi ile sentezlenen jelin bağ düzeninin devamlılığının sağlanmasıdır.

Aerojeller, endüstriyel alanlarda yalıtkan malzeme olarak, havacılık ve uzay sanayisinde, optik kullanım uygulamalarında, petrol ve türevi boru üretiminde, yapı ve inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak ve birçok alanda kullanılmaktadır [5].

Yapılan bu çalışmada, ETİ maden A.Ş.'den tedarik edilen boraks şlamı atığı hammadde olarak kullanılmıştır ve boraks şlamı atığından atmosferik şartlarda yapılan kurutma ile bora-silikat aerojel tozları üretilmiştir. Literatür taraması sonucunda, bu konu hakkında çalışma sayısı düşüktür ve buda yapılan çalışmanın özgünlüğünü ortağa koymaktadır. Kullanılan hammaddenin tane boyutunu değiştirmek ve kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için başlangıç tozuna 1 ve 2s mekanik aktivasyon işlemi yapılmıştır. Böylece 0s, 1s, 2s aktive edilen boraks şlamı atığına sol-jel tekniği kapsamında; HCl (hidroklorik) asitle çözeltiye alınarak sol çözeltisi elde edilmiştir ve NaOH (sodyum hidroksit) baz katalizörü ilavesiyle jelleşme meydana getirilmiştir. Jelleşme meydana geldikten sonra olgunlaşma aşamasına tabii tutulmuştur ve sonrasında çeşitli kimyasallar kullanılarak jel içindeki istenmeyen maddelerin uzaklaştırarak, jelin bağ yapısının dayanımının artırılması sağlanmıştır. Atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucuda yapılan kurutma işlemi ile önemli özelliklere sahip olan borasilikat aerojel tozlarının üretimi sağlanmıştır.

## **BÖLÜM 2. AEROJELLER**

### **2.1. Aerojellerin Gelişimi**

Aerojelleri ilk tanımlayan Kistler, sıvı maddenin hava ile yer değiştirmesi sürecinden meydana gelen katı malzemeler olarak belirtmiştir. İlk aerojel çalışması silika esaslı aerojellerdir. Kistler, aerojel üretimi kapsamında oluşturduğu jelleri önceden atmosferik şartlarda kuruturken, sonrasında geliştirdiği süperkritik kurutma tekniği ile jellerin kurutma işlemini yapmıştır. Bu tekniği kullanmasıyla jelde kurutma esnasında oluşan buharların çıkışındaki olumsuz etkileri ortadan kaldırmıştır. Jellerin kurutma yöntemine bağlı olarak aerojel tozlarının özellikleri değişmektedir. Süperkritik kurutma sonucunda oluşan katı aerojellerdeki porozite boyutu, jel yapısında olduğu gibi açık poroziteler bulundurmaktadır. Bu çalışmaların ardından Kistler, üniversitedeki görevinden ayrılıp özel bir şirkete geçmiştir ve burada aerojel üretime devam ederek ticari satışını yapmaya başlamıştır. Ürettiği aerojelleri dış macunu ve kozmetik endüstrisinin içinde ilave madde olarak kullanılmıştır. Kistler'den sonra aerojeller hakkında önemli çalışmalar yapılmamıştır [6].

Çin'de Prof. Gao ve ark. “mavi duman” olarak da tanımladıkları grafen aerojelleri üretmeye başlamışlardır. Çok hafif ve sentezlenmesi zor olmadığı için birçok yerde kullanılabilir özellikteki aerojelleri üretmişlerdir [7].

1990 yılında bu sefer karbon aerojeller sentezlenmeye başlamış ve elde edilen aerojellerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin iyi olmasıyla beraber kullanım yeri açısından önemi artmıştır. 2011 yılında ABD'de yapılan çalışmada sentezlenen nikel aerojel son zamanın en hafif malzemesidir [8]. Şekil 2.1.'de aerojelin geçmişten günümüze gelişim süreci verilmiştir [7].



Şekil 2.1. Aerojelin gelişim süreci [7].

## 2.2. Günümüzde Aerojeller

Kistler'in yaptığı çalışmalardan sonra 1980'lerde aerojel çalışmaları artmaya başlamıştır. Üretilen ürünlerden beklenen özelliklerden farklı performanslar görülmüştür ve yeni sentezleme teknikleri geliştirilmiştir. Sanayide, güneş panel elemanı ve günlük kullanılan çift camlı pencere içerisinde ara eleman olarak kullanılmıştır. Bu çalışmaların artmasıyla beraber 1985'te Almaya'nın Wuerzburg şehrinde ilk uluslararası aerojel sempozyumu gerçekleştirilmiştir ve bunu bir başlangıç olarak kabul edip her 3 yıl ara ile günümüze kadar sempozyum düzenlenmeye devam etmektedir. Yeni bir kurutma tekniği, L. Berkeley'in laboratuvarında silika aerojellerin sentezlenmesi sırasında süper kritik CO<sub>2</sub> gazı kullanılarak denenmiştir [9].

Önceden yapılan biyolojik çalışmalarda, yapılardan suyun çıkarmasında sıklıkla tercih edilen Hunt ve Tewari tekniği aerojellerin kurutma işleminde de kullanılmıştır. Kurutma işlemi, basınçlı bir kap içerisine konulan aerojelin içerisindeki sıvı CO<sub>2</sub> (karbondioksit)'nin ortamda bulunan alkol ile yer değişmesiyle gerçekleşmektedir. Ortamda basınç ve sıcaklığın etkisiyle CO<sub>2</sub>'nin kritik nokta üzerine çıkılmaktadır ( $p_c = 74 \text{ bar}$ ,  $T_c = 32^\circ\text{C}$ ). Bu işlemler ile aerejolden süperkritik sıvı uzaklaştırılır. Kurutma işleminde kullanılan yüksek sıcaklık ve basınçlı alkol sayesinde yanma

özelliği olmayan CO<sub>2</sub>'nin düşük seviyelerdeki kritik sıcaklığı avantajı kullanılarak kurutma sırasında yapıda oluşacak olumsuz etkiler azaltılmaktadır. Birçok bilim insanı aerojellerin üstün fiziksel özelliklerini, sentezlenmesi ve kullanım alanları için uygun hale getirilmeleri için çalışmalar yapmaktadır [10].

Brinker tarafından yapılan iki kademeli aerjel sentezi çalışmasında değişiklikler yaparak yeni sentezleme geliştiren Tillotson ve Hrubesh çok düşük yoğunluğa sahip aerjel sentezlemişlerdir [11]. Tepkimelerin meydana getirdiği alkolün ayrıştırılması ve aprotik bir çözücü ile yer değiştirilmesi ile beraber çok düşük yoğunluğa sahip aerjeller sentezlemişlerdir [12]. Bu kadar düşük yoğunluğa sahip aerjeller günümüzde NASA tarafından uzay mekiği araçlarında kullanılmaktadır [13].

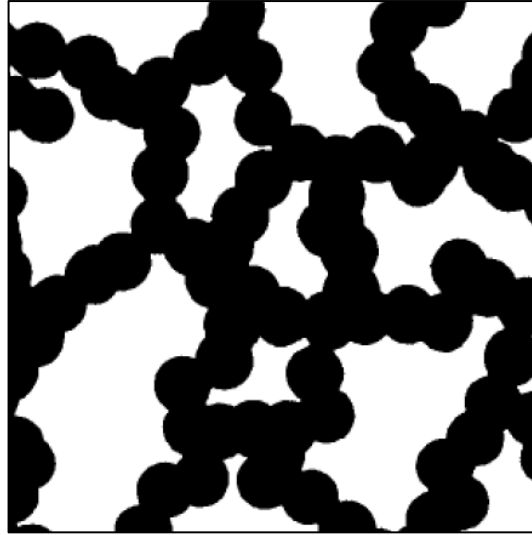
### 2.3. Aerjeller Hakkında

Aerjel, sahip olduğu yüksek fiziksel özelliklerden dolayı günümüzde kullanımı tercih edilen önemli malzemelerden biridir. Aerjeli önemli kılan, üretim yöntemine bağlı olarak içerisinde bulundurduğu sıvı maddeyi hava ile değiştirmesiyle yüksek poroziteli ve buna bağlı olarak düşük yoğunluğa sahip olması gibi özelliklerindedir. Aerjeller, yüksek spesifik yüzey alanına ve yüksek nano poroziteli yapıya sahiptir. Ayrıca porozite oranının %95'lere varmasıyla termal olarak yalıtkanlık özelliği de ön plana çıkmıştır [14]. Şekil 2.2.'de örnek bir silika aerjelin makro görüntüsü görülmektedir [15].



Şekil 2.2. Örnek bir silika aerjel makro görüntüsü [15].

$\text{SiO}_2$  (silika) arojellerin üretimde kullanılan en önemli malzemelerinden birisidir. Günümüzde de  $\text{SiO}_2$  tabanlı arojel çalışmaları yapılmaktadır. Arojel üretiminde  $\text{SiO}_2$  dışında kullanılan hammaddeler de bulunmaktadır. Farklı türdeki maddelerden elde edilen arojellerin fiziksel özellikleri de farklılık gösterdiğinden kullanım yerleri değişmektedir [14]. Silika esaslı arojeller, hidrofilik ve hidrofobik olarak ikiye ayrılabilir. Hidrofilik silika arojeller, sulu çözeltilerde çözünebilir organik maddeleri yüzeyde tutabilmektedir. Hidrofobik silika arojeller ise çözünürlük kuvveti düşük olan organik maddeleri daha etkili yüzeye tutabilmektedir [16]. Şekil 2.3.'de silika arojelin mikro görüntüsü görülmektedir [17].



Şekil 2.3. Silika arojelin mikro görüntüsü [17].

## 2.4. Arojel Çeşitleri

Arojelleri çeşitlerine ayırmanın en uygun yolu, içerdikleri kimyasal bileşimine göre belirlenmesidir. Bundan dolayı arojellerin içerdikleri bileşen sayısı dikkate alınarak tek bileşenli ve birden fazla bileşenli (kompozit) arojeller olarak ayrılmaktadır [18].

### 2.4.1. Organik (Karbon) arojeller

Büyük bir kısmı inorganik maddelerden sentezlenen arojeller, organik maddelerden de sentezlenir. Organik arojeller, yüksek spesifik yüzey alanına, düşük dielektrik katsayısına, yüksek poroziteli bir yapıya, ısı ve mekanik dayanımını gibi

özelliklerine sahiptir. Organik aerojellerin sahip olduğu bir başka özellikte yapı içerisindeki porozite miktarının kontrol altına tutmasıdır. Organik aerojellerin bu özelliği onları çeşitli alanlarda farklı şekilde sentezleyebilme imkanı vermektedir [19].

Organik aerojeller, kovalent bağlı 3 boyutlu bir yapıda bulunmaktadır. Organik aerojeller içerisinde bulundurduğu bileşenlerden dolayı herhangi bir çevresel soruna ve kirliliğe sebep vermemektedir. Organik aerojellerin başlangıç maddeleri Resorsinol formaldehit (RF), poliüre, fenol formaldehit gibi kimyasallar kullanılarak sentezlenmektedir. Bu üretim tekniklerin içinde esorsinol-formaldehit (RF) tekniği organik aerjel sentezinin en basit yoludur. Bu teknikle organik aerjel sentezi sırasında sıcaklık, pH, tepkime zamanı ve derişim basit bir şekilde kontrol altında alınabilmektedir [20].

Organik aerojellerin kullanım alanları da geniştir: Çevre kirliliğinin azaltılması çalışmalarında, uzay sanayisinde, günlük kullanılan beyaz eşyalarda yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca organik aerojeller kinetik enerjiyi absorbe etme özelliklerine sahip olduklarından gelecek çalışmalar için umut verici olmaktadır. Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi karbon aerjel görüntüsüne örnek verilmiştir [21].



Şekil 2.4. Karbon aerjel makro görüntüsü [21].

### 2.4.2. İnorganik (Silika) aerojeller

İnorganik aerojeller alanında literatür de çok çalışma bulunmaktadır. İnorganik aerojeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonunun üretiminden gerçekleşen çapraz bağlı olan ve saydam hidrojellden sentezlenmektedir [21].

İnorganik aerojellerin sahip olduğu özellikler; yüksek poroziteli yapı, yüksek yüzey alanı, düşük dielektrik katsayısına ve düşük yoğunluktur. Ayrıca inorganik aerojeller düşük ısı iletimine sahiptir ve yalıtım materyallerinin üretiminde kullanılması tercih edilmektedir.

İnorganik aerojeller sol-jel tekniği ile üretilmektedir. Bu tekniğin kapsamında silika başlangıç hammaddesi su ve alkol karışımı ile karıştırılmaktadır. Karışım sonrası sol meydana gelmektedir ve sol yapısı kolloidal-çapraz bağlı partiküllerden oluşmaktadır. Oluşan sol, partiküllerin boşluklarına sıvı madde dolarak uzun bir bağ yapmaktadır ve jelleşme meydana gelmektedir. Jelleşmeyi daha verimli hale getirmek için asit veya baz katalizör ilavesi yapılabilmektedir [22]. Tablo 2.1.'de inorganik aerojellerin genel özellikleri gösterilmektedir [23].

Tablo 2.1. İnorganik aerojellerin genel özellikleri [23].

Özellik	Değeri
Termal İletkenlik	0.016 – 0.022 W/m.K
Spesifik Yüzey Alanı	700-1000 m <sup>2</sup> /g
Porozite	% 85-99,8
Porozite Çapı	40-140 nm
Dielektrik Katsayısı	1,1
İnorganik Aerojeldeki Ses Hızı	100 m/s
Yoğunluk	0,0032 g/cm <sup>3</sup>
Primer Parçacık Çapı	1 - 5 nm
Kırılma İndisi	1.02 – 1.2

### 2.4.3. Alümina aerojeller

Alümina aerojellerin, büyük spesifik yüzey alanı, fiziksel özellikleri ve bol miktarda hammadde olarak bulunduğundan bu konuda çalışmalar yapılmıştır. Alümina aerojeller hidroliz tepkimeleri ile meydana gelmektedir. Alümina aerojel sentezlenmesinde; Al-OH yapısının oluşması, süper kritik kurutucu ilavelerin yapılması ve çözücülerin giderilmesi, alümina hidroksiklerin termal dehidrasyonun yapılması ve kurutulmuş alüminaların kalsinasyonu ile aerojellerden uygun yerlerde kullanılacak malzemeler üretilmektedir [24].

Alümina aerojeller sentezinde, tri-sec-butoksit malzemesi kullanılmaktadır. Bu malzemenin olumsuz özellikleri, viskozitesi yüksek ve atmosferde bulunan nem ile hidroliz reaksiyonları oluşmaktadır. Bu problemi ortadan kaldırmak için şırınga yardımıyla havayı çıkartmak ve bir kısım alkoksitleri ayırmaktır. Alümina aerojel üretiminin ilk aşaması hidrolize olmasından dolayı nemden oluşan kabuklanmalar dikkate alınmamaktadır [25].

### 2.4.4. Diğer aerojeller

Organik, inorganik ve alümina dışında aerojel çeşitleri vardır. Bunlar: Bora-silikat, Zirkonya Karbonize, Formaldehit, Kalkogenit, Gradient aerojelleridir ve hala farklı türde aerojel sentezlenmesi devam etmektedir. Son yapılan çalışmalarda grafen, karbit, silikon aerojellerde sentezlenerek aerojel sınıfının altında yerini almıştır. Çok iyi özelliklere sahip X-aerajeller, NASA tarafından sentezlenmiştir ve sentezlenen bu aerajeller hem elastik hem mekanik özellikleri çok yüksektir. Yoğunluğu çok düşük ve diğer üretimi yapılan aerajellere göre dayanımı oldukça yüksektir. X-aerajeller ısı yakıtlarında ve roket sanayisinde kullanılmaktadır [26].

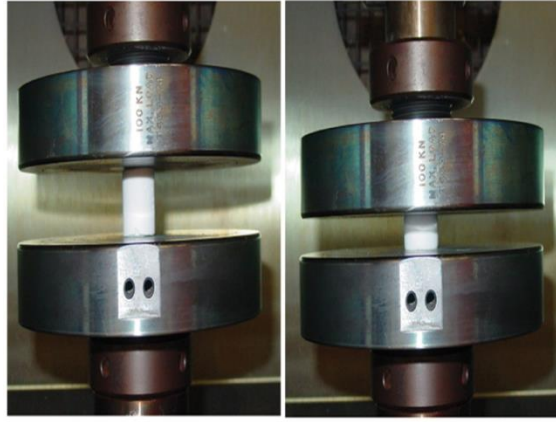
X-aerajellerin avantajları [27]:

1. Üretimi yapılan normal aerajellerden daha güçlüdür.



2. Çok yüksek sıcaklıklara dayanımı yüksektir. Termal yalıtkanlık özelliğine sahiptir.
3. Optik saydamlık özelliği gösterir.
4. Elastiklik özelliği yüksektir ve uygulanan kuvvete karşı şekil bozukluğuna izin vermemektedir.

Şekil 2.5.'de X-aerojelin mekanik dayanımını gösteren basma testi görüntüsü verilmektedir [27].



Şekil 2.5. X-aerojelin mekanik dayanımını gösteren basma testi grafiği [27].

## **BÖLÜM 3. BORASİLİKAT AEROJELLER**

### **3.1. Borasilikat Cam ve Cam Seramikler**

Borasilikat cam ve cam seramik malzemeler, kimyasal ve ısı dayanımdan dolayı birçok alanda kullanılmaktadır: Laboratuvar araç ve gereçleri, LCD uygulamalarında, sinterleme kapları ve diğer elektronik aletler uygulama alanlarından bazılarıdır. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarla beraber radyoaktiflik özelliğine sahip atıklara karşı immobilizer olarak kullanılmaya başlanmıştır [28].

Düşük dielektrik katsayısı ve termal genleşme özelliğinden dolayı yüksek hızlara sahip olan elektronik aletlerdeki mikroelektronik paketleme alanı için önem arz eden cam ve cam seramikler hakkında çalışmalar artmıştır [29].

Yapılan çalışmalar sonucunda borasilikat cam ve cam seramikler, mikroelektronik paketlemede tabanlara ilave edilen katkı malzemeleri olarak kullanılmaktadır ve bunlara bağlı olarak amorf oksit yapıdaki malzemeler arasında özellikleri ile ön plana çıkmıştır [30]. Borasilikat cam seramiklerin dielektrik sabiti değerleri iyidir ama bunun yanında mekanik dayanımı istenen değerlerde olmayabilir. Bu problemi ortadan kaldırmak için yapıya katkı maddeleri ilave edilmekte ve yapıda kristal fazların oluşmasıyla sorun giderilmektedir. Borasilikat camların üretiminde geleneksel cam eritme yöntemi kullanılmaktadır ve bu yöntem kapsamında hammadde ve katkı maddelerine ısı ile erime prosesi uygulanarak yüksek miktarda üretim yapma imkanı vermektedir ve bu üretimde ekonomiklik sağlamaktadır [31].

### 3.2. Borasilikat Aerojeller

Gözenekli malzemeler, cam seramikler, camlar ve arojellerin de içinde bulunduğu malzemelere, sol-jel üretim tekniği kullanılarak üretimleri yapılabilmektedir. Sol-jel tekniği kullanılarak üretimi yapılan malzemelerin artması ve bu teknik hakkında daha fazla bilgiye sahip olunmasıyla beraber sol-jel tekniği yaygın hale gelmiştir [32].

Sol-jel tekniğinin tercih edilmesinin belli başları nedenleri vardır. Bunlar [33]:

1. Sentez sırasındaki kimyasal süreçler ve çözeltinin yoğunlaşması dışındaki çoğu aşama oda sıcaklığına yakındır.
2. Aerojellerin sentezinde kullanılan katkı maddelerinin çoğunun kolaylıkla uçucu hale getirilme ve saflaştırılma özellikleri olduğundan dolayı kolay yapıdan giderilmektedir.
3. Hali hazırda uygulanan yöntemlere göre yapıda yüksek derecede homejenlik sağlanmaktadır.
4. Yapıda yüksek miktarda ve kontrol edilebilen gözenekler içeren malzemeler üretilebilmektedir.

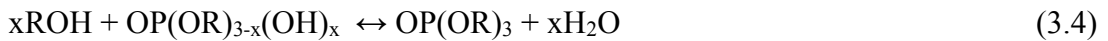
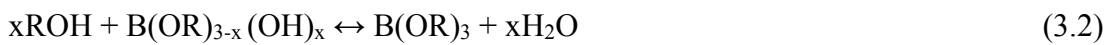
Yukarıda belirtilen sol-jel tekniğinin olumlu yönlerinin yanında olumsuz yönleri de bulunmaktadır. Bunlar; tekniğin maliyetinin yüksek olması, şartların kontrol edilemeyecek kadar fazla olabilmesi, rutubete karşı hassas olması ve en önemlisi arojel üretimi sırasında olgunlaşma ve kurutma işlemlerinin süresinin uzun olması gibi olumsuz yönlere sahiptir [34].

Arojellerin sentezlenmesinde başlangıçta oluşturulan jellerin, elde edilecek nihai arojel toz yapısını etkilediğini ve bu tozlarda üretilen ürünlerde çatlama riskini değiştirmektedir. Kaliteli bir arojel tozu üretilmek isteniyorsa hidroliz ve polikondenzasyon kontrol altında iyi tutulması gerekmektedir [35].

Aerojel üretiminde ikili sistemler için teknik çalışmalar iyidir ama farklı türde malzemelerin alkoksitlerin oluşturduğu farklı büyüklükteki hidroliz miktarlarından dolayı sorunlar oluşmaktadır. Bu sorun çoğunlukla oksijene ilgisi yüksek olan III. grup elementlerinde görülmektedir. Çözelti içerisinde silikon gibi kısmen stabil alkoksitlerin bulunduğu durumlarda hidroliz tercihli meydana gelebilmektedir. Elde edilen öncelikli katı içerisinde istenmeyen fazların bulunduğu homejensizlikleri oluşturabilmektedir. Tek fazlı katı bileşik oluşturmak ve difüzyonu gerçekleştirmek için çalışma yüksek sıcaklıkta yapılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta işlemler yapılsa da yapıda çok az miktarda olsa istenmeyen fazlar bulunabilmektedir [36].

Yukarıda belirtilen sorun, kompleks alkoksitler oluşturarak ve buna bağlı olarak tepkimeye girme isteklerinin azaltılmasıyla önlenmektedir. Tepkimeye girme isteğinin kontrolü ile hidroliz daha kararlı hale gelmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, genel olarak kompleksleştirme katkıları asetilasetonat (acacH) olmuştur. Karboksilik asitlerden olan asetik asitin de diğer çalışmalarda kullanıldığı görülmüştür [37].

III. ve V. reaktif grupta bulunan alkoksitlerden bor ve fosforik asidin alkol ile tepkimeye girmesiyle nispeten meydana getirilen hidrolize alkoksitlerin reaksiyonları aşağıda verilmektedir [38]:



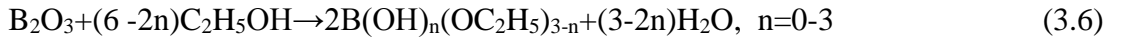
Yukarıda gösterilen reaksiyonlardaki R,  $0 < x < 3$  değerleri arasındaki bir alkil grubudur.

Sol-jel tekniği ile çözeltide oluşturulan amorf haldeki jellerle veya direkt yapılan sol presipitasyon işlemiyle elde edilen jel tozları sayesinde tepkimelerin kinetiği

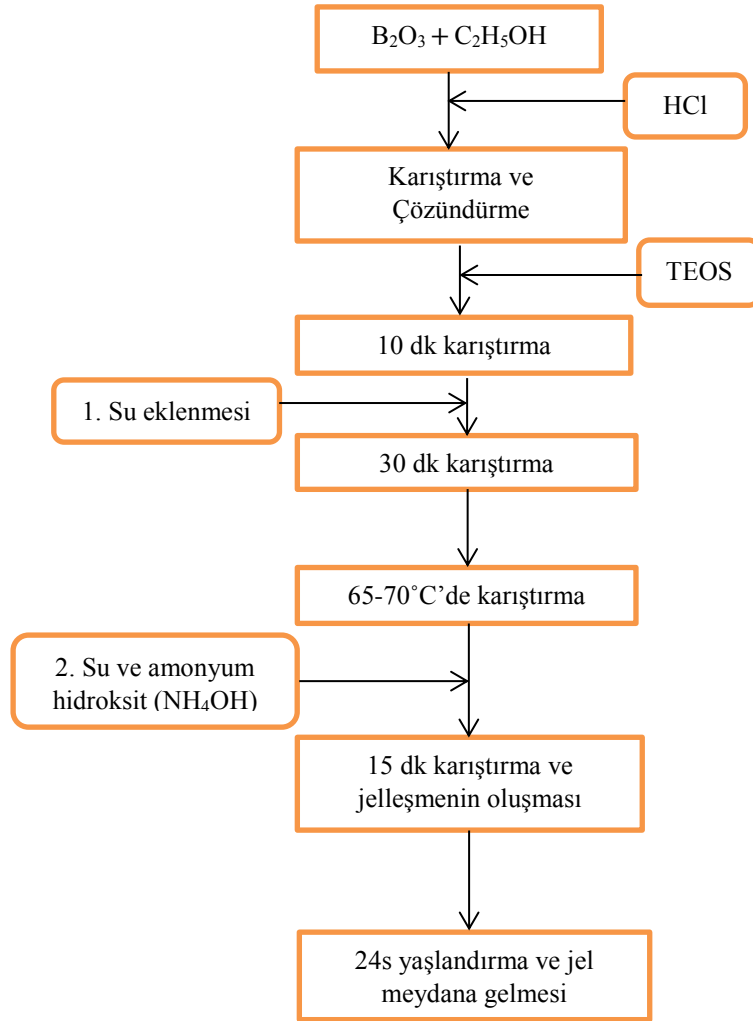
arttırılabilmektedir. Bu sebeple işlemler, modifiye oksit sol-jel (MOSG) ve modifiye oksit sol-çökeltme (MOSP) gibi tanımlanmaktadır. MOSG işlemi yapılarak elde edilen aerojellere, üretilmesi hedeflenen nihai ürün için yapılacak sinterleme veya ısıl proseslere uygulanabilme imkanı vermektedir [39].

### 3.2.1. Jelin oluşturulması

Bor esaslı aerojelleri sentezlemek için, başlangıç hammaddeleri sıcak deiyonize suya konulmaktadır ve çözülmesi sağlanmaktadır. Önceden yapılan çalışmalar sonucu ilk işlem belli saflıktaki alkol içerisinde bor oksitlerin çözündürülmesidir. 10–15 dk süre çözünmesinden sonra elde edilen çözelti asitlik özellikliği kazandırılmış çözelti içerisinde çözündürülmektedir. Çözünme sırasında oluşan tepkimeler aşağıda verilmektedir [40].



Oda sıcaklığında elde edilen çözelti 6h karıştırılır. Karıştırma işlemi sonrası çözeltilere su verilmektedir. Bunun sebebi, TEOS (tetraetoksilan)'un ön hidroliz tepkimelerini gerçekleştirmesinde olumlu etki sağlamaktadır. Fakat oluşan alkoksit genellikle kararsızdır ve hemen su ile reaksiyona girebilmektedir. Beher içerisinde karıştırılan çözelti, beher duvarlarında kalıntılar oluşturabilmektedir. Bu oluşan kalıntılar tepkimenin yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. Borosiloksan zincirlerini meydana getirmek için alkoksitler, in situ tekniğinde hazırlanmakta ve TEOS ile tepkimeye girmektedir. Meydana gelen borosiloksi bileşiği, uç borosiloksi bağlarını oluşturmak amacıyla hidroliz reaksiyonları ve yoğunlaşma için su ile tepkimeye girmektedir. Su bulunmadığı zaman in situ şeklinde sentezlenen bor alkoksitin TEOS tepkimesi kısa sürede gerçekleşmesi lazımdır. Hızlı bir şekilde olmaması durumunda bor alkoksitin hidroliz tepkimeleri erken meydana gelebilmektedir. Hazırlanan çözelti 70°C'de çökeltilmektedir. Şekil 3.1'de borasilikat jellerin üretim şemasını gösterilmektedir [41].



Şekil 3.1. Borasilikat jellerin üretim şeması [41].

### 3.2.2. Jelin olgunlaştırılması

Jelin olgunlaşması, jel oluşumu için ilave edilen çözücü ile oluşan jelin birbirinden ayrılması için gerekli olan süreye denilmektedir. Porozite içerisinde bulunan sıvı madde, oluşturulan jel içinde kalmasıyla jelde değişimler meydana gelebilmektedir. Bunun sebebi; jelin hali hazırda kararlı halde olmamasındandır. Oluşumu gerçekleştirilmiş jel içerisinde fonksiyonel gruplar arasında kondenzasyon hala sürmektedir ve jel gerçekleşmesinden sonra da devam etmektedir [42].

### 3.2.3. Jelin kurutulması

Kurutma işlemi, oluşturulan jelin temel yapısına zarar vermeden jelin içerisinde bulunan sıvı maddenin (çözücü) yapıdan giderilmesidir. Kurutma işlemi yapılırken jelin büzülmesine olanak verilmemelidir. Kurutma işlemi; atmosfer basıncında, dondurucu ortam şartlarında ve süper kritik kurutma olarak 3 şekilde yapılmaktadır [43].

Atmosfer basıncında kurutma, süper kritik kurutmaya göre daha düşük maliyetli ve kurutma önlemleri almasına gerek yoktur. Bu sebeplerden dolayı daha çok tercih edilmektedir ve yapıda kurutma sırasında meydana gelen büzülme minimuma indirmeye çalışılmaktadır. Bu alanda yapılan birçok çalışma ile olumlu sonuçlar alındığı görülmüştür [44].

Süper kritik kurutma, süper kritik koşullar çerçevesinde kurutma işlemidir. Sıcaklık ve basınç yardımıyla ortamda bulunan CO<sub>2</sub>'nin çözücü ile yer değiştirme prosesisidir. Çözelti oluşturan maddenin kritik sıcaklığı ve basıncı, bu teknikte kullanılan sıcaklık ve basınçtan düşük olması gerekmektedir [45].

Dondurucu kurutucu işlemi, basıncın normal düzeyden düşürülmüş ve kriyojenik şartlarda jele içerisindeki sıvı maddenin dehidrasyonu ile gerçekleşmektedir. Nemli olan sentezlenmiş jele düşük sıcaklıkta dondurma işlemi yapılır ve çözelti içerisinde bulunan çözücü maddenin süblime olması sağlanır. Bu teknik kullanılarak sentezlenen arojeller, üstün özelliklere sahip olabilmektedir. Yüksek gözenekliliğe, mekanik dayanıma, düşük yoğunluk gibi önemli özelliklere sahiptirler [46]. Şekil 3.2.'de süper kritik şartlarda çözelti içerisinde bulunan CO<sub>2</sub> ile monolitik silika arojelin sentezlenmesi gösterilmektedir [47].



Şekil 3.2. Süper kritik şartlarda çözelti içerisinde bulunan CO<sub>2</sub> ile monolitik silika arojelin sentezlenmesi [47].

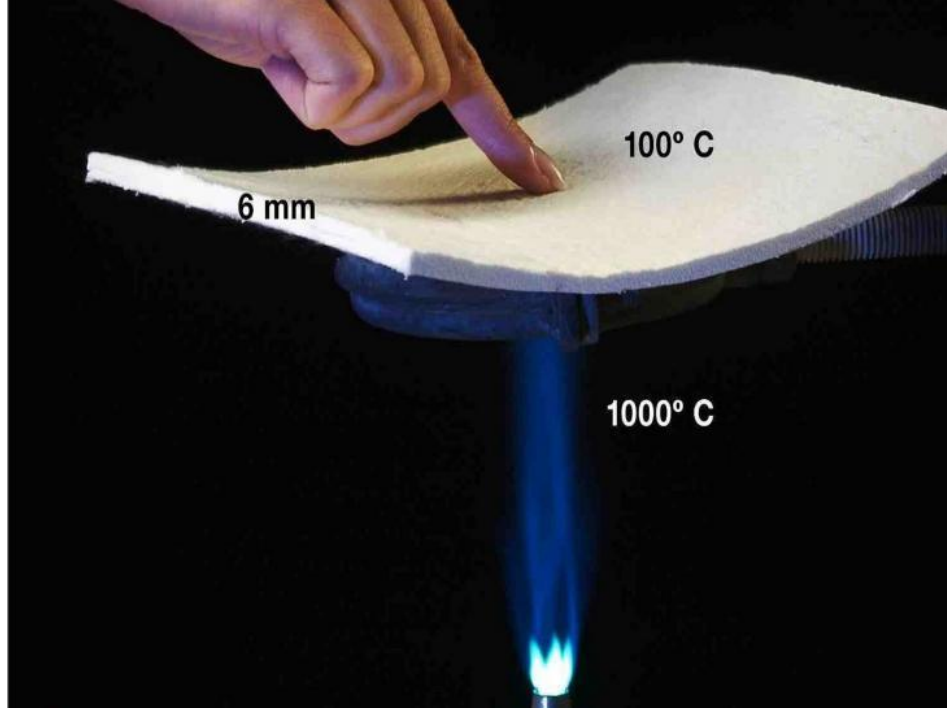
Tercih edilen kurutma yöntemleri, sentezlenen jellerdeki gerilim ve yapı değişikliğini ortadan kaldırmak amacıyla uygulanmaktadır. Süper kritik kurutma tekniği ile yüksek poroziteli ve düşük yoğunluğa sahip jeller sentezlenebilir. Bu avantajları sağladığından dolayı bu tekniğin kullanımı fazladır. Bu tekniğin olumsuz yönleri; maliyetinin fazla olması, işlem karmaşası ve uygulamada oluşacak risklerdir. Oluşabilecek riskler, katkı malzemesinin yüksek basınç uygulanarak süper kritik hale getirilmesi sırasında meydana gelmektedir. Bu sebeple, riskleri azaltmak için uygun çözücüler belirlenmesi gerekmektedir [48].

### 3.3. Borasilikat Esaslı Aerojellerin Kullanım Alanları

Aerojeller yüksek miktarda poroziteye sahip olduklarından ısı ve elektrik iletiminde yalıtkan malzeme olarak kullanılmaktadır. Isı transferi mevcut durumdan arojel kullanımı ile en aza indirebilmektedir. Aerojeller bu özelliğinde dolayı, günümüzde akıllı binaların cephe kaplama işleminde yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır ve ısı kaybının önüne geçilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca ani olarak uygulanan yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğundan yanmaz koruyucu ürünlerde ve yangın malzemelerinde kullanılmaktadır. Yalıtkanlık özelliği, geliştirilmiş en iyi fiber-cam



kompozit malzemesinden 40 kat daha iyidir. Şekil 3.3.'de arojelin yalıtım malzemesi olarak kullanımı görülmektedir [49].



Şekil 3.3. Arojelin yalıtım malzemesi olarak kullanımı [49].

Borasilikat arojeller, katalizör ve kimyasal sensörlerde kullanılmaktadır ve son zamanlarda membran üretiminde kullanılmasıyla gelecek için umut vermektedir. Bu ürünlerinde arojelin kullanılmasıyla farklı bölümlerde oluşan kapiler basıncın düşürülmesi sağlamaktadır [50].

Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık özelliği ve çok hafif bir malzeme olmasından dolayı, türbin motorlarında sıcak kesit parçaları olarak kullanılan seramik kompozitlerin üretiminde tercih edilmektedir [51].

Nanotüp kompozitlerin geliştirilmesi ve mekanik performansının artırılması için borasilikat arojeller kullanılmıştır. Mekanik özelliğinin dışında elektrik ve termal iletkenlik, biyouyumluk özelliğini nanotüplere kazandırmıştır [52].

Borasilikat aerojeller, içerdiği yapı bakımından kullanımı sona ermiş ürünlerin doğaya bırakılmasıyla çevreye zararı olmayan atık malzeme bırakmaktadır. Aerojeller diğer malzemelere göre çevre kirliliğini azaltmaktadır.

### 3.4. Borasilikat Aerojel ile İlgili Araştırmalar

Kim ve Kumta, sol-jel tekniğinde bazı değişiklikler yapıp bor oksit ve fosfor pentoksiti başlangıç hammaddesi olarak kullanmıştır. Çalışmanın amacı borofosfosilikat (BPS) cam ve cam seramiklerinin üretimini yapmaktır. Yapılan çalışma kapsamında bor ve fosfor alkoksiller, başlangıç oksitler kullanılarak üretim yapılmıştır. Kurutma işlemi sonunda her iki toz içinde  $800^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{BPO}_4$  (bor fosfat) kristalin fazını elde etmek için ısı işlem yapılmıştır. Isıl işlemleri bitmiş ve hazır tozlara XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. Analizlerde tozların kristal yapısı ve ne tür moleküler bağ yaptıkları incelenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan analizlerinin bitmesi sonucunda B-O-B bileşik türlerinin, tepkimeye girmemiş B-OH bileşik türünü ihtiva etmekte ve bunun sebebi, modifiye oksit sol-jel (MOSG) türevli aerojellerin ısı işlemler süresinde oluştuğu ve bunların varlığı jel içinde küçük boyutta ayrılmalara sebep olduğu görülmektedir. Modifiye oksit sol çökeltme (MOSP) işlemiyle üretilen aerojeller de bu tür durumlar görülmemektedir. Bu da üretilen jel yöntemine göre farklılık göstermektedir. Yapılan her iki numune, yapı bakımından farklı olsa da  $800^{\circ}\text{C}$ 'de ısı işlem sonucu  $\text{BPO}_4$  bileşiği hemen hemen aynı miktarda yapıda kristalleşme yapmaktadır [53].

Li ve arkadaşları, başlangıç hammaddesi borik asit, tetraetoksiortosilikat (TEOS) ve fosforik asit kullanarak sol-jel tekniği ile BPS cam seramiklerini sentezlemişlerdir. Açık atmosferde borofosfosilikat (BPS) seramikleri  $950^{\circ}\text{C}$ 'nin altında sinterlenmesi mümkündür. Sentezlenen cam seramiğin mikro yapısını incelemek için SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda  $\text{BPO}_4$  kristal bileşiğinin etrafını  $\text{SiO}_2$  bileşiklerinin çevrelediği görülmektedir. Yapıda  $\text{SiO}_2$  bileşiği olmadığı durumda  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$  (silika fosfat) bileşiklerinin varlığı gözükmemektedir. Camın sıvılaşması ve kristal hale gelmesi için  $450\text{-}900^{\circ}\text{C}$  aralığında tutulmaktadır. Yapıda oluşan  $\text{BPO}_4$  kristali boyutu  $100\text{ nm}$ 'ye yakındır. Üretilen cam seramiklerin

sinterleme işleminden sonra dielektrik katsayısı 5'ten küçük olup,  $3 \times 10^{-3}$  değerinde bulunmuştur. Üretimi yapılan cam seramik elektrik yalıtım malzemesi için uygundur ve kullanım alanları fazladır [54].

Campos-Zuñiga ve arkadaşları, sol-jel tekniği kullanarak yeni parlak samaryum katkılı borasilikat camları sentezlemişlerdir. Sentezleme işlemi için TEOS, trimetil borat, samaryum nitrat, HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, susuz etanol ve distile su kullanılmıştır. Kullanılan malzemelere ek saflaştırma işlemi yapmamışlardır. Farklı B/Si mol oranları kullanılarak etanol ile karıştırılmıştır. Hidroliz ve yoğunlaşma tepkimelerinin gerçekleşmesi için TEOS ve distile su/HCl karışımı eklenmiştir. 1 saat karıştırma işleminden sonra jelleşme meydana gelmiştir. Jelleşmeyi arttırmak için 6 saat 50°'de ısıtma işlemi yapılmıştır. Olgunlaşma aşaması için jeller 1 hafta bekletilmiştir. Sentezlenen jeller etüvde 50°'de 1 hafta süreyle kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonunda saydam ve çatlaksız monolitler elde edilmiştir ve bunlar borasilikat camlarının üretiminde kullanılmıştır. Üretilen camlara yapılan XRD ve TEM analizleri sonucu yapının amorf olduğunu tespit etmişlerdir. Na<sub>2</sub>O içeriğine bağlı olarak, Sm katkılı sentezlenen camların ortalama 2,7 ila 4,1 nm arasında değişen Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano parçacıklarına sahip olduğu bulunmuştur. Cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve cam kristalleşme sıcaklığı (T<sub>c</sub>), S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>O ilavesiyle arttığı gözlenmiştir. Sentezlenen camlar, yüksek yoğunluklu optik uygulamalarında kullanılabilir [55].

Grandi ve arkadaşları, Nogami ve arkadaşının çalışma sisteminin paralelinde uygulamalarını yapmıştır. Bu çalışmada, bor aerojel üretiminde yapılan Borasilikat kayıpların ortadan kaldırılması istenmiştir. Fakat ilk uygulamada TEOS ve trimetil borat (TMB) (B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)'nin ayrıştırılması sağlanmıştır. Elde edilen sol çözeltisini farklı ortamlarda bekletmek için 2 farklı kaba konulmuştur. Sol çözeltisi bulunan bir kap 50°C'de etüvde diğeri oda sıcaklığında bekletilmiştir. Yaşlandırma aşamasında jeller 2 günde oluşmaya başlamıştır. Olgunlaşan jelleri kurutma aşaması için jeller açık atmosfer ve etüvde 3 hafta boyunca kuruması için bırakılmıştır. Yapılan bu ön işlemler istenilen beklenti alınamadığından farklı işlemlere başvurulmuştur. Bunun için 3 değişik teknik oluşturulmuştur. İlk oluşturulan teknik, 70 ml ayrıştırılmış su

içerisine 5 M TMOS (Tetrametil Ortosilikat) ve 2 ml NH<sub>4</sub>OH ilave edilmiş ve bu çözelti içerisinde borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) çözündürülerek sol-jel üretimi yapılmıştır. Ağzı kapalı olan kaplarda 3 hafta 50°C’de etüvde bekletilmiştir ve kurutma aşaması yapılmıştır. İkinci oluşturulan teknik ise, TMOS 1 saat çözündürülmüştür. Sonra çözeltiyi oluşturmak için biraz su ve metanol (CH<sub>3</sub>OH) ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti içerisinde çözmek için TMOS eklenmiştir ve 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Kapalı kaplara alınan çözelti birinci teknikte olduğu gibi yaşlandırma ve kurutma işlemleri yapılmıştır. Üçüncü oluşturulan teknikle, 30 dk boyunca bir miktar su, MeOH ve TMOS çözeltisi hazırlanmıştır ve karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi yaparken çözeltiye aniden trimetoksiboksin (TMBX) katılmıştır. İlavenin ardından oluşan sol 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Kaplara alınan çözelti yaşlandırma aşamasına bırakılıp, jelleşme tamamlanınca kurutma aşaması için 3 hafta atmosfere açık ortamda kurutulmuştur. Tercih edilen teknikler arasında uygulama açısından farklılıklar vardır. Fosfat türevleri çözelti içerisinde zor ayrıştırdığı için trimetilfosfit, trimetilfosfat yerine tercih edilmiştir. FTIR analizinde 600 ile 4000 cm<sup>-1</sup> arasında spektrumlar oluşmuştur. DTA VE TGA analizi yapılmıştır. Oda sıcaklığından 800°C’ye 5°C/dak ısıtma rejimiyle çıkılmıştır ve 2 saat beklenilmiştir. Sentezlenen jellerin yoğunlaştırma işlemi öncesinde yüksek düzeyde bora sahip olan Borasilikat kserojellerin aerogel olarak sentezlenmesinde oluşan problemlere karşı 2 değişik yol ile çözümlenmiştir. B-O-Si bağ yapılarını kolay ayrılmasını sağlamak için borasilikat jel sistemin hidrofilik halden hidrofobik hale getirilmiştir. Fakat uygulanan bu çözüm yolu olumsuz sonuçlanmıştır. Ayrıca uygulanan baz-asit reaksiyonlarının arttırılmasıyla bor içeriği artmıştır ve olumlu sonuçlar vermiştir. İçerik bakımından borca zengin olan kserojellerin sol-jel üretiminde, 3-aminopropiltrioksosilan ve trimetoksiboroksin kullanılarak verim arttırılmaktadır [56].

McFarland ve Opila, boyutu küçük, çatlak içermeyen, hızlı bir şekilde jel oluşturup üretimini yapabileceği ve bor bakımından zengin olan cam meydana getirmek için Grandi’nin prosesini referans almıştır. SiC katkı maddeleri üzerinde uygulanmakta olan borasilikat cam ve borasilikat filmlerin üretimi, sol-jel tekniği ile silisyum karbürün oksidasyonunda önemli faktör olan bariyanın etkilerini belirlemek için bu

çalışma yapılmıştır. Üretim prosesleri Grandi'nin prosesin gibi yapıp bileşim kompozisyonları ve çeşitli hesaplamalar yapılmıştır. Diğer aerojel sentezlerinde de kullanılan TMBX, (2-aminopropil) trietoksisilan (APTES), TEOS katkı maddeleri bu çalışmada da tercih edilmiştir. TEOS'un ayrıştırılması; az miktardaki yığınlar için 2-4 saat, fazla miktardaki yığınlar için 4-24 saat karıştırma işlemi yaklaşık 200 ml etanol ve asitlendirilmiş su içerisinde yapılmıştır. Karıştırma işlemi yapılırken ısı verilmiştir ve çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür. Çözelti sıcaklığının 40-60°C'e arasında sabit kalması sağlanmıştır. Çözelti içerisine etanol ve TMBX (Trimetoksiboksin) ilave edilmiştir. İlaveler her iki farklı miktardaki yığına yapılmıştır. Isı kaynağı kapatılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında olunca APTES (2-Aminopropil Trietoksisilan) ilavesi yapılmış ve 20 dk daha karıştırılmıştır. Katalizör, solvent çeşidi, derişim ve B:Si oranları belirlenmiştir. Jellerin kurutma işlemi, kurutma sırasında büzülme yi en aza düşürecek şekilde ayarlanmıştır. Bunun için kurutma tekniği uygulanmıştır. Bu teknik kapsamında, jel içerisinde çatlak oluşumu azaltılacaktır. Bunlar:

1. Kabın kapağının delinmesiyle sol çözeltisini pipetlemesi sağlanmış ve çözücü ortamdan buharlaşmıştır.
2. Kapalı halde bulunan sol çözeltileri çeker ocak da 7 gün süresince jelleştirmesi ve kurutulması yapılmıştır.
3. Sentezlenen jeller; 24 saat 40°C'de, her sentezlenen jel 48 saat 50 ve 60°C'de ve son aşamada 24-48 saat 40°C'de basınçlı bir fırında kurutma işlemi yapılmıştır.

Kurutma işleminden sonra disk şeklindeki jellere, özel delme işlemi ile delik açılarak karakterizasyona hazırlanmıştır. Bu konvensiyonel şekilde kurutma ile jelde delik açma avantajı vermektedir. Kurutulan jel diskler alümina esaslı çubuk parçaların üzerine konulmuştur. Alümina üzerine konulan jellere ısıl işlem uygulamak için yatay şeklindeki tüp fırının içine gönderilmiştir. Fırın içerisinde camın dönüşümü için yüksek saflıkta argon ve hidrojen gaz karışımı verilmiştir. Camda dönüşümü gerçekleştirmek için 400°C'ye 10°C/dak ısıtma hızı ile çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta 1-16 saat aralığında tutulmuştur. Isıtma hızı 15°C/dak'ya çıkartılarak maksimum sıcaklığa

çıkılmıştır. Maksimum sıcaklık yapıya bağlı olduğu için orta düzeyde bor içeren yapılara 600-800°C'ye kadar çıkılmıştır ve 4 saat bekletilmiştir. Fırın içerisinde 0.75°C/dak soğutma hızı ile cam soğutulmaya başlanmıştır. FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ve XRD (X-ray Powder Diffraction) analizleri yapılmıştır. Camın kristalleşme kinetiği hesaplamaları yapılmıştır. Kristalleşme tepe noktalarının TEOS miktarıyla değiştiği görülmektedir. İki farklı silika hammaddesi olan TEOS ve koloidal silika (CS) izotermal olmayan koşullar altında sentezlenmiştir. TEOS ile sentezlenen nano lifler CS'ye göre elementler daha iyi homojen dağılmıştır. Daha düzenli, şekilli ve küçük tanecikli yapıya sahip olan kristalleşmiş NFTEOS'tur. NFTEOS'un kristalleşme sıcaklığı ve hızı NFCS'den daha fazladır. Ayrıca NFTEOS'un daha yavaş tane büyümesi ve daha fazla miktarda çekirdek hale gelmiş kristal bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlarla; TEOS kullanımı ile 3 boyutlu, CS kullanımı ile 2 boyutlu tane büyümesi görülmektedir [57].

Chou, iyi bir jel elde etmek için camın kullanılması gerektiğini belirtmiştir. Bofosfosilikat cam (BPSG) tipinde monolitik cam üretilmiştir. Diğer çalışmalardan farkı; nihai ürünün saydam olması, pahalı olan hammaddeler yerine daha ucuz fosforik ve borik asit kullanılmasıdır. Sentezleme işlemi, iyonize su içerisinde fosforik ve borik asit çözündürülmüştür. Çözündürme işleminden sonra etanol ve TEOS ilaveleri yapılmıştır. İlaveler sonrası çözelti 4 saat karıştırmıştır. TEOS ile su arasındaki molar oran korunmuştur. Karıştırma işleminden sonra 5 ml'lik örnek numune alınarak atmosfere açık ortamda jelleşmesi ve ardından olgunlaşma aşamasına tabi tutulması için teflondan yapılmış kapların içine alınmıştır. Her bileşimden 10 farklı örnek oluşturulmuştur. Fosforik asit, borik asitten daha az çözünmüştür. Jelleşme oluştuktan sonra, jelin üstünde kalan sıvıda TEOS fazla miktarda bulunmaktadır. Karşılaşılan bu sorunu çözmek için nitrik asit çözeltiye katılmıştır. Karıştırma işlemi iki kademeli olarak yapılmıştır. Çözelti içerisinde karıştırma esnasında beyaz kalıntılar oluşmuştur. Bunları gidererek sonrasında oluşacak çatlama riskleri ortadan kaldırılmıştır. Çözeltiye filtreleme işlemi yapılmıştır ve ardından plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) tekniği

kullanılarak analizleri yapılmıştır. Jelleri ve camları çatlaksız bir şekilde üretmek zordur. Sol-jel üretiminde en çok rastlanılan sıkıntı kurutma sırasındaki gerilimlerdir. Bu çalışmada uygulanan iki aşamalı ısıtma tekniği ile gerilimler azaltılmak istenmiştir. Isıtma aşamaları:

1. Formamid, etanol, su ve gliserolün giderilmesi
2. Organik ve atıkların giderilmesi
3. Porozite eliminasyonu ve sinterleme

Jellerin yaşlanma aşamasında, içerisinde etanol bulundurduğu için genellikle 50°C'de uzun süre bekletilmiştir. Bekletme süresinin uzun olması, jel içerisinde bulunan sıvının buharlaşmasının yavaş gerçekleşmesiyle çatlak oluşumu önlemiştir. Uzun süre bu sıcaklıkta bekletilmesiyle, jelde polikondenzasyonu arttırmıştır ve bu jelin mukavemetini geliştirmiştir. Jele DSC (Differential Scanning Calorimetry) analizi yapılarak; su, amid, gliserolün giderilecek sıcaklık ve bekleme süreleri belirlenmiştir. Jelde bulunan suyun giderilmesi için düşük basınç koşulları altında 4 saat 90°C'de, sonrasında formamidin giderilmesi için 4 saat 90°C'de ve devamında 15-20 saat boyunca 230°C'de kurutma işlemi yapılmıştır. Jelin rengi, 170°C'de beyaz, 230°C'de kahverengi olmuştur. Bu değişimin sebebi olarak, gliserolün giderilmesinden dolayı olduğu anlaşılmıştır. Daha sonraki 420°C'deki kurutma işlemi ile organikler giderilmiştir ve jel şeffaf hale gelmiştir. Jellerin şeffaf cam oluşumu için sinterlenmesi sıcaklık, ısıtma hızı ve tutma sürelerine bağlı olduğu kadar kullanılan hammaddeye de bağlıdır. Jellerde ısıtma hızının fazla olması yapıda hava boşluklarına, gerilimlere neden olmuştur. Oluşan bu boşluklar, SEM'de beyaz olarak görülmüştür. Jeller, 2°C/dak ısıtma hızı kullanılarak, 500°C'de 11 saat ve ardından 750°C'de 1 saat ve son olarak 930°C civarlarında 10 dk gibi kısa bir süre durulması ile kurutma işlemi yapılmıştır. Uygulanan bu aşamalardan sonra saydam ürünler üretilmiştir [58].

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Çalışmanın Amacı**

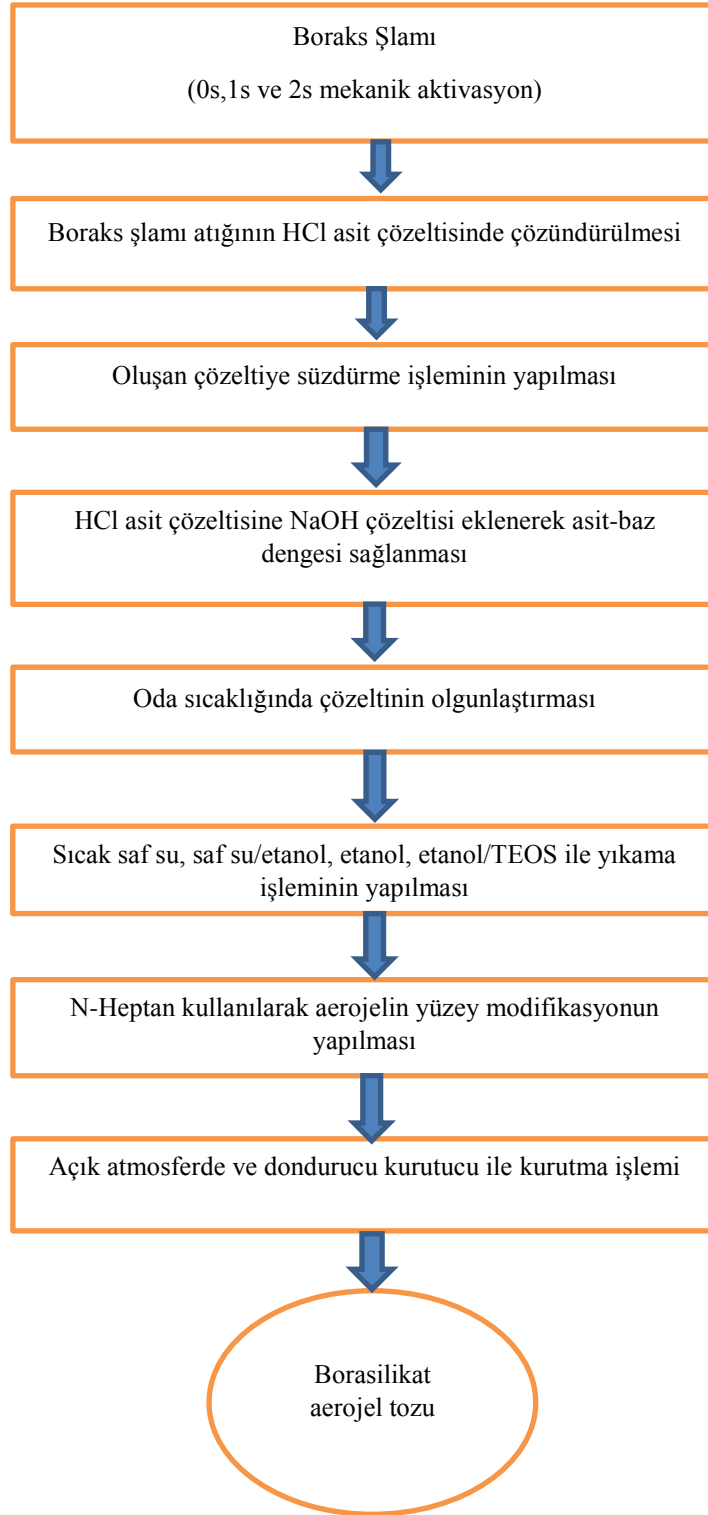
Bu çalışmada, ETİ MADEN A.Ş.'den temin edilen sodyum içerikli boraks şlamı atığı hammadde olarak kullanılmıştır ve sol-jel üretim tekniğiyle borasilikat aerojellerin üretilmesi amaçlanmıştır. Aerojel üretiminde çoğunlukla inorganik ve organik gibi doğaya zararı düşük olan malzemeler kullanılarak jeller sentezlenmektedir. Günümüzde yapılan çoğu çalışmada aerojellerin sentezlenmesinde hazır hammaddeler kullanılmıştır. Ama bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak bor üretimi sırasında oluşan atıkların kullanımı tercih edilmiştir. Bu sayede atıklar değerlendirilmiş olacaktır ve çevreye bırakılan atık miktarı azalacaktır. Ayrıca atıklardan sentezlenen borasilikat aerojel tozları ile katma değeri yüksek yalıtım malzemesi üretileceğinden ekonomik olarak da büyük katkı sağlayacaktır. Kullanılan boraks şlamının kimyasal analizi Tablo 4.1.'de verilmiştir.



Tablo 4.1. Boraks şlamının kimyasal analizi.

Bileşenler	% Analiz Değeri
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,27
SO <sub>4</sub>	0,608
CaO	19,90
Na <sub>2</sub> O	3,179
SiO <sub>2</sub>	14,20
MgO	14,10
SrO	1,410
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,942
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,341
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0056

Şekil 4.1.'de borasilikat arojellerin üretim akım şeması verilmektedir.



Şekil 4.1. Borasilikat aerjellerin üretim akım şeması.

1 M'lık HCl asit çözeltisi hazırlanarak içerisine boraks şlamı atığı ilave edilmiştir. Sıcaklık ve karıştırma etkisiyle asit çözeltisinin içerisinde atık çözündürülmüştür.

Çözünme işleminden sonra süzme işlemi yapılarak sol çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen çözeltinin asit-baz dengesini sağlamak için 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Asit-baz dengesi sağlandıktan sonra jelin olgunlaşma evresi için ağzı kapatılarak oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu evreden sonra çözelti içerisinde oluşan tuzları ve istenmeyen maddeleri gidermek için %100 saf su çözeltisinde 50°C'de, %80 etanol-%20 saf su çözeltisinde 50°C'de, %100 etanol çözeltisinde 50°C'de, %30 TEOS-%70 Etanol çözeltisi içerisinde 70°C'de, 35 ml %100 N-Heptan içinde 50°C'de (her bir aşama) etüvde bekletilmiştir. Sentezlenen borasilikat aerogel de silika varlığının artırılması ve bağ yapısının kuvvetini arttırmak için TEOS kullanılmıştır. N-Heptan kullanımının tercih edilmesinin nedeni; sentezlenen jelin yüzey modifikasyonunu sağlamak içindir. Yıkama işlemlerinden sonra jel, 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sentezlenen aerojellere, açık atmosferde ve dondurucu kurutucuda kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işlemi sonucunda borasilikat aerogel tozları sentezlenmiştir. Sentezlenen tozlara XRD, FESEM, SEM, FTIR, BET ve EDS analiz cihazları kullanılarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Yapılan analizler ile elde edilen sonuçlar, borasilikat aerogel kapsamında yapılan başka çalışmalar ile özellikler karşılaştırılmıştır ve sonuçların doğruluğu yorumlanmıştır.

#### 4.2. Borasilikat Aerojellerin Sentezlenmesinde Kullanılan Malzemeler

Genellikle borasilikat aerojellerin sentezlenmesinde; borik asit, trietoksisilan (APTES), fosforik asit, trimetoksiboroksin (TMBX), TEOS, kalsiyum borasilikat cam seramikleri, stabilize alüminyum asetat, koloidal silika gibi malzemeler kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise borasilikat aerojellerin sentezlenmesi boraks şlamı atığı (Eti Maden A.Ş.'den) ile yapılmıştır. Borasilikat aerojellerin sentezlenmesi aşamalarında sıcak saf su (yapıdaki tuzları gidermek amacıyla), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, %99.95'lik, borasilikat aerogelinin sentezinde bünyedeki suyun giderilmesi amacıyla), HCl asit (atık içerisindeki istenilen maddeleri çözmek için), n-heptan (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, %99'luk, yapıdan tepkimeye girmeyen TEOS'u ortamdaki gidermek amacıyla), sodyum hidroksit (asit-baz dengesini sağlamak için), tetraethylorthosilicate (TEOS, %98'lik, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si) yapıda silika bağlarını arttırmak amacıyla) kullanılmıştır.

#### 4.2.1. Bor ve bor atıkları

Dünya üzerinde bulunan bor rezervinin, %75 civarındaki kısmı ülkemizde olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte yapılan çalışmalar ile beraber borun işlemlerden geçirilerek istenilen kalite ve özellikte olması istenmektedir [59].

Bor ve türevleri hakkında ETİ MADEN A.Ş.'nin bazı bölgelerde bulunan işletmeleri ile üretimi sağlanmaktadır. Bor cevherindeki killi ve istemeyen bileşenlerin uzaklaştırılması işlemi yapılmaktadır [60].

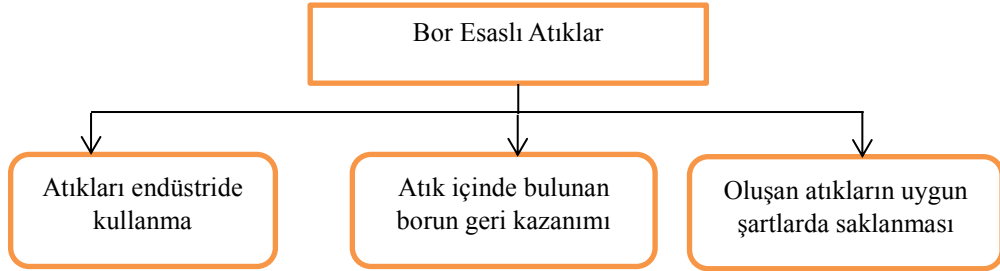
Cevher elde edilmesi ve zenginleştirilmesi işlemleri sırasında, meydana gelen atıkların zamanla artması ve buna bağlı olarak; çevre kirliliğinin artmasına, atık depolama ve kontrol yerlerinin azalmasına ve tabii hayata zarar vermeye sebep olmaktadır [61].

Eskiden atıklar, zenginleştirme işlemlerin gerçekleştiği yerlerin etrafına bırakılmaktaydı. Son zamanlarda atıklardan yararlanılmak istenmektedir veya işe yaramayacak durumda ise zararsız bir şekilde yok edilmektedir. Yüksek gelişmişliğe sahip ülkelerde atıkların değerlendirilmesi konusuna çok önem vermektedirler ve yüksek miktarda çalışma yapılmaktadır. Atıklardan cam, seramik, yalıtım malzemesi gibi ürünler üretilmektedir. Bor atıklarının değerlendirilmesi bize bazı avantajlar katmaktadır [62]:

1. Atıkların stok maliyeti ve depolandığı alan miktarı düşecektir.
2. Atıkların, doğaya verdiği kirlilik miktarı düşecektir.
3. Atıklardan elde edilen ürünler ile kazanç sağlanacaktır.
4. Atıkların kirlettiği yeryüzü altı ve üstündeki su kaynakları temiz kalacaktır.

Ülkemizde yapılan boron mineralleri eldesi sırasında yılda 600.000 ton atık oluşmaktadır. Oluşan bu atıkları uygun biçimde değerlendirilerek ülke bütçesine olumlu katkı yapılmalıdır. Bor atıklarının değerlendirilmesi aşamasında atıkların tamamının değerlendirilmeye katmayı düşünmek gerekmektedir. Bor atıkları bazı

yollar ile değerlendirilmesi yapılmaktadır [63]. Şekil 4.2.'de bor esaslı atıkların değerlendirme yolları gösterilmiştir [64].



Şekil 4.2. Bor esaslı atıkların değerlendirme yolları [64].

Bor cevherlerini zenginleştirme safhasında oluşan atığa bor kaçabilmektedir. Atıktaki bu borun geri kazanımı için bazı işlemler uygulanmaktadır. Gelişen teknoloji ile ses dalgalı sayesinde borun geri kazanımı ve killi bileşiklerden ayrımı yapılabilmektedir [65].

Bor mineralinin bulunduğu yerde çoğunlukla yanında killi bileşikler bulunduğu için bor atıkları seramik endüstrisinde kullanılması uygun görülmüştür. Bor atıklarını seramik gibi malzemelerin üretiminde kullanılmasıyla hem üretilecek ürüne hammadde kaynağı sağlamakta hem de atıkların oluşturacağı çevre kirliliği azaltılmaktadır. Atıklar, inşaat alanında betona ve çimentoya yardım edici madde olarak, seramik endüstrisinde sırlama ve fritleme malzemesi olarak kullanılmaktadır [66].

Bor atıklarının fazla olmasıyla çok alan tutmasını diye sıkıştırma işlemi yapılmaktadır. Sıkıştırma işlemi öncesi katı ve sıvılar olarak ayrıştırılmaktadır. Atıklara oluşturulan bölgelere yollamadan susuzlaştırma işlemi yapılarak alanların dolması engellenmekte hem de yapılan bu işlemle elde edilen sıvı madde üretime tekrar katılabilmektedir [67].

#### 4.2.1.1. Boraks şlamı

Çalışmada hammadde olarak kullanılan boraks şlamı, ETİ MADEN'nin Bigadiç'te bulunan tesisinden tedarik edilmiştir. İşletmede yıl boyunca yaklaşık 120.000 ton

boraks pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ve 200.000 ton boraks dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) üretimi yapılmaktadır. Tam anlamıyla boraks şlamı, bor cevherlerinden biri olan tinkal ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) mineralinden boraks sentezlenmesi sırasında oluşan yan üründür [68]. Üretim prosesinde, tentür çözeltisi çözme özelliğine sahip reaktöre ilave edilmektedir. Tinkal çözeltide çözündürülerek çözeltide koloidal halde bulunmaktadır ve  $95^\circ\text{C}$  civarında çökme işlemi meydana gelir. Çökeltilen malzemeler boraks şlamını oluşturmaktadır. Boraks şlamı atığı yılda ortalama 25.000 ton oluşmaktadır. İçerisinde işlemlerden dolayı sıvı madde veya su bulunmaktadır. Bundan dolayı boraks şlamı çamur veya bulamaç haldedir. Boraks şlamını atığının yıl boyunca bu kadar fazla miktarda oluşmasından dolayı atığı değerlendirmek için çalışma yapılmıştır [69]. Şekil 4.3.'de boraks şlamı atığının (etüvde kurutulmuş) makro görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.3. Boraks şlamı atığının (etüvde kurutulmuş) makro görüntüsü.

### 4.3. Başlangıç Malzemesi Hazırlama

Yukarıda da gösterilen boraks şlamı atığını, yapılan çalışmada kullanıma hazırlamak toz haline getirmek için elde havan kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülen atık, 8 mesh'lik elekten geçirilmiştir ve havanda öğütülen işlemler sonra paketlenmiştir. Şekil 4.4.'de boraks şlamı atığının makro görüntüsü verilmektedir. Elde yapılan bu öğütme işlemi ile istenilen toz boyutuna ulaşılmadığından, hem toz yapısını bozmak ve tane boyutunu düşürmek amaçlı mekanik aktivasyon işlemi yapılmıştır. Mekanik

aktivasyon uygulanmış toz ile işlem görmemiş toz arasında reaksiyon aktivite farklılığını ortaya konulması istenmiştir.



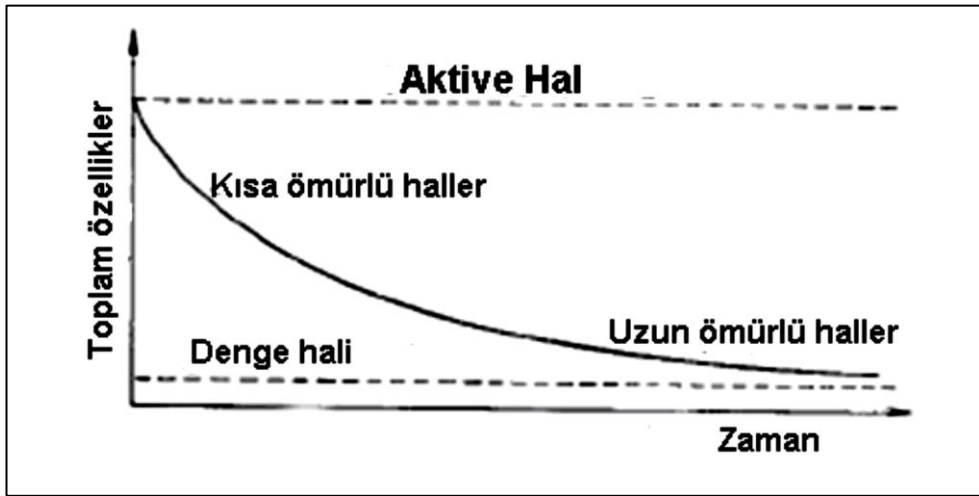
Şekil 4.4. Havanda öğütülen boraks şlamı atığının makro görüntüsü.

#### 4.3.1. Mekanik aktivasyon

Thiessen, mekanokimya kapsamında oluşturulan modelleri ilki olan Magma-Plazma modelini açıklamıştır. Ortaya koyduğu modele göre çarpışan parçacıkların temas ettikleri yüzey alanında yüksek miktarda enerji oluşmaktadır. Çarpışma ile parçacıkların yüzey sıcaklığı  $1000^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşabilmekte ve çarpışma yüzeyinde düzensiz bir yapı oluşmaktadır. Yüzeyde çarpışma sonucu meydana gelen değişiklikler ile plazma reaksiyonları oluşmaktadır. Mekanik aktivasyon, katı bir maddeyi değişime uğratmadan tepkimeye girme kabiliyetini artırılması işlemidir. Malzeme yapısında kimyasal bir değişim söz konusu ise mekanokimyasal bir işlem yapılmış denilmektedir. Bu nedenden dolayı mekanik aktivasyon sadece tepkimeyi gerçekleştirmekte, tepkimenin gerçekleşmesine neden olmamaktadır. Mekanik aktivasyon günümüzde oldukça tercih edilen bir yöntem ve mekanokimyanın süreçlerinden biridir. Endüstriyel alanda kullanım alanları, yapı materyallerin özelliklerinin modifikasyonu, yapay gübre üretimi aşamasında, katalist malzemelerin

zenginleştirme ve rejenerasyon aşamasında, kimyasal teknolojilerde reaksiyon denetimi, yüksek teknolojik malzeme üretiminde kullanılmaktadır.

Uygulanan kuvvet sonrası yapıda hafifçe değişiklikler meydana gelmektedir. Malzeme yapısındaki bu değişim hallerini ortaya Lyachov atmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi sonucunda malzemelerde genelleme yapılarak gevşeme eğrisini oluşturmuştur. Şekil 4.5.'te katı malzemeler için gevşeme eğrisi görülmektedir [70].

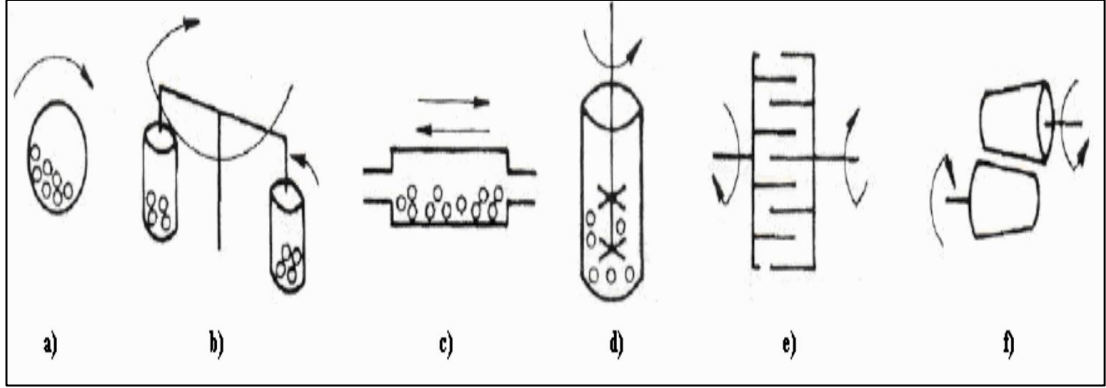


Şekil 4.5. Katı malzemeler için gevşeme eğrisi [70].

Bu kuram ile gevşeme süresinin karakteristik tepkime süresinden daha düşük olduğu durumlar yoluyla aktive olmuş katıların tepkimeye girme isteğine etki etmemektedir. Tersine bazı uzun ömürlü durumlar tepkime süreci esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon uygulamalarının önemli bir konusudur [71].

Mekanik aktivasyon işlemi için çok farklı çalışma işleyişi olan değirmenlerde yapılmaktadır. Şekil 4.6.'da mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan değirmenler verilmektedir [72].

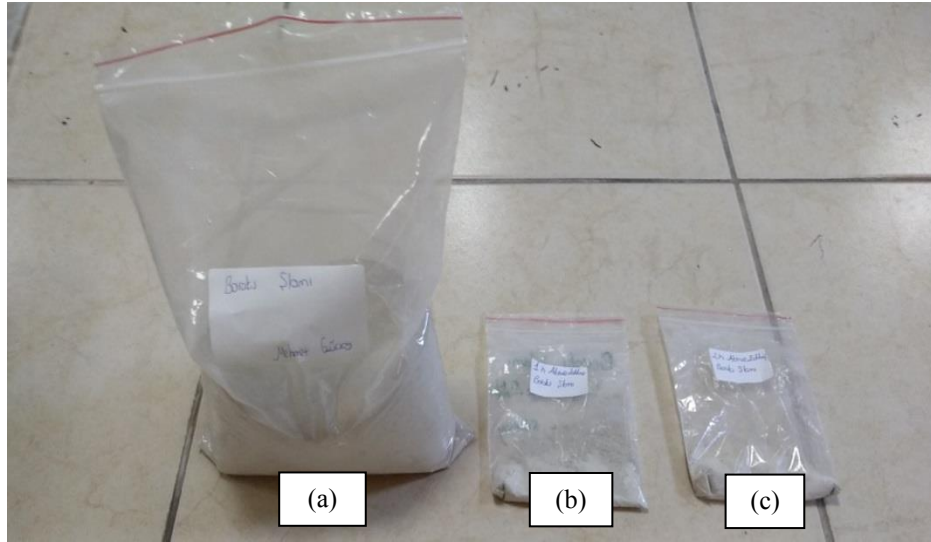




Şekil 4.6. Mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan değirmenler; a) Bilyalı b) Gezegenel c) Vibrasyonel d) Atritör e) Mil ve f) Haddeli değirmen [72].

#### 4.3.2. Boraks şlamının mekanik aktivasyonu

Boraks şlamına öğütme işleminden sonra mekanik aktivasyon işlemi yapılmıştır. Mekanik aktivasyon süresi 1s ve 2s olarak belirlenmiştir. Mekanik aktivasyon gezegenel değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.'de aktive olmamış, 1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamı görüntüsü verilmektedir.

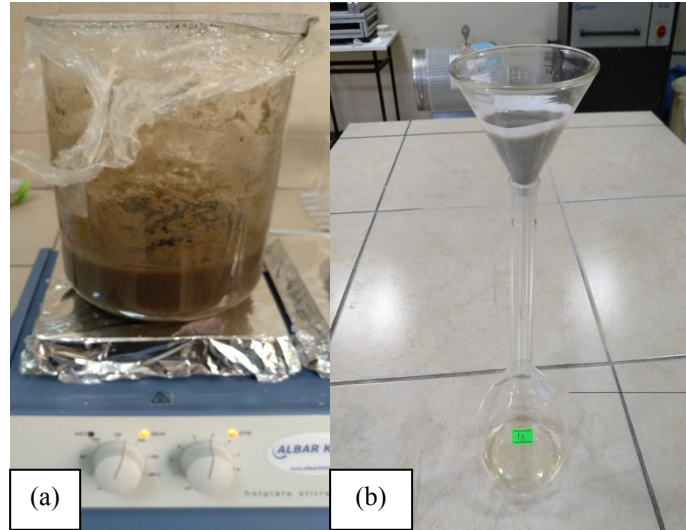


Şekil 4.7. (a) Aktive olmamış, (b) 1s ve (c) 2s aktive edilmiş boraks şlamı görüntüsü.

#### 4.4. Borasilikat Aerojel Tozunun Sentezlenmesi

##### 4.4.1. Sol çözeltisinin hazırlanması

250 ml saf su ile 21 ml HCl asit 500 ml'lik Erlen-meyer içerisinde karıştırılmıştır. Örnek olarak 1s aktive edilmiş boraks şlamı alınırsa, karışımın üzerine 20 g 1s aktive edilmiş boraks şlamı eklenmiştir. 100°C'de, 5 devir/dk'ya ayarlanmış olan ısıtıcı karıştırıcının üzerine konulmuştur. 4 saat çözeltinin karıştırılması sağlanmaktadır. Beher üzerine streç film ile kapatılmıştır ve bir delik açılmıştır. Bu delikten çözeltinin sıcaklığı ölçülmektedir. Bir sıcaklıkta sabitlenmesi istenmektedir. Sıcaklık arttıkça saf su buharlaşabilir ve buna engel olmak için kontrol edilmektedir. Karışımın iyice karıştırılmasından sonra elde edilen çözelti, huninin içine konulan süzme kağıdı yardımıyla balon jöjeye süzülmemektedir. Süzme işleminde, çözeltide çözünmeyen atıklar süzme kağıdının üzerinde kalmaktadır. Süzme işlemi tamamlanınca süzme kağıdının üzerinde kalan atıklar ayrı bir kaba alınarak kurutma işlemine tabi tutulur. Kurutma işleminden sonra XRD analizine gönderilir ve yapısı incelenir. 125 mm çapa sahip süzme kağıtları Chmlab Group'dan tedarik edilmiştir. Süzülen karışımdan elde edilen çözelti, borasilikat aerojel sentezinde kullanılmıştır. Şekil 4.8.'de sol çözeltisinin hazırlanması gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Sol çözeltisinin hazırlanması, (a) çözeltinin karıştırılması ve (b) süzme işlemi.

#### 4.4.2. Jelin olgunlaştırılması

Süzme işleminden sonra balon jodede kalan çözelti ayrı bir behere alınmaktadır. Çözeltinin pH'ı ölçülmektedir ve pH'ına göre çözeltiye:

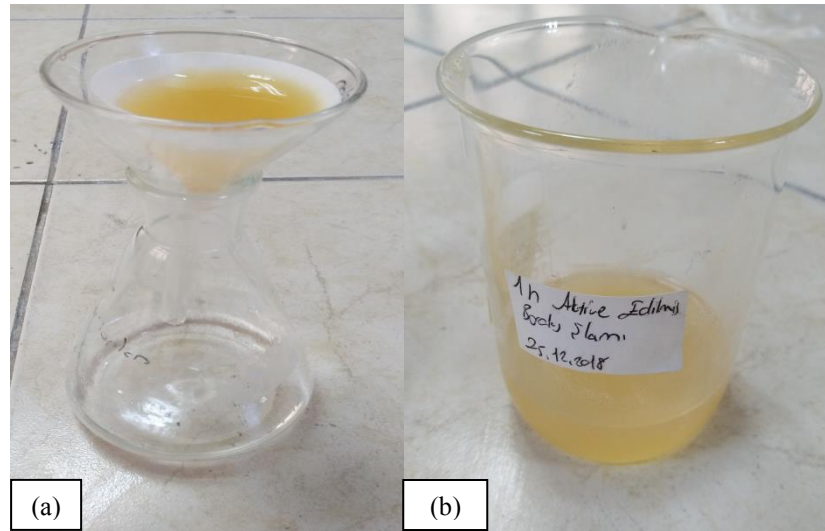
Çözelti asit ise 10 g NaOH tartılıp 250 ml saf suda çözündürülen karışım ilave edilmekte yada çözelti baz ise 21 ml HCl asitle 250 ml saf su karışımı çözeltiye dikkatlice ilave edilmektedir.

Çözeltimiz HCl asit ile çözüldüğü için asittir. Hazırlanan NaOH karışımı yavaş yavaş ilave edilir ve çubuk yardımıyla karıştırılmaktadır. pH değeri ölçülmektedir. Amaç asit ve bazı dengeleyerek çözeltiyi (pH=7) nötr yapmaktır. Çözelti nötr duruma geldiğinde jelleşme meydana gelmektedir. Hazırlanan çözeltiyi olgunlaşma evresi için beherin ağzını streç film ile kapatılarak 2 hafta boyunca bekletilmektedir. Şekil 4.9.'da jelleşmenin meydana gelmesi görülmektedir.



Şekil 4.9. Jelleşmenin meydana gelmesi.

Olgunlaşma evresi sonucunda oluşan jeldeki, tuzları gidermek için sıcak saf suyla yıkama işlemi yapılmaktadır. Oluşan jelin üstünde bulunan sıvıyı şırınga yardımıyla alınmaktadır ve sıcak saf su ilave edilerek karıştırma işlemi yapılmaktadır. Karıştırma işleminden sonra jelin çökmesi beklenmektedir ve üste ayrılan sıvı tekrar şırınga ile alınmaktadır. Bu işlem 3 kez tekrarlanmaktadır. Son olarak süzme işlemi yapılmakta ve süzme kağıdında kalan jel behere alınarak üzerine sıcak saf su eklenmektedir. Beherin ağzını streçleme işleminden sonra 50°C'deki etüvde 1 gün boyunca bekletilmektedir. Saf suda 1 gün bekleyen jele süzme işlemi yapılmaktadır. %20 etanol-%80 saf su çözeltisi hazırlanmaktadır. Hazırlanan bu çözelti, süzülen jelin behere aldıktan sonra üzerine ilave edilip karıştırılmaktadır. Etanolün uçmaması için beherin ağzı sıkı bir şekilde kapatılır ve 50°C deki etüvde 1 gün boyunca bekletilmektedir. Etanol-saf su çözeltisinde 1 gün bekleyen jele tekrar aynı işlem yapılmaktadır. Jelin üzerine %100 etanol eklenerek 50°C'deki etüvde 1 gün boyunca bekletilmektedir. Şekil 4.10.'da sentezlenen jele süzme ve %100 etanol eklenmesi işlemi verilmektedir.



Şekil 4.10. (a) Sentezlenen jele süzme ve (b) %100 etanol eklenmesi işlemi.

Tekrar süzme işlemi yapıldıktan sonra, sentezlemeye çalıştığımız jeldeki istenilen kimyasal bileşimi oluşturmak için TEOS ilavesi yapılır. TEOS yardımcı silika kaynağı olarak kullanılmaktadır. %30 TEOS-%70 etanol çözeltisi hazırlanır ve jelin üzerine ilave edilir. 70°C'deki etüvde 1 gün boyunca bekletilmektedir. Daha sonra çözelti tekrar süzülmemektedir ve jeller behere alınarak 35 ml %100 N-Heptan ilave

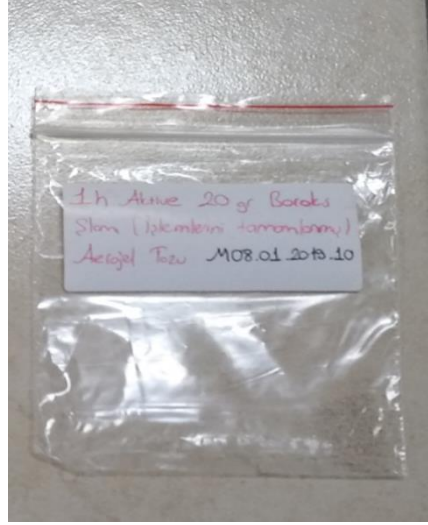
edilerek 50°C'de 1 gün etüvde bekletilmektedir. Şekil 4.11.'de N-heptan çözeltisi içinde bekleyen jelle ait makro görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.11. 50°C'de N-heptan çözeltisi içinde bekleyen jelle ait makro görüntüsü.

#### 4.4.3. Açık atmosferde kurutma

Çözelti süzildükten sonra jel oda sıcaklığında ağzı kapalı şekilde 1 gün bekletilmektedir. Bekletilen jellerin kuruma aşaması, 70°C de 1 saat etüvde durduktan sonra 120°C'ye çıkartılmakta ve bu sıcaklıkta 1 gün bekletilmektedir. Kurutma işleminden sonra tozlar paketlenerek, karakterizasyon işlemini yapılmaktadır. Şekil 4.12.'de kurutma işlemi tamamlanmış borasilikat aerojel tozu görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.12. Kurutma işlemi tamamlanmış borasilikat aerojel tozu görüntüsü.

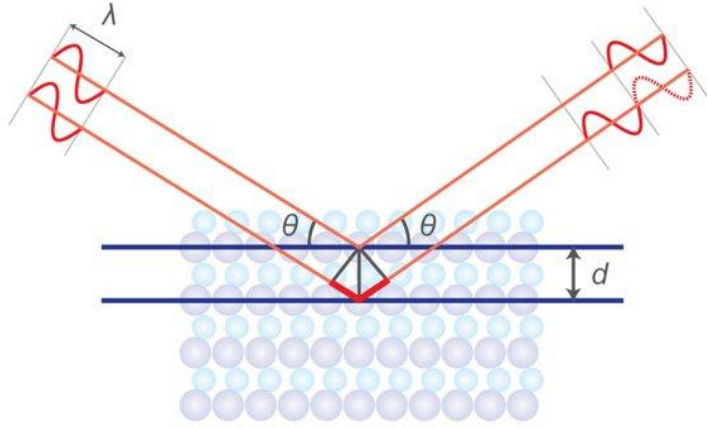
#### 4.5. Borasilikat Aerojel Tozlarının Karakterizasyonu

Başlangıç hammaddesi olan boraks şlamına ve boraks şlamının farklı sürelerde aktive edilen tozlarından sentezlenen borasilikat aerojel tozlarının özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. XRD ile faz analizi, SEM ve FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) ile tozların mikroyapıları ve elementel analizleri, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analiziyle yapıdaki bileşiklerin ve hangi tür bağların bulunduğu belirlenmesi ve tane boyutu analizi yapılmıştır.

##### 4.5.1. XRD (X-ray Diffraction) analizi

XRD analizi, tozlardan sıvılara kadar olan bütün materyalleri analiz etmede kullanılmaktadır ve analiz tahribatsız olarak gerçekleştirilir. Malzemelerin karakterizasyonunda ve kalite ölçümde çok tercih edilen bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak çeşitli malzemelerdeki kristal yapıların tespiti ve sonrasında da kristal fazların kantitatif analizleri yapılmaktadır. Kristal yapıdaki malzemelerin üç boyutlu atomik yapısı elde edilebilmektedir. XRD analizinin temeli X ışınının kırınımıdır ve Bragg denklemi ile açıklanmaktadır. Şekil 4.13.'de X-ışını kırınımı modeli verilmiştir [73].





Şekil 4.13. X-ışını kırınımı modeli [73].

Kırınım sonucunda saçılan ışınlar, gösterilen difraksiyon açısı yönünde gerçekleşmektedir. Oluşan bu ışınlar özgündür ve cihazın veri tabanındaki bilgilerle karşılaştırılarak kimyasal belirleme yapılabilmektedir. XRD analizi, üstün özelliklerinden dolayı yapılan çoğu çalışmada analiz kısmında kullanılmaktadır [73].

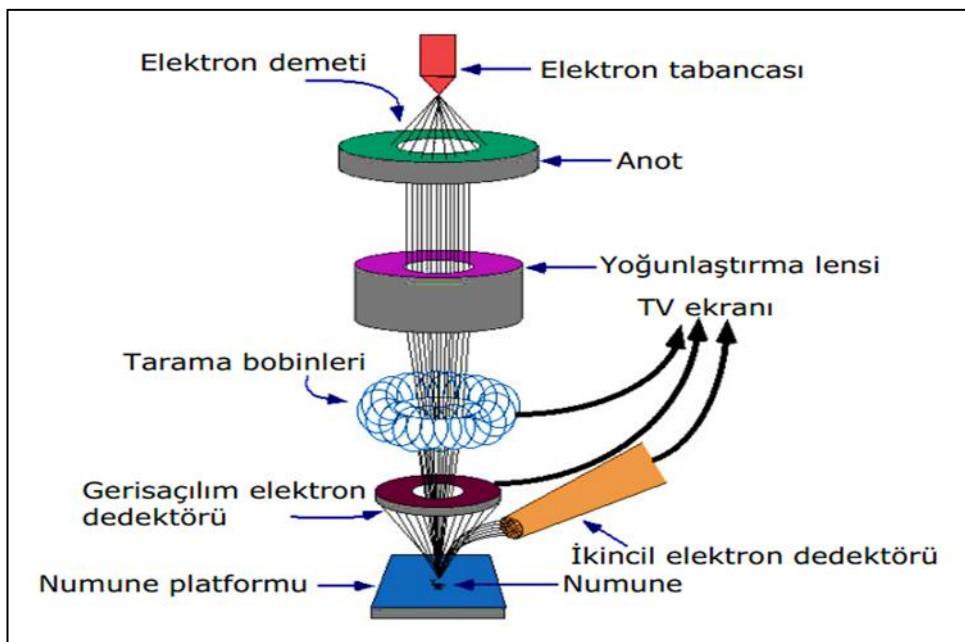
Başlangıç hammaddesinin, süzme atığının ve sentezlenen borasilikat aerojellerin kristal yapısı bu analizle tespit edilmiştir. Dalga boyu  $\lambda=1,54056$  nm sahip olan  $\text{CuK}_\alpha$  ışın demeti kullanılarak, tarama hızı  $1^\circ/\text{dk}$ , tarama genişliği  $2\theta$ ,  $5^\circ$  ile  $50^\circ$  arasında gerçekleştirilen, markası Rigaku D/MAX/2200/PC olan cihazda analiz yapılmıştır. Şekil 4.14.'de XRD analizinde kullanılan cihaz görülmektedir.



Şekil 4.14. XRD analizinde kullanılan cihaz.

#### 4.5.2.SEM (Scanning Electron Microscope) analizi

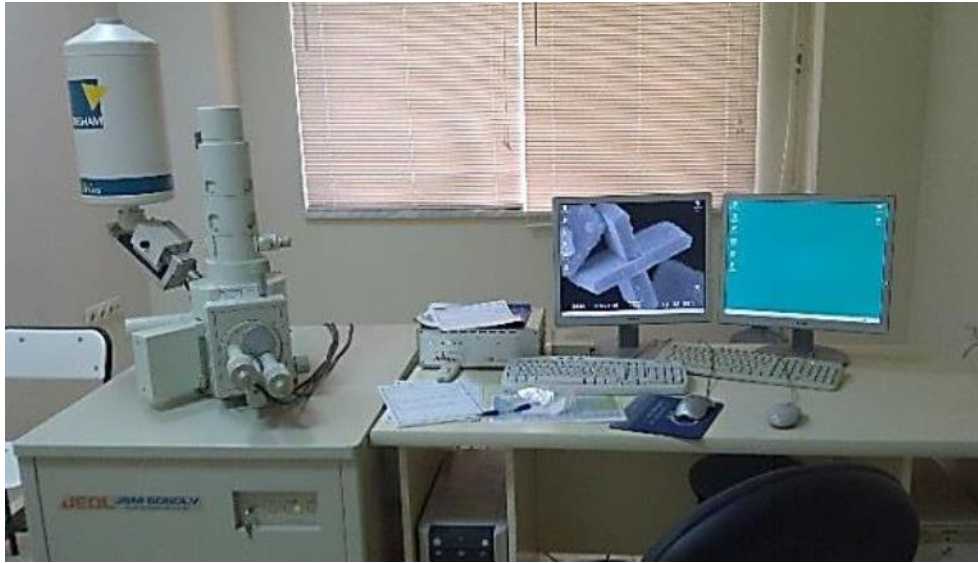
Taramalı elektron mikroskopuyla numune ve görüntü analizi yapılabilmektedir. Bu analiz ile numune üzerinde çok yüksek büyütme ve çözünürlüklerle görüntü elde edilebilmektedir. Cihazın çalışma prensibi; elektron kaynağından demet halinde numune üzerine gönderilen elektronların, numune ile etkileşimleri bir algılayıcı tarafından tespit edilip görüntü oluşturulmasına dayanmaktadır. Şekil 4.15.'te SEM'in çalışma prensibi görülmektedir [74].



Şekil 4.15. SEM' in çalışma prensibi [74].

Uygulanan elektron demetiyle oluşan hacimsel etkileşim, numunenin atom ağırlığına göre boyut ve şekli değişmektedir. Etkileşim sonunda yansıyan ışınlar numunenin yüzey topoğrafyası ve kimyasal içeriği hakkında bilgi vermektedir. SEM analizinin kullanım alanı çok geniştir ve tercih edilmektedir. Ayrıca SEM analizi kapsamında elementel bileşimi de bulunmaktadır [75]. Bu çalışmada başlangıç tozu ve sentezlenen borasilikat aerogellerin mikro yapı ve elementel analizi SEM ile yapılmıştır. Tozların mikroyapısını belirlemek için 50.000X büyütmeleme yapılmıştır. Ayrıca toz numunelerin elementel dağılımı için EDS analizide yapılmıştır. Şekil 4.16.'da çalışmada kullanılan Jeol 6060 LV model SEM cihazı görülmektedir.





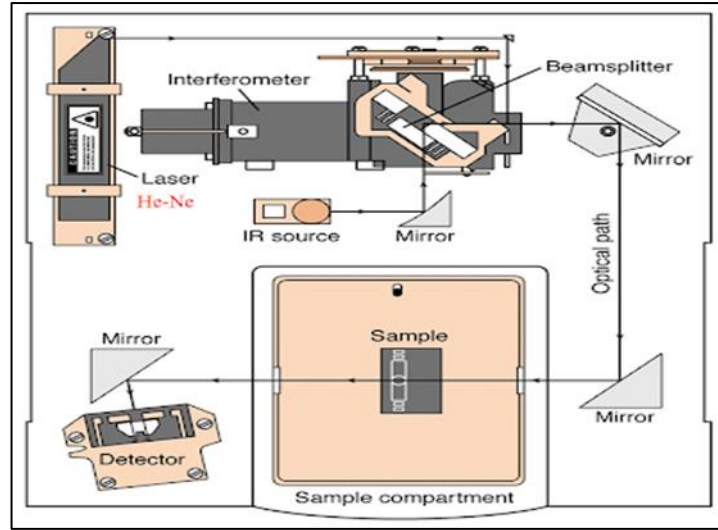
Şekil 4.16. Çalışmada kullanılan Jeol 6060 LV model SEM cihazı.

#### 4.5.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) analizi

Organik ve inorganik bileşiklerin belirlenmesi için Kızılötesi (IR) spektroskopisi kullanılmaktadır. Bu teknikte, malzeme içerisinde bulunan atomlar arası bağların titreşim yapmasıyla meydana gelen frekanslara karşılık gelen absorpsiyon pikleri kendisine özgüdür. Oluşan spektrumlar her madde için özgündür. Bu kaideyi bozan tek şey optik izomerlerdir. 2000  $\text{cm}^{-1}$ 'den sonra gelen kısım organik maddelerin spektrumlarında daha detaylıdır. Bu kısma parmak izi alanı denir ve daha genişletilerek incelenmektedir. Bu sayede malzemede bulunan bağlar hakkında daha detaylı bilgiye ulaşılmaktadır. Analiz sırasında oluşan frekanslar her molekül bağı için farklıdır [76].

Sıvı, çözeltili ve katı maddelerdeki moleküler bağların varlığını, fonksiyonel grupları, bağların bağlanma şeklini ve bağların alifatik veya aromatik olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. FTIR tekniği geniş spektrumlar vermektedir ve bundan dolayı geniş uygulama alanına sahiptir. Kalibrasyon kaydının yapılmasıyla analizin güvenilirliği, doğruluğu ve kalite sürdürülebilirliğini sağlamaktadır. FTIR analizi bir avantajı da düşük sayılardaki numuneler ile analiz yapılabilir [77].

FTIR cihazının çalışma prensibi; bir ışın kaynağından gönderilen ışınlar, ışın ayırıcısından geçtikten sonra sistemde bulunan hareketli ve sabit aynaya gönderilmektedir. Işınlar gönderildikleri aynalardan geri ayırıcıya gelmektedirler ve numunenin bulunduğu yere yönlendirilmektedir. Bu esnada heterokromatik bünmeye sahip ışınlar, monokromatik yani tek dalga boyuna sahip hale getirilmektedir. Işın numuneyle temas ettikten sonra etrafında bulunan algılayıcılar tarafından algılanmaktadır. Algılama işleminden sonra bilgisayarda sinyale haline getirilir ve ölçüm yapılabilecek duruma getirilmektedir [78]. Şekil 4.17.'de FTIR cihazının çalışma prensibi verilmektedir [79].



Şekil 4.17. FTIR cihazının çalışma prensibi [79].

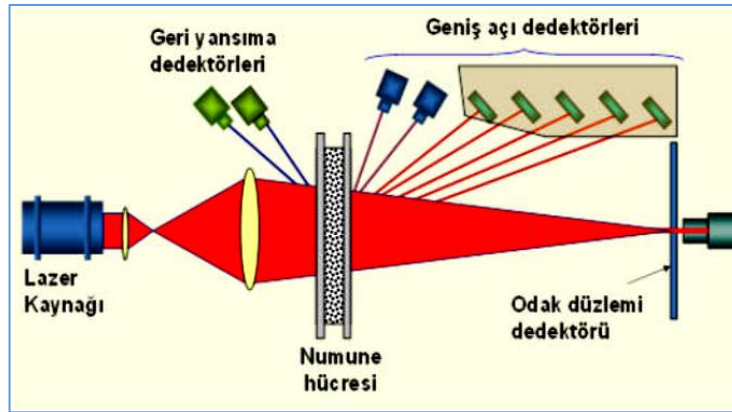
Başlangıç hammaddesinin ve sentezlenen borasilikat aerojelin yapısında hangi bağların bulunduğunu tespit edebilmek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.18.'de FTIR analizi yapılan cihaz görülmektedir.



Şekil 4.18. FTIR analizi yapılan cihaz.

#### 4.5.4. Tane boyut analizi

Çevremizde bulunan çoğu malzeme, çok küçük boyuttaki taneleri bir araya getirilerek ve belirli proseslerden geçirilmesi ile oluşturulmaktadır. Malzemenin çoğu özelliğini tane boyutu değiştirmektedir. Bundan dolayı tane boyutu malzemenin kimyasal özelliğini, dayanımını, saydamlığını, opaklık gibi özelliklerini etkilemektedir. Şekil 4.19.'da örnek parçacık boyut analizinin çalışma prensibi gösterilmiştir [80].



Şekil 4.19. Örnek parçacık boyut analizinin çalışma prensibi [80].

Tane boyutu analizi yapılan cihaz üç bölümden oluşmaktadır: Dijital ekran, toz haznesi ve motor. Tane boyut analizinin prensibi; tane boyutu belirlenecek tozları belirlenmiş miktarlarda alınmakta ve ölçüm cihazına koyulmaktadır. Motor çalışmasıyla hazne içindeki tozlar cihaz içindeki eleklerden geçirilmek üzere

çekilmektedir. Her elek üstünde kalan toz miktarına göre otomatik toz boyut dağılım grafikleri ve tane boyuz analiz sonuçlarını bilgisayar ekranına vermektedir.

Parçacık boyut analizi, başlangıç hammaddesine ve sentezlenen borasilikat aerojellere yapılmıştır. Şekil 4.20.'de tozların boyut analizinde kullanılan MicroTrac S3500 model analiz cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Toz boyut ölçüm cihazı (MicroTrac).

#### 4.5.5.FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) analizi

FESEM tekniği kullanılarak sonsuz denilebilecek alan derinliği ve çok yüksek büyütme yapabildiğinden yüzey topoğrafyası ve numune hakkında bilgi doğru bilgi vermektedir. Negatif yüke sahip elektronlar ile çalışmaktadır. Alan emisyon kaynağından salınan bu elektronlar, manyetik alan ile hızlandırılmaktadır ve numune yüzeyini z yaparak taramaktadır. SEM analizine göre avantajı daha yüksek büyütme yapabilmek, EDS ile kullanımda daha ayrıntılı alanları tarayabilmek, ölçüm için iletken kaplamaya gerek olmaması ve daha iyi çözünürlüğe sahip olmasıdır. FESEM'in kullanım alanları, malzemelerdeki kaplama genişliğinin tespiti, bünyenin bütünlüğünün ölçümü, nano boyutlardaki malzemelerin analizi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [81].

Sentezlenen borasilikat aerogellerin taneleri nano boyutta olduğu için FESEM analizi yapılarak jellerin mikroyapısı ve elementel olarak incelenmesi yapılmıştır. Şekil 4.21.'de FESEM analizi yapılan FEI Quanta FEG 450 model cihaz gösterilmektedir.



Şekil 4.21. FESEM analizi yapılan FEI Quanta FEG 450 model cihaz.

#### 4.5.6. Termal iletkenlik ölçümü

Üretilen malzemelerin kullanım alanlarında en yüksek performansı gösterebilmesi için malzemelerin sahip olduğu ısıl özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Malzemelerin sahip olduğu termofiziksel özelliklerinden biri olan ve ısı taşınımıyla açıklanan ısıl iletkenlik, bu özellikler arasında en önemli olanlardan biridir. Termal iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak malzemelerin ısıl iletkenlik sabitini W/m.K değerlerinde bulunmaktadır. Ölçüm yapılması istenen malzemenin yüzeyine problemlerin temas ettirilmesi ile verilen enerjiye bağlı olarak malzemedeki sıcaklık değişiminin ölçülmesiyle termal iletkenlik katsayısı tespit edilebilmektedir. Çoğunlukla termal iletkenlik cihazı yalıtkanlık özelliği iyi olan malzemelerin termal iletkenlik değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ölçümün doğru olabilmesi için yeterli

miktarda veya kalınlıkta numunenin olması, uygun enerjinin verilmesi ve hassas olunması gerekmektedir [82]. Şekil 4.22.'de Termal iletkenlik cihazı ile örnek ölçüm gösterilmektedir.



Şekil 4.22. C-THERM / TCi Thermal Conductivity markalı cihaz ile örnek ölçüm.

#### 4.5.7. Tozların yoğunluğunun belirlenmesi

Tozların yoğunluğu, yapılan çalışma açısından önem arz etmektedir. Üretilen aerojel tozlarının en önemli özelliklerinden birisi yoğunluğu düşük olmasıdır. Bu sebepten dolayı üretilen aerojel tozlarının verimliliği ve uygunluğu açısından  $d = \frac{m}{v}$  formülünden yararlanılarak yoğunluk ölçümü yapılmaktadır. Tozların görünür yoğunluğu ölçülmesi için hacmi belli olan bir kaba, yoğunluğu belirlenecek toz dökülmektedir. Ölçüm kabının tartılmasıyla tozun yoğunluğu tespit edilmektedir.

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME**

### **5.1. Giriş**

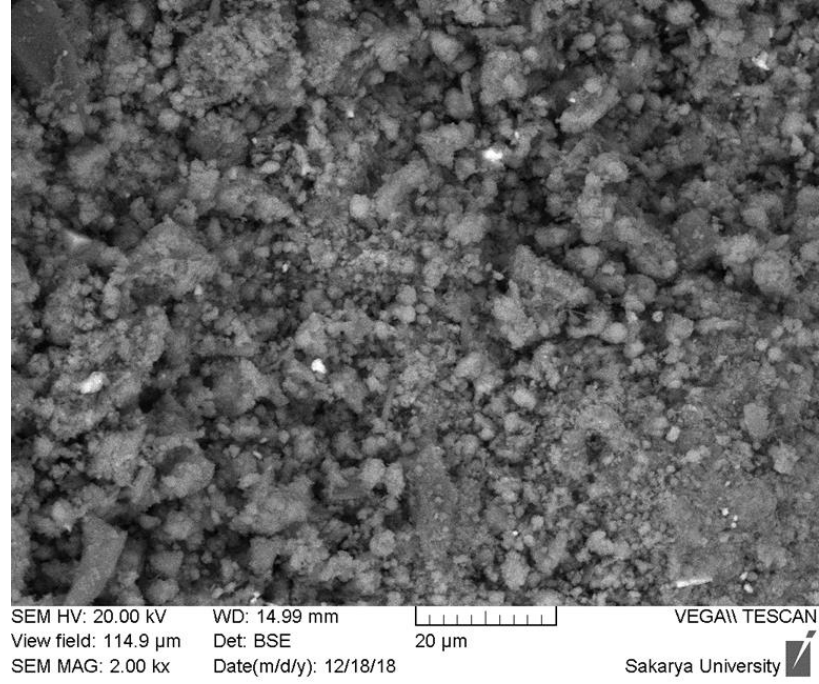
Yapılan bu çalışmada, başlangıç malzemesi olarak boraks şlamı kullanılmıştır ve tercih edilen sol-jel tekniği ile borasilikat arojel tozları sentezlenmiştir. Üretimde hammadde olarak kullanılan boraks şlamının ve sentezlenen arojel tozlarının kimyasal bağ yapılarını belirlemek için FTIR analizi, yapılarında bulunan bileşik ve fazların belirlenmesi için XRD analizi, yüzey morfolojisini ve mikroyapısını incelemek için SEM-FESEM, tane boyutunun belirlenmesi için parçacık boyut analizi yapılmıştır.

#### **5.1.1. Başlangıç hammaddesine yapılan analizler**

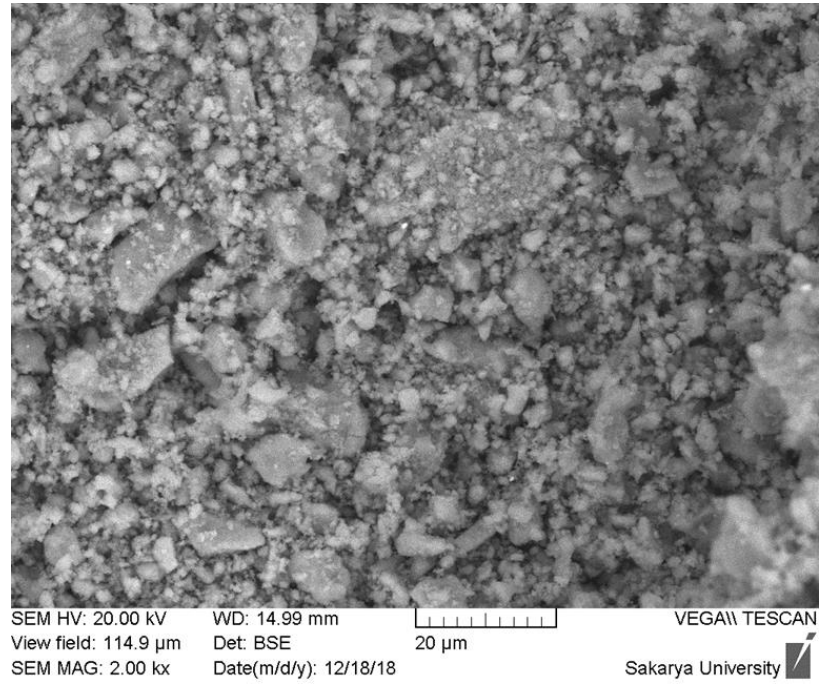
##### **5.1.1.1. SEM analizi**

Başlangıç hammaddesi olan boraks şlamına SEM analizi yapılarak mikroyapıları ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Boraks şlamına farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi uygulanmasıyla, başlangıç tozunun aktive edilmesiyle çözelti hızında ve verimindeki değişiklikler incelenmiştir. Borasilikat arojel sentezi için kullanılan farklı sürelerde aktive edilmiş boraks şlamının 2.000X büyütmedeki SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.1.'de verilmektedir. Sentezde başlangıç hammaddesi olarak kullanılan boraks şlamını farklı sürelerde aktive edilmesiyle elde edilen tozların, mikroyapıları farklılık göstermektedir. Hiç aktive olmamış boraks şlamı tozunun iri tanelerden ve geniş toz boyut aralığına sahip olduğu, 1s aktive olan tozun tane boyutunun aktive olmamışa göre küçük ve kısmi olarak tozların aglomerasyona uğradığı, 2s aktive edilen tozun tane boyutunun 0s ve 1s göre daha küçük ama tane boyutunun düşmesiyle tozların daha çok aglomerasyona uğradığı görülmüştür.





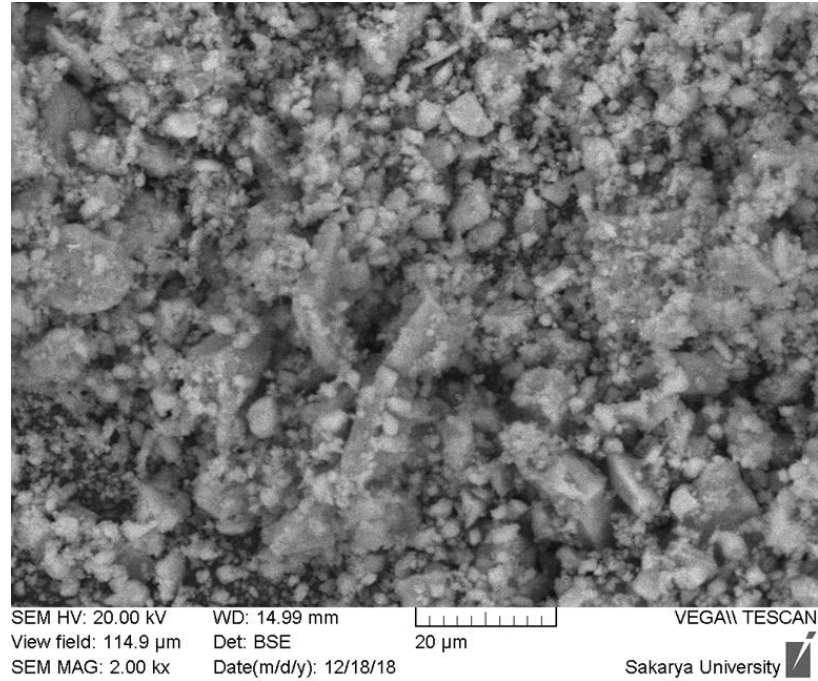
(a)



(b)

Şekil 5.1. Boraks şlamını (a) Başlangıç (Aktive olmamış), (b) 1s, (c) 2s mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların SEM mikroyapı görüntüleri.





(c)

Şekil 5.1. (Devamı).

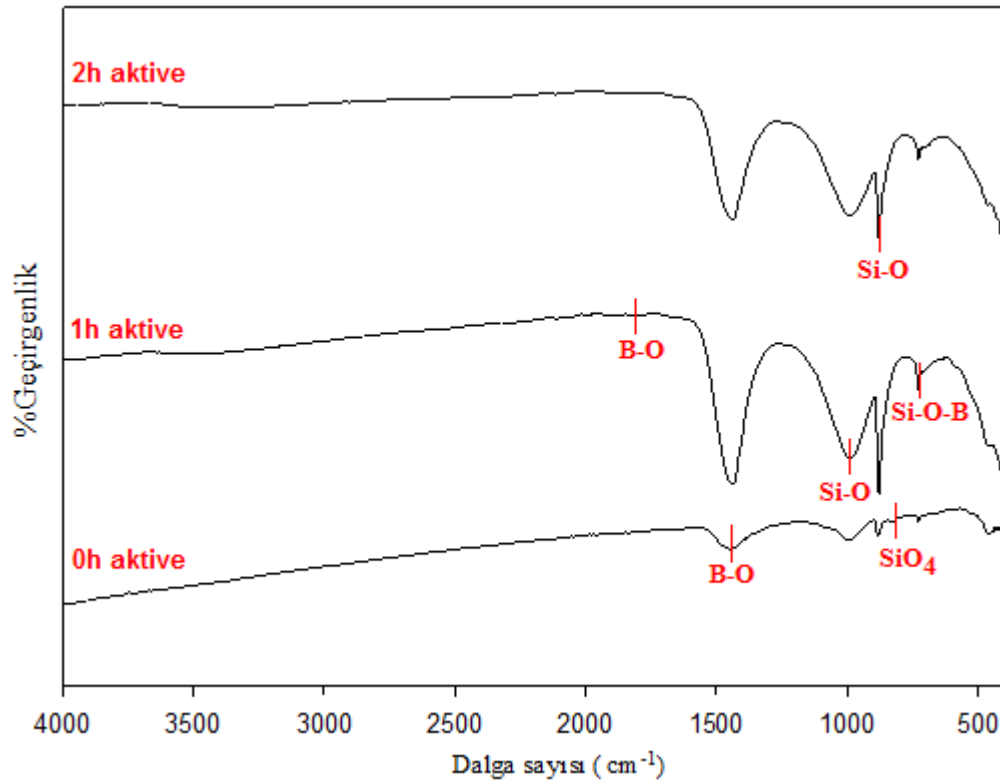
Mekanik aktivasyon süresi arttıkça toz şeklinde de değişimler olmuştur. Mekanik aktivasyonla tozların şekli köşeli ve kaba halden, daha küresel ve ince tozlara dönüşmüştür. Tane boyutu ortalama 40-60 mikrondan aktivasyonla 1-2 mikrona kadar düşürülmüştür.

Sasikumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ilmenit cevheri mekanik aktivasyona tabii tutulmuştur ve tane boyut incelemesi yapılmıştır. Tane boyutunun mekanik aktivasyon süresi arttıkça düştüğünü gözlenmişlerdir. Fakat mekanik aktivasyon süresinin 90. dk'da aglomerasyona uğradığını tespit etmişlerdir [83].

#### 5.1.1.2. FTIR analizi

Başlangıç hammaddesi olarak kullanılan boraks şlamının farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi uygulanmasıyla elde edilen tozların, içerisindeki bağları ve fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır ve bu analizi yapmak için bağların titreşimi ölçülmüştür. Analiz 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu arasında

gerçekleşmiştir ve parmak izi olarak adlandırılan bölge dikkate alınmıştır. Analiz, farklı basınç miktarlarının uygulanmasıyla ve ek olarak Spektroskopik potasyum bromür (KBr) kullanımıyla numune yüzeyinde saydam bir tabaka oluşturulmuştur ve titreşim dalgaları elde edilmiştir. Şekil 5.2.'de 0s, 1s ve 2s aktive edilen boraks şlamına yapılan FTIR analizi görülmektedir.



Şekil 5.2. 0s,1s ve 2s aktive edilen boraks şlamına yapılan FTIR analizi.

Mekanik aktivasyon işlemi ile toz yapısındaki bağ değişimini gözlemek için 0s, 1s ve 2s aktive edilen tozlara FTIR analizi yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan FTIR analizine bakıldığında, genel olarak yapıdaki bağlarını mekanik aktivasyon işlemi uygulanmasıyla beraber değişiklik gözükmemektedir. Bu bağlar; 1447,99  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerindeki kuvvetli B-O piki, 995,70 ve 881,85  $\text{cm}^{-1}$ 'de esnek Si-O bağları ve 730,4  $\text{cm}^{-1}$ 'de Si-O-B bağı tespit edilmiştir. Bir taraftan da FTIR analizinde yapıda mekanik aktivasyon işlemi yapılmasıyla birkaç değişiklik olduğu belirlenmiştir. Farklı bağlar; 1s aktive edilen tozda 1811,7  $\text{cm}^{-1}$ 'de B-O piki ve 0h aktive edilen tozda 824,08  $\text{cm}^{-1}$ 'de SiO<sub>4</sub> tetrahedrası varlığı tespit edilmiştir. Analizde farklı olarak tespit edilen bağlardan biri olan SiO<sub>4</sub> tetrahedrası, mekanik aktivasyon işlemiyle

parçalandığı öngörülmektedir ve diğer bulunan farklı pik ise 1s aktive işleminden sonra B-O bağının oluştuğu gözlenmiştir. FTIR analizinde elde edilen piklerin şiddetleri arttıkça bağ kuvveti de artmaktadır.

Kaşgöz ve arkadaşları boron-tri-n-butonoksit (BTB), silisik asit ve 1-butanol kullanarak alkoksilasyon işlemiyle borasilikat jel ve fiberler üretmişlerdir. Farklı bileşim oranlarına sahip borasilikat jellerine yapılan FTIR analizi sonucunda, Si-O-B ve B-O bağlarının bor içeriği ile beraber artış gösterdiği görülmüştür. Yapılan çalışmada,  $645\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O-B absorpsiyon bandı tespit edilmiştir. Jellere yapılan ısıl işlem sonrası bağ yoğunluğu ve dalga sayısı artmaktadır. Bir başka Si-OH ve Si-O-B adsorpsiyon bandı  $935\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir ve gerilmeye bağlı olarak bant yoğunluğu artmıştır. B-O bulunmasından dolayı dalga sayısı  $1450\text{ cm}^{-1}$  düşük dalga sayılarına düşmüştür. Bağların yoğunluğu bor içeriğiyle beraber arttığı gözlenmiştir [84].

Literatür taraması sonucunda yapılan çalışmalarda elde edilen spektrumlar ile mevcut çalışmamızda elde ettiğimiz spektrumlar birbiri ile eşleşmektedir. Bu çalışmalardan elde edilen veriler ile kendi verilerimizi karşılaştırdığımızda mevcut çalışmanın amacına ulaştığı ve yüksek verimlilikte gerçekleştiği tespit edilmiştir.

### 5.1.1.3. Tane boyut analizi

Çalışmada başlangıç hammaddesi olarak kullanılan boraks şlamının, mekanik aktivasyon işlemiyle tane boyutunda meydana gelen değişimi gözden geçirmek için tane boyut analizi yapılmıştır. Fakat tane boyut analizi kapsamında, sol-jel tekniği ile sentezlenen nano boyuttaki aerojellerin ölçümü yapılamamaktadır. Ancak sentezlenen aerjel tozlarına uygulanan FESEM mikroyapı analizi ile tane boyutu tespit edilebilmektedir.

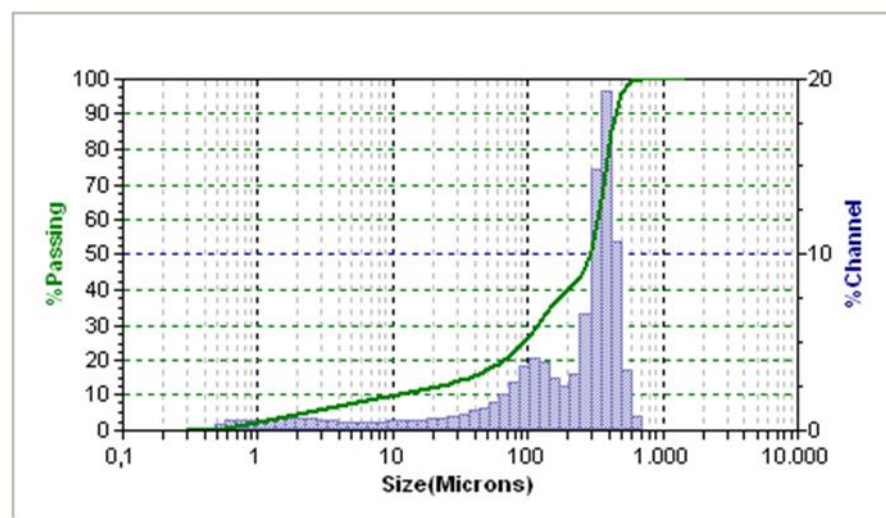
Bu çalışmada tane boyutunun önemi; reaksiyon hızına etki eden faktörlerden birisi olduğu içindir. Tane boyutunun düşmesiyle yüzey alanında artış meydana gelmektedir. Yüzey alanının artmasıyla reaksiyona giren madde ile çözücünün temas

etme oranı artmaktadır ve reaksiyonun hızının artmasına sebep olmaktadır. Bu çalışmada mekanik aktivasyon işleminin yapılmasının amacı, yapının kristal yapısını bozarak ve tane boyutunu düşürülmesiyle atık içerisinde elde edilmek istenen maddeyi çözeltilmeye yüksek miktarlarda almaktır. Genel olarak kristal yapı hakkında yorum yapılacaktır. Tablo 5.1.'de boraks şlamının mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların tane boyut analizi verilmektedir.

Tablo 5.1. Mekanik aktivasyon yapılan tozların tane boyut analizi.

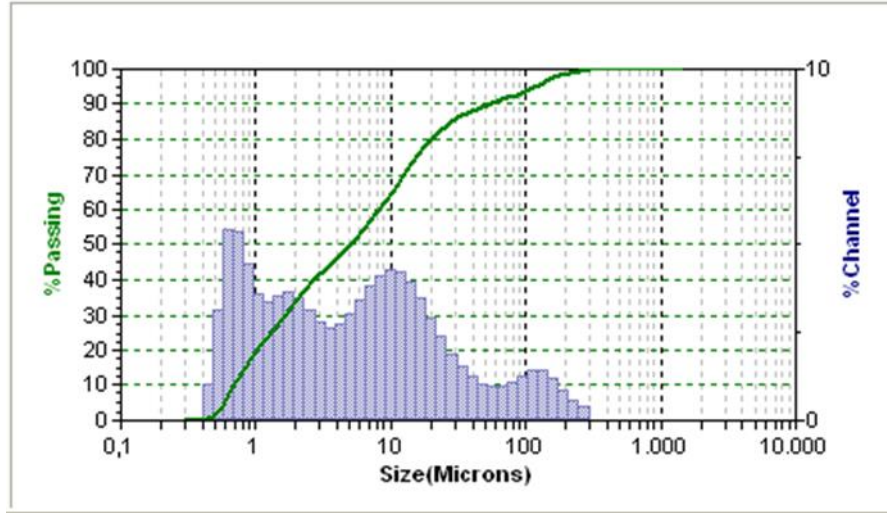
Tane Boyut Aralığı( $\mu\text{m}$ )	d10	d50	d90
0 s aktive	10,47	291,6	446,6
1 s aktive	0,696	5,07	54,12
2 s aktive	0,696	3,84	37,62

Tane boyut analizi sonucunda, mekanik aktivasyon işlemi ile tane boyutunun düştüğü gözlenmektedir. Aktive olmamış tozun %90'nı 446,6  $\mu\text{m}$  iken, 1s aktivasyon işleminin sonunda tozun %90'nı 54,12  $\mu\text{m}$  ve 2s aktivasyon sonucunda ise 37,62  $\mu\text{m}$ 'ye düşmüştür. Aktivasyon işlemi yapılmış tozların boyut aralıkları da incelenmiştir. Şekil 5.3.'te boraks şlamının (a) 0s aktivasyon, (b) 1s aktivasyon ve (c) 2s aktivasyon işlemi yapılmış tozların tane boyut dağılım grafikleri verilmektedir.

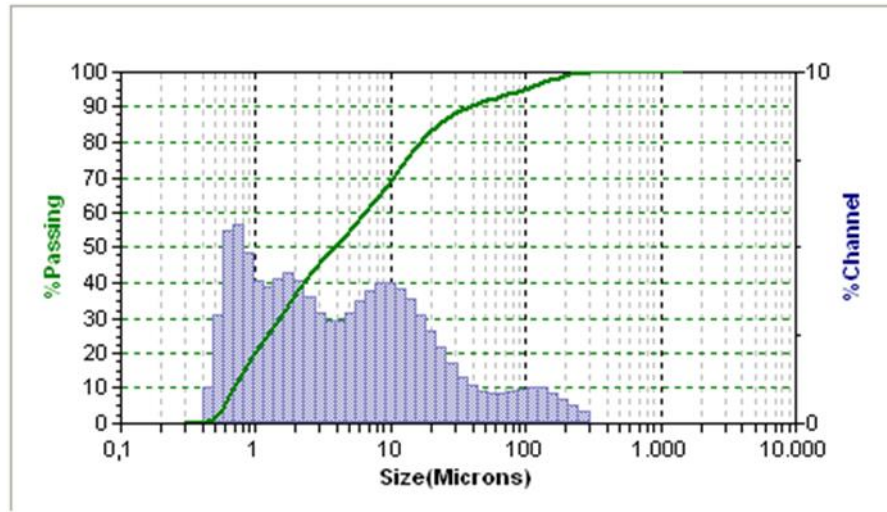


(a)

Şekil 5.3. Boraks şlamının (a) 0s aktivasyon, (b) 1s aktivasyon ve (c) 2s aktivasyon işlemi yapılmış tozların tane boyut dağılım grafikleri.



(b)



(c)

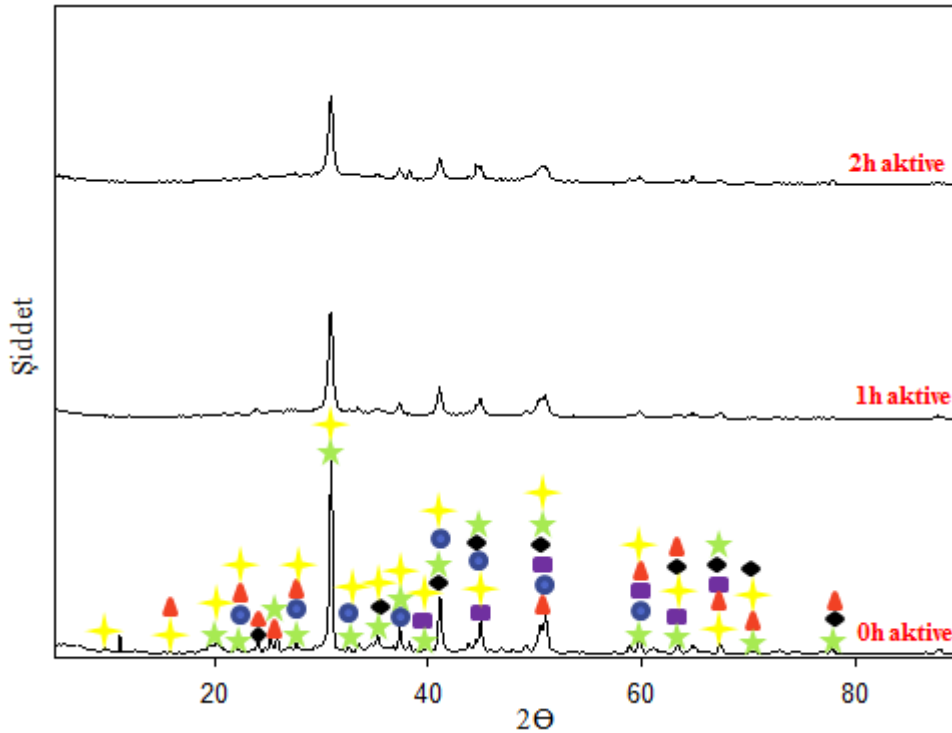
Şekil 5.3. (Devamı).

Boraks şlamına, hiç mekanik aktivasyon işlemi yapılmamasıyla elde edilen tozun tane boyut aralığı yaklaşık 1-1000  $\mu\text{m}$  arasındadır. Ayrıca tane boyut dağılım grafiği sağa yatık durumdadır ve 100-1000  $\mu\text{m}$  arasında daha fazla tane olduğu gözükmektedir. 1s aktivasyonun sonucunda elde edilen tozun tane boyut aralığı yaklaşık 0,6-120  $\mu\text{m}$  arasındadır. Dağılım hemen hemen her tarafa aynı yoğunluktadır. 2s aktivasyon sonucu elde edilen tozun tane boyut aralığı yaklaşık 0,5-120  $\mu\text{m}$  arasındadır. Dağılım grafiği sola yatık halde gözükmektedir. Bu da tozdaki tane boyutunun çoğunluğunun 10  $\mu\text{m}$ 'dan düşük olduğunu göstermektedir. Yapılan analiz sonucu elde edilen sonuçlara bakılarak mekanik aktivasyon işlemi

çalışmanın verimli olması açısından olumlu katkı sağlamıştır ve tane boyutu düşürülmüştür.

#### 5.1.1.4. XRD (Faz) analizi

X-ışını kırınımı tekniği, malzeme içerisinde bulunan kristal yapıya bağlı olarak değişen atom düzlemlerine, gönderilen X-ışınının kırılması ile elde edilen karakteristik ışınımların algılanmasıdır. Başlangıç hammaddesi kullanılan boraks şlamına 0s, 1s ve 2s aktivasyon işlemleri uygulanmasıyla elde edilen tozların yapılarında meydana gelen kristal yapı değişikliklerin tespit edilmesi amacıyla faz analizi yapılmıştır. XRD analizi yapılırken cihazda, dalga boyu  $\lambda=1,54056$  nm olan  $\text{CuK}_\alpha$  kullanılmıştır. Tarama hızı  $1^\circ/\text{dk}$  ve tarama açısı  $2\theta$ , 5 ile  $90^\circ$  arasında belirlenmiştir. Şekil 5.4.'te 0, 1 ve 2s aktive olan boraks şlamı tozlarının XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 5.4. 0s, 1s ve 2s aktive olan boraks şlamı tozlarının XRD grafiği [Danburite (★), Suanite (★), Natrium strontium borate (●), Strontium tetraborate (▲), Vimsite (◆),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (■)].

Hammadde olarak kullanılan boraks şlamı, bir bor atığı olduğu için XRD analizinde de görüldüğü gibi yapısında birçok faz bulunmaktadır. XRD grafiğine bakıldığında, boraks şlamına uygulanan 1s ve 2s mekanik aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen

tozların içerdiği fazlar aynı olduğu görülmüştür. Grafikte pik şiddetleri mekanik aktivasyon süresi arttıkça azalmaya başlamıştır. Pik şiddetlerin azalması, hammaddeye uygulanan mekanik aktivasyon süresi arttıkça kristal yapının bozulmasında arttığı gözlenmektedir. Boraks şlamı atığının çalışma başlamadan önce, kimyasal analiz verileri mevcuttur ve XRD analizi sonucu elde edilen verilerle karşılaştırıldığında da birbirini doğruladığı tespit edilmiştir.

#### 5.1.1.5. Tozların görünür yoğunluklarının hesaplanması

Görünür yoğunluk; gerçek kütle, tozun kapladığı hacime oranıdır. Görünür yoğunluk tozların serbest düşmesinden dolayı boşluklar bulundurmaktadır ve bundan dolayı görünür yoğunluk, kütle yoğunluğundan yüksektir. Görünür yoğunluğa; tozun şekli, boyutu ve porozitenin artması etkilemektedir. Başlangıç hammadde olarak kullanılan boraks şlamının ve mekanik aktivasyon (1s ve 2s) işlemiyle yoğunluktaki değişimi incelenmiştir. Tablo 5.2.'de 0s, 1s ve 2s mekanik aktivasyon işlemi yapılan boraks şlamı tozlarının görünür yoğunlukları verilmektedir.

Tablo 5.2. 0s, 1s ve 2s mekanik aktivasyon işlemi yapılan boraks şlamı tozlarının görünür yoğunlukları.

Hammadde ( Boraks Şlamı)	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
0s aktive	1,077
1s aktive	0,4680
2s aktive	0,5451

Mekanik aktivasyon arttıkça tane boyutu küçülmektedir ve küçülen tane boyutu ile porozite oranı artmaktadır. Tozun daha çok porozite içermesiyle yoğunluk, aktivasyon süresi arttıkça azalmaktadır. 2s mekanik aktivasyon işleminde arttığı görülmektedir. Bunun sebebi aglomerasyona olabilir.

#### 5.1.1.6. Termal iletkenlik katsayısı ölçüm analizi

Sentezlenmek istenen borasilikat esaslı arojeller için termal iletkenlik katsayısı çok önemlidir. Borasilikat esaslı arojellerin termal olarak yalıtkanlıkları çok iyidir ve bu çalışma ile atıktan katma değeri yüksek yalıtım malzemesi elde edilmeye çalışılmaktadır. Başlangıç hammadde olarak kullanılan boraks şlamı, bor atığı

olduğu için içerisinde çok sayıda farklı bileşikler bulunmaktadır. Boraks şlamına uygulanan 2s mekanik aktivasyon sonucu elde edilen tozun verimi düşük olduğundan ölçüm yapılmamıştır. Başlangıç hammaddesine uygulanan farklı sürelerdeki mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların termal iletkenlik katsayıları Tablo 5.3.'de verilmektedir.

Tablo 5.3. Boraks şlamına uygulanan farklı sürelerdeki mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların termal iletkenlik katsayıları.

Hammadde ( Boraks Şlamı)	Termal İletkenlik Katsayısı (W/mK)
0s aktive	0,2476
1s aktive	0,08018

Mekanik aktivasyon süresi arttıkça termal iletkenlik katsayısı düşmüştür. Mekanik aktivasyon ile hammaddenin yapısını bozulma başladığı için termal iletkenlik katsayısı düşmüştür. Yapı içerisinde içi hava dolu gözenek miktarının artması, ısı iletimini zorlaştırmaktadır ve bu nedenle termal iletkenlik katsayısı düşmüştür.

### 5.1.2. Sentezlenen borasilikat esaslı aerojellere yapılan analizler

Farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi yapılarak elde edilen aktive boraks şlamı tozlarından, borasilikat esaslı aerojeller sentezlenmiştir. Aerojellerin sentez aşamalarında biri olan kurutma aşamasında 2 farklı kurutma tekniği kullanılarak aerojeller kurutulmuştur. Bu kurutma teknikleri: Atmosferik şartlarda kurutma ve Dondurucu kurutucuda kurutma. Her iki kurutma tekniği kullanılarak elde edilen aerjel tozlarının yapılan analizlerde birbirinden farklı olan özellikleri ortaya konulmuştur.

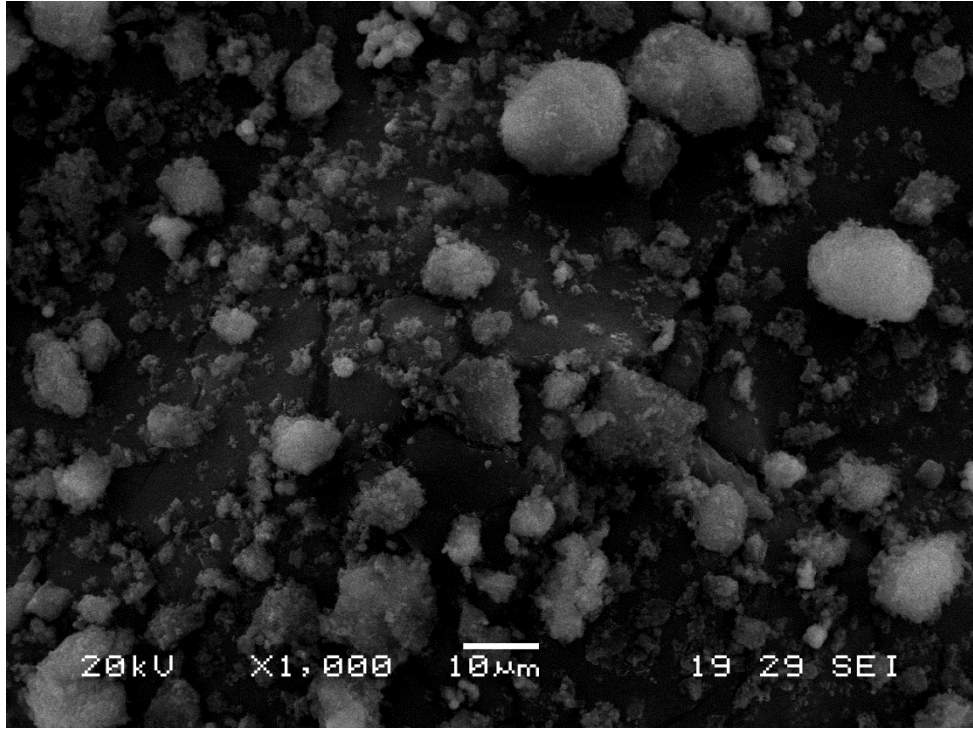
#### 5.1.2.1. SEM ve FESEM (Mikroyapı) analizi

Boraks şlamına 0s, 1s ve 2s süreyle yapılan mekanik aktivasyon işlemiyle elde edilen tozlardan sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin, SEM-EDS ve FESEM-EDS analizleri yapılarak mikroyapıları incelenmiştir. Analizlerde, sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin tane boyutunun nano boyutlarda olduğu ve gözenekliliğin arttığı tespit edilmiştir. Borasilikat esaslı aerojellerin tane boyutunun çok düşük olmasından



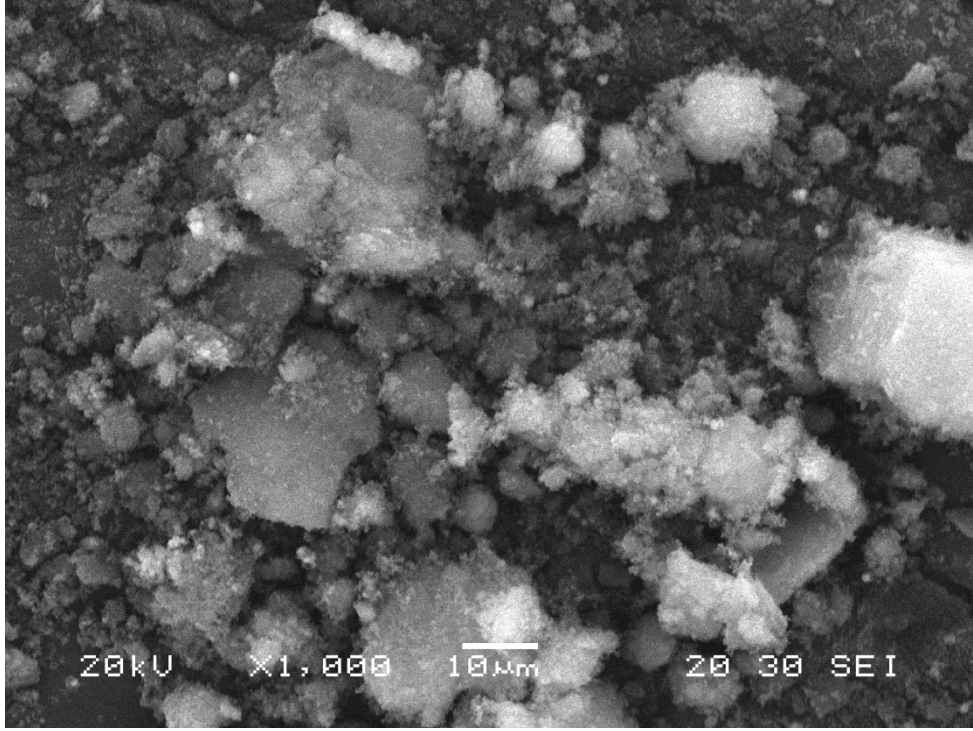
dolayı doğru ve net bir görüntü elde edilebilmesi için yüksek büyütmeleme çıkabilme özelliğine sahip FESEM cihazı kullanılmıştır.

Farklı mekanik aktivasyon süreleri uygulanarak sentezlenen ve atmosferik şartlarda kurutma işlemi yapılan borasilikat esaslı aerogellerin SEM görüntüleri Şekil 5.5.'te görülmektedir.

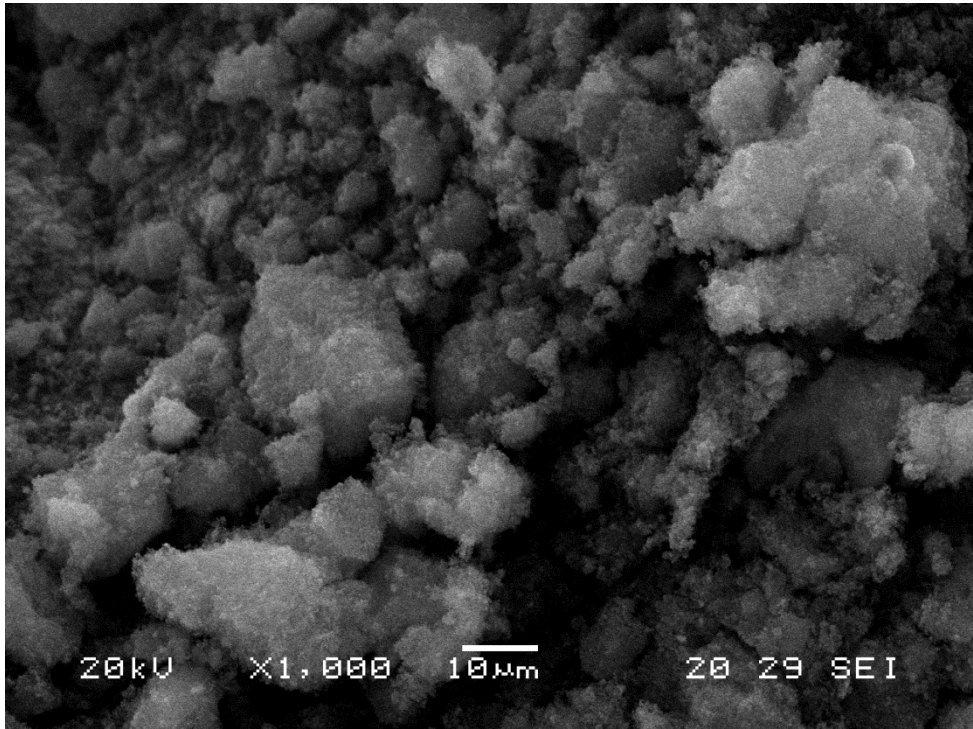


(a)

Şekil 5.5. (a) 0s, (b) 1s ve (c) 2s aktive edilmiş tozdan atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerogellerin SEM mikroyapı görüntüsü.



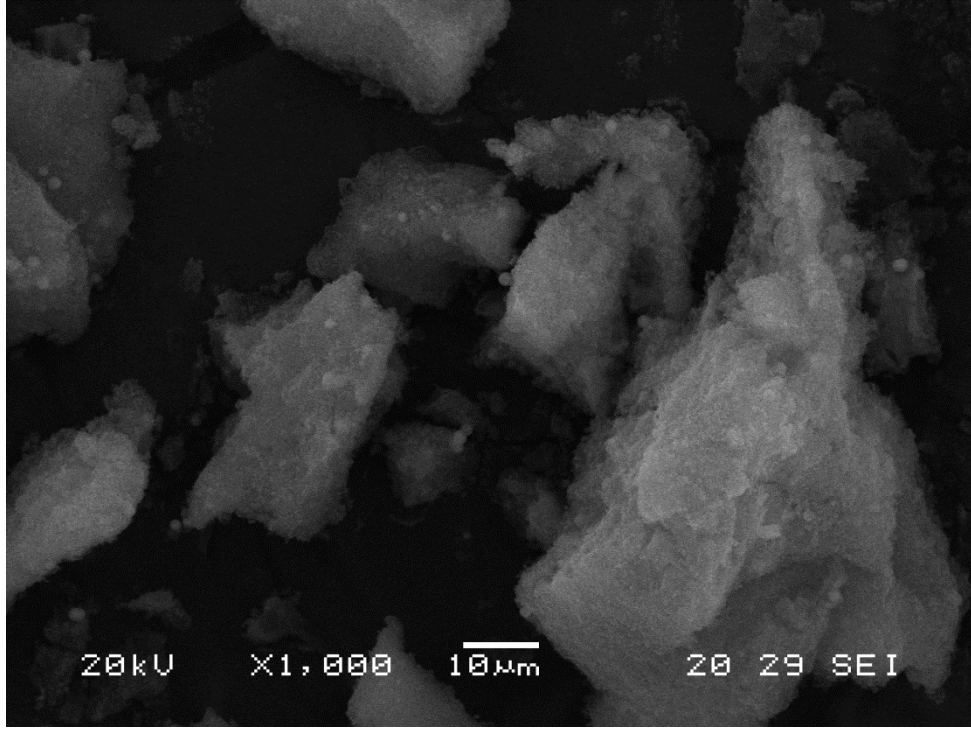
(b)



(c)

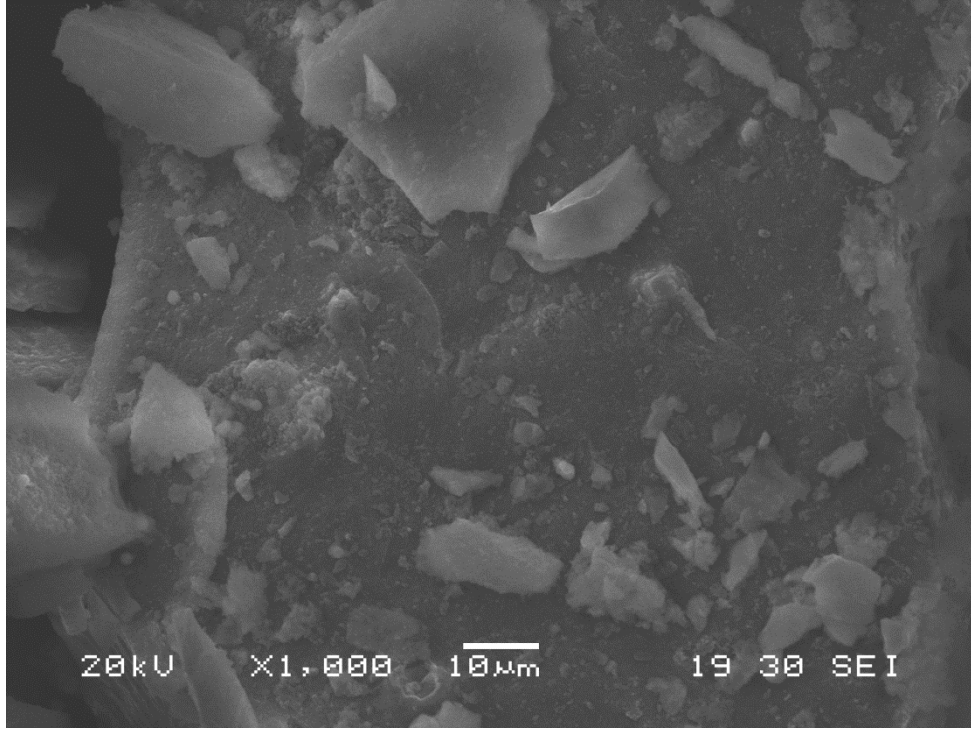
Şekil 5.5. (Devamı).

Atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerojellerden alınan verim ile dondurucu kurutucuda yapılan kurutma işlemi ile sentezlenen aerojellerden alınan verim arasında farklılıklar meydana gelmiştir. Dondurucu kurutucuda yapılan kurutma işlemi, 0s ve 1s mekanik aktivasyona uğramış tozların aerogel sentezinde yapılmıştır. Dondurucu kurutucuda, 2s aktive olan boraks şlamı tozundan borasilikat esaslı aerogel sentezinden elde edilen tozların verimi çok düşük olduğundan kurutma işlemi yapılmamıştır. Şekil 5.6.'da 0s ve 1s aktive edilmiş tozdan dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin SEM mikroyapısı görülmektedir.



(a)

Şekil 5.6. (a) 0s ve (b) 1s aktive edilmiş tozdan dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin SEM mikroyapı görüntüsü.



(b)

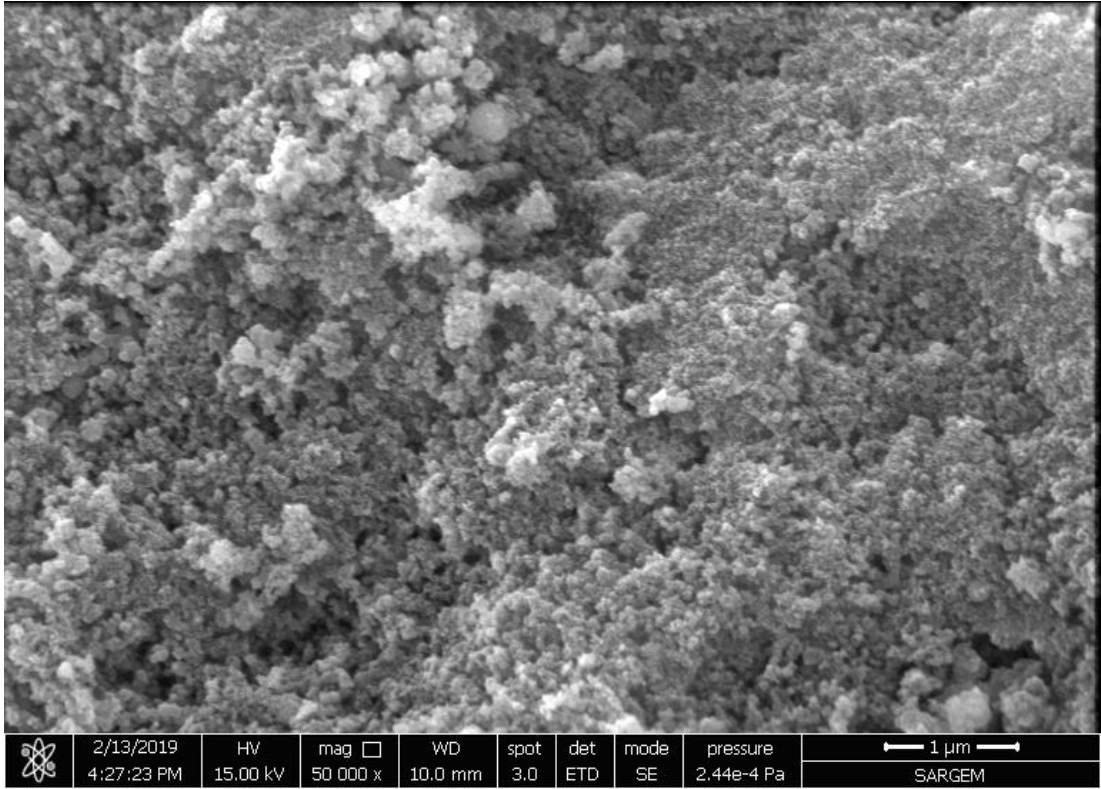
Şekil 5.6. (Devamı).

Farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin SEM mikroyapı görüntülerine bakıldığında, 0s aktive olmuş tozdan sentezlenen aerogel yapısının küremsi, 1s aktive olanın küremsi ve keskin köşeli, 2s aktive olanın ise aglomerasyon olduğundan dolayı küremsi yapısının bozulduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon süresi arttıkça sentezlenen aerogel tozlarının toz boyut aralığı daralmıştır ve gözeneklilik miktarı artmıştır.

Kurutma yöntemi olarak dondurucu kurutucu kullanılmasıyla sentezlenen aerojellerin SEM mikroyapıları bakıldığında, 0s aktive olmuş tozdan sentezlenen aerogel yapısının keskin köşeli, 1s aktive olmuş tozdan sentezlenen aerogelin ise dikdörtgen şeklinde tanelere sahip olduğu görülmektedir. Dondurucu kurutucuda mekanik aktivasyon süresi arttıkça tane boyut aralığı artmıştır ama tane boyutu küçülmüştür. Tane boyut aralığının artmasına sebep, tane boyutunun küçülmesiyle tozun aglomerasyona uğramasından dolayı olabilir.

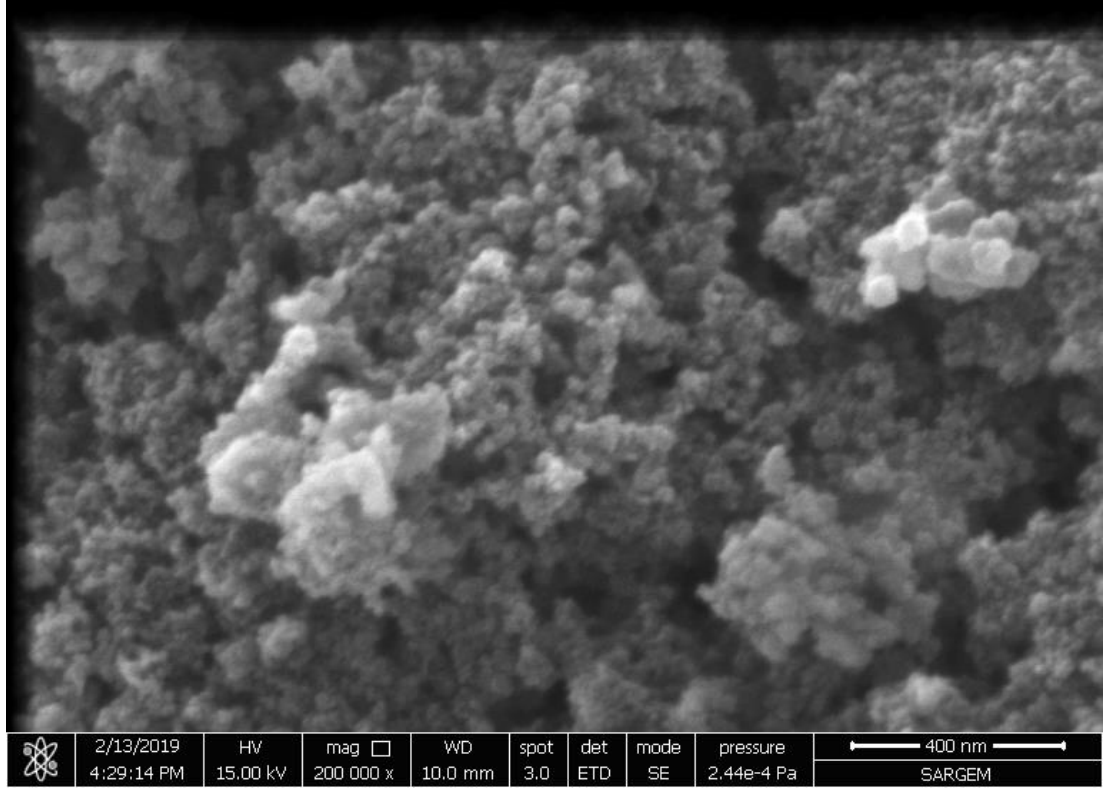
Atmosferik şartlarda kurutulan aerojeller ile dondurucu kurutucuda kurutulan aerojeller arasındaki fark; tane boyut aralığı dondurucu kurutucu kullanılmasıyla artmıştır. Fakat tane boyutu, dondurucu kurutucu kullanılmasıyla elde edilen aerojellerde atmosferik şartlarda kurutulan aerojellere göre daha düşüktür.

Sentezlenen aerojellerin tane boyutu nano seviyede olduğundan daha net ve anlaşılır görüntü elde etmek için FESEM-EDS cihazı kullanılarak mikroyapı analizi yapılmıştır. Şekil 5.7.'de 0s aktive edilen boraks şlamından sentezlenen aerojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri ve Şekil 5.8.'de de EDS sonuçları verilmektedir.



(a)

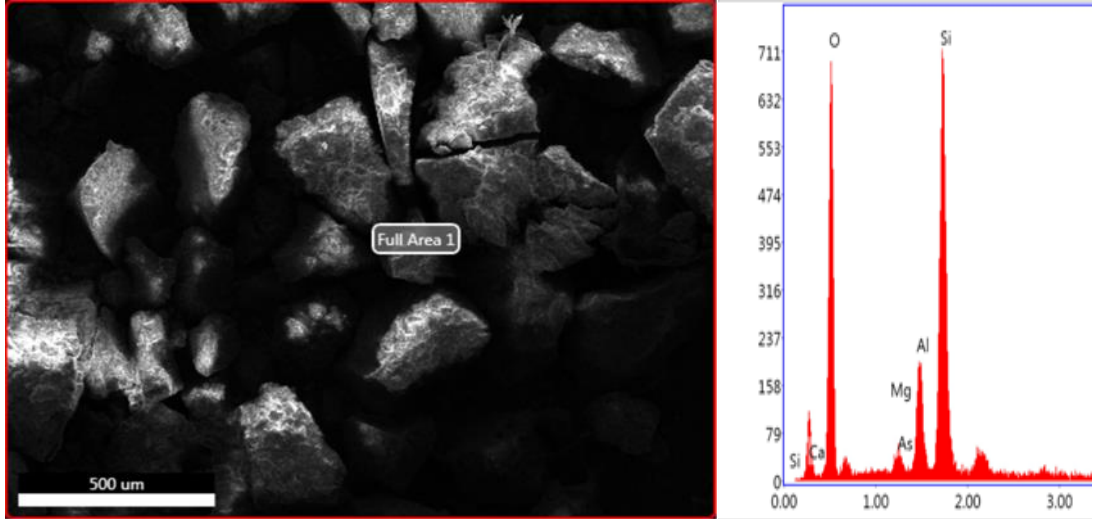
Şekil 5.7. 0s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerojelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri.



(b)

Şekil 5.7. (Devamı).

Os aktive edilen boraks şlamından sentezlenen aerogelin farklı büyütmelelerdeki FESEM mikroyapı görüntülerine bakıldığında, tane boyutunun nano boyutta olduğu görülmektedir. FESEM görüntüsünden tane boyutunun ortalama 20-60 nm olduğu tespit edilmiştir. FESEM analizi yapılmış aerogel tozuna 200.000X büyütmede EDS analizi yapılmasıyla, borasilikat esaslı aerogel tozunun yapısında O ve Si elementleri yoğunlukta olduğu görülmektedir. Aerogel tozunu üretim esnasında kullanılan NaOH ve HCl gibi kimyasal maddelerin EDS analizde çıkmamasının sebebi, distile sıcak su ile yıkama işleminin başarı ile yapılmasından dolayıdır.

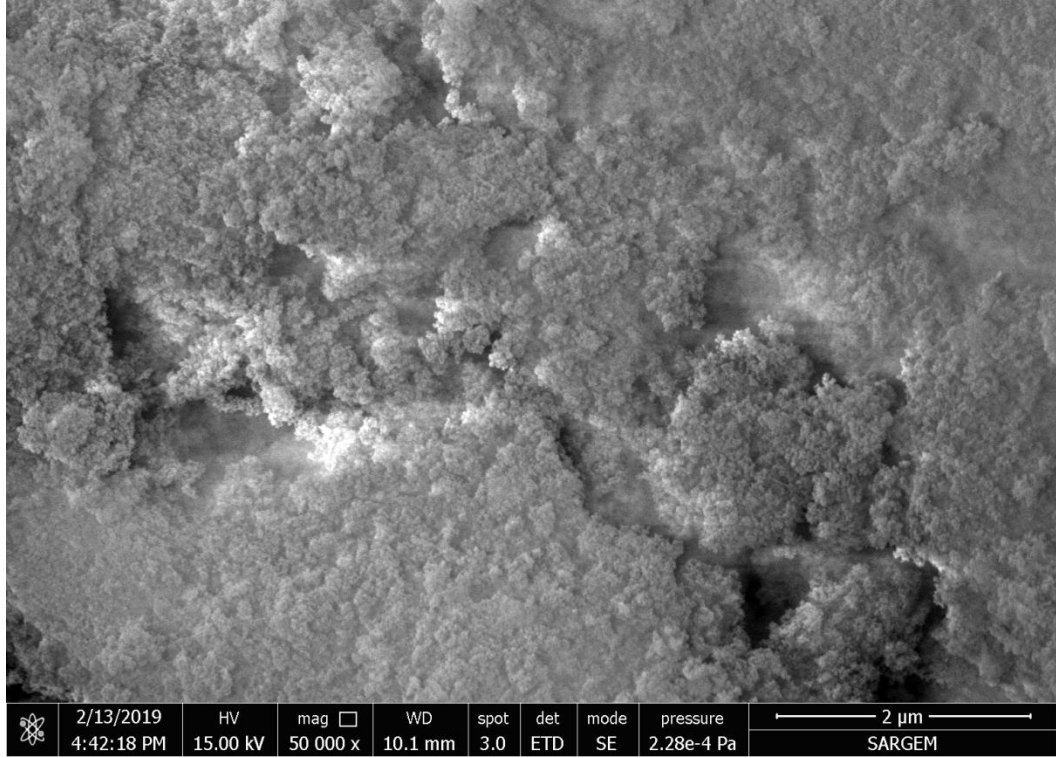


Element	Ağırlıkça %
O	53.98
Mg	0.91
As	0.01
Al	6.49
Si	26.45
Ca	12.15

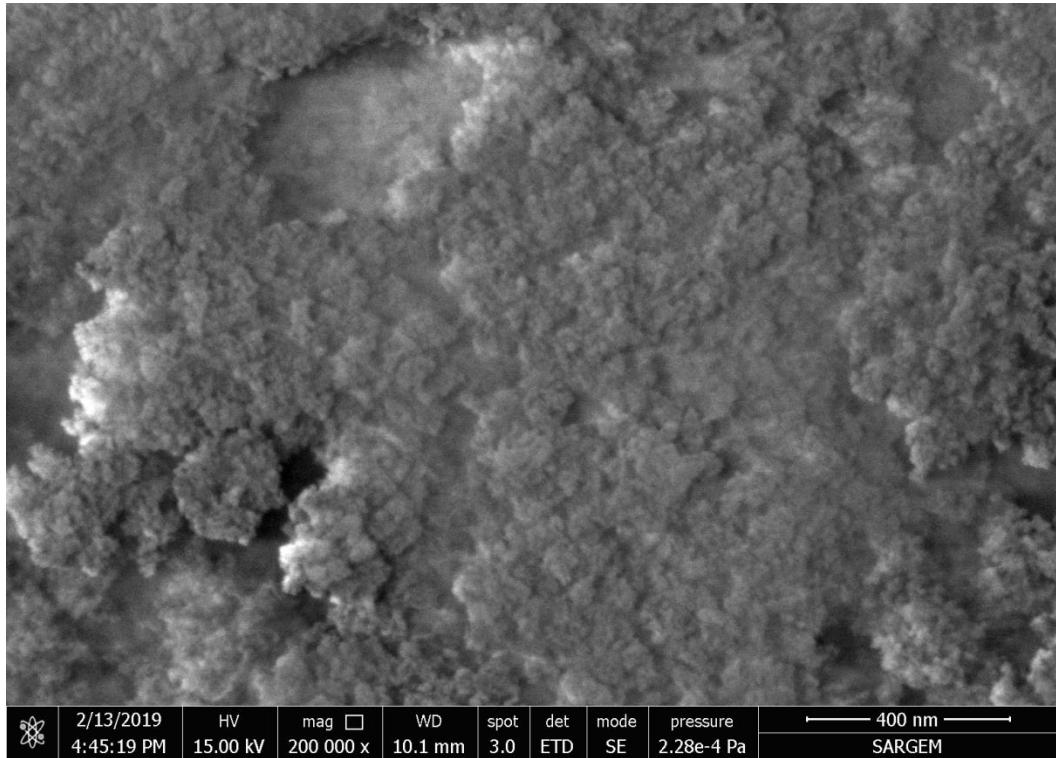
Şekil 5.8. 0s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerogelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları.

Şekil 5.9.'da 1s aktive edilen boraks şlamından sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri ve Şekil 5.10.'da da EDS sonuçları verilmektedir. 1s aktive edilmiş tozdan sentezlenen aerogelin FESEM mikroyapı görüntüsünde, aerogelin 3 boyutlu ağ yapısında bulunduğu ve gözeneklik miktarının fazla olduğu görülmektedir. Gözenek miktarının artması ile yoğunluk düşmektedir. Mekanik aktivasyon işleminin yapılması ile tane boyutu küçülmüştür. EDS analizine bakıldığında, aerogel yapısında O ve Si elementlerinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Ayrıca analizde çok az miktarda belirlenmiş Ca, Fe ve As elementleri hammadde olarak kullanılan bor atığından gelmektedir.





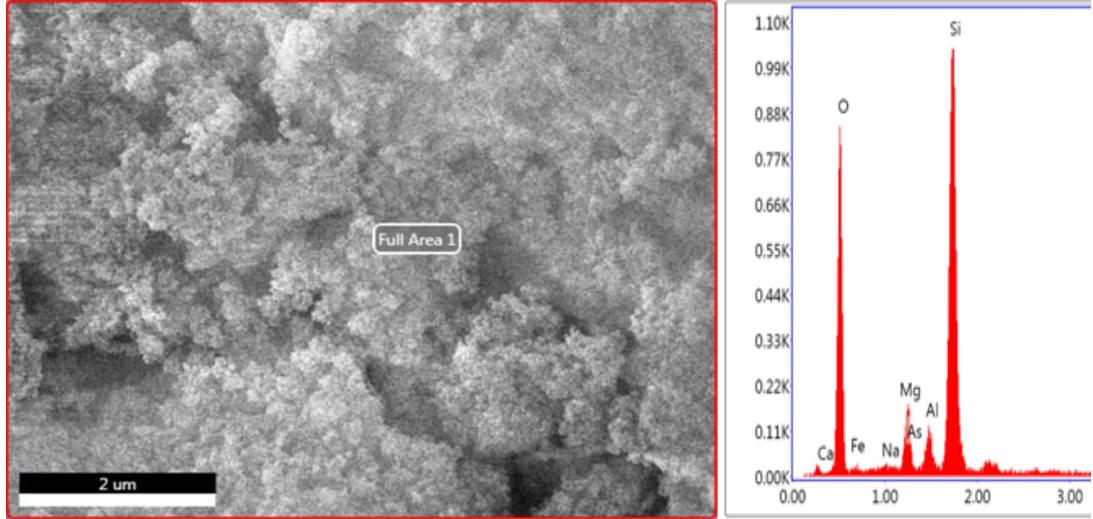
(a)



(b)

Şekil 5.9. 1s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri.

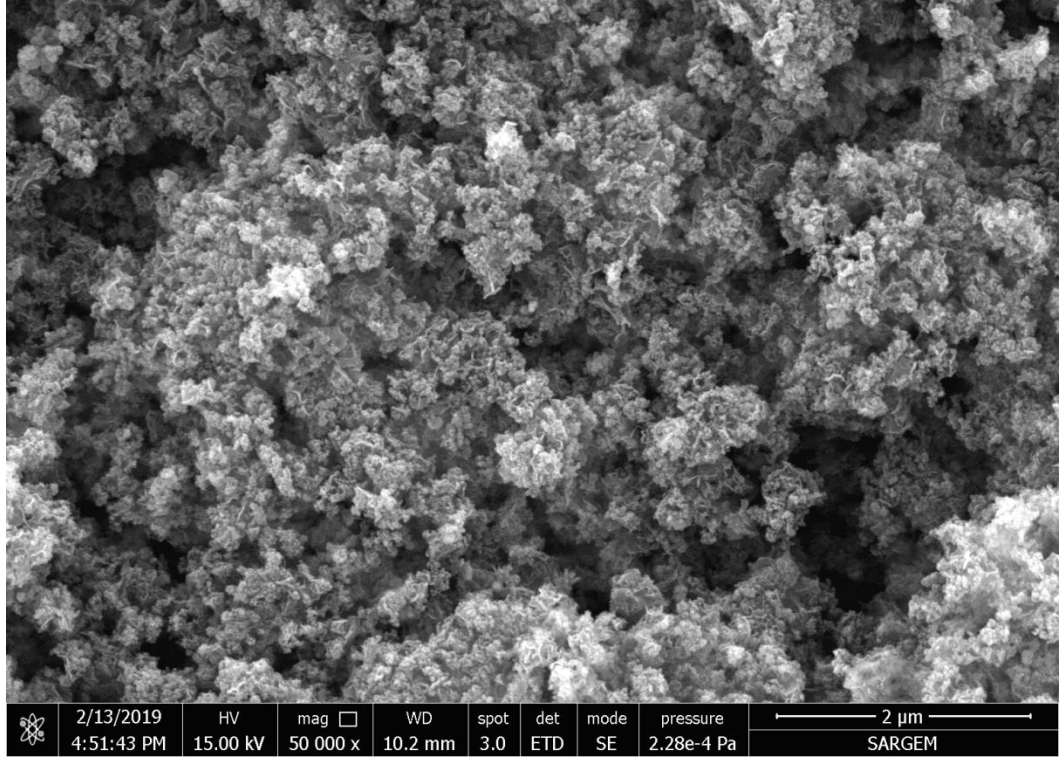




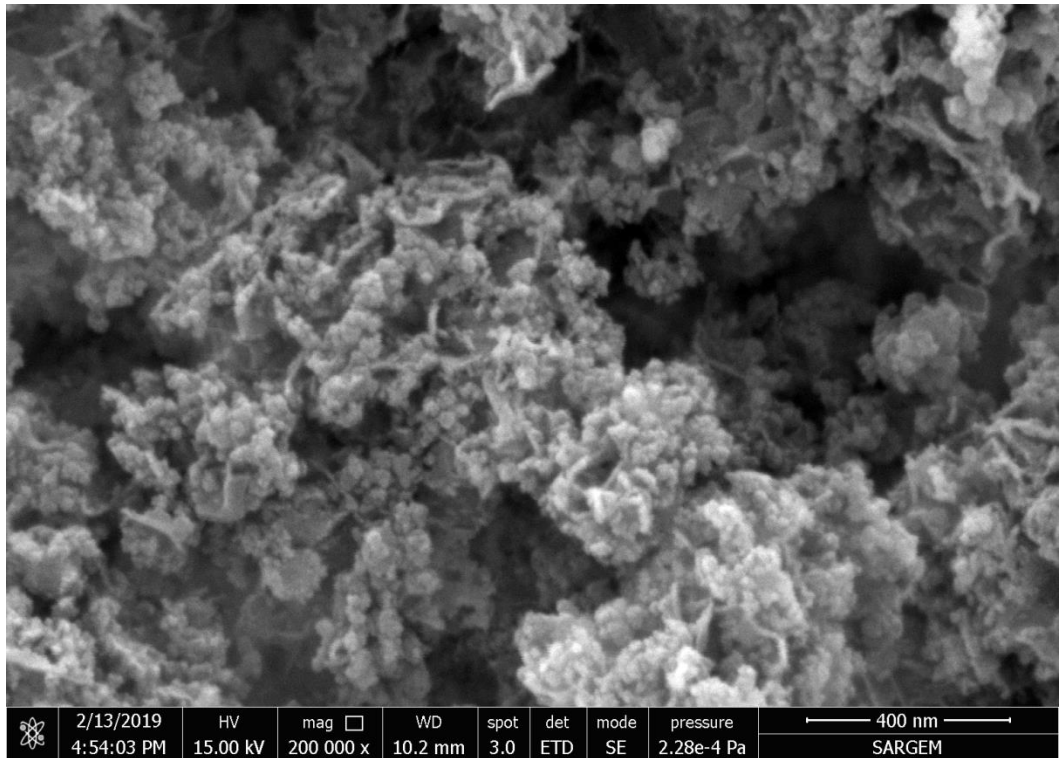
Element	Ağırlıkça %
O	50.92
Mg	4.09
As	0.01
Al	2.51
Si	36.71
Ca	5.33
Fe	0.42

Şekil 5.10. 1s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerogelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları.

Şekil 5.11.'de 2s aktive edilen boraks şlamından sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri ve Şekil 5.12.'de de EDS sonuçları verilmektedir. Şekil 5.11.'e bakıldığında süngerimsi bir yapı ve gözenek varlığında değişme gözükmemektedir. Tane boyutu yaklaşık 8-16 nm arasındadır. Mekanik aktivasyon süresi arttıkça tane boyutu küçülmüştür ve boşluklu bir yapı elde edilmiştir. 2s aktive edilen boraks şlamından sentezlenen borasilikat esaslı aerogel tozunun EDS analizine bakıldığında oksijen miktarının arttığını, silisyum miktarının azaldığını görülmektedir. Aerogel yapısında istenmeyen maddelerin büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır.

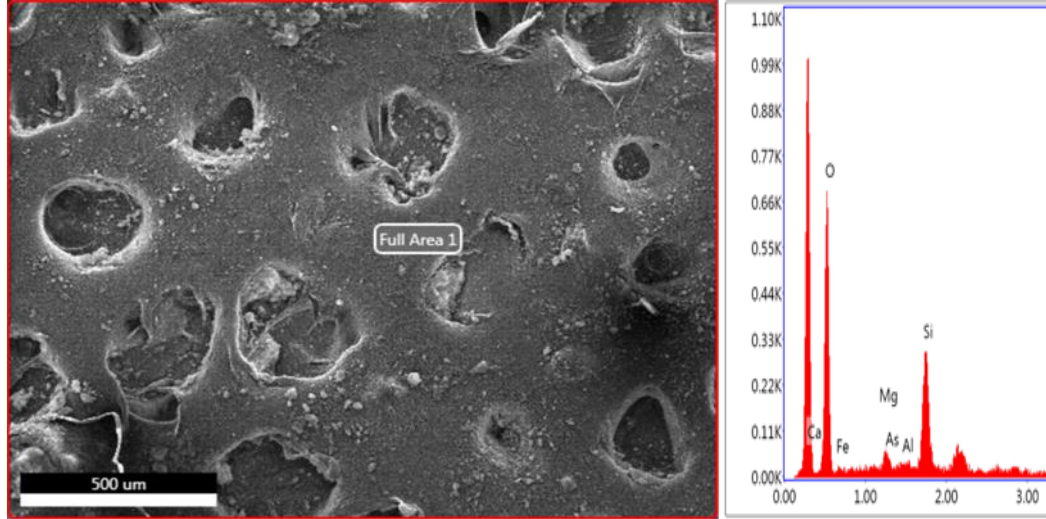


(a)



(b)

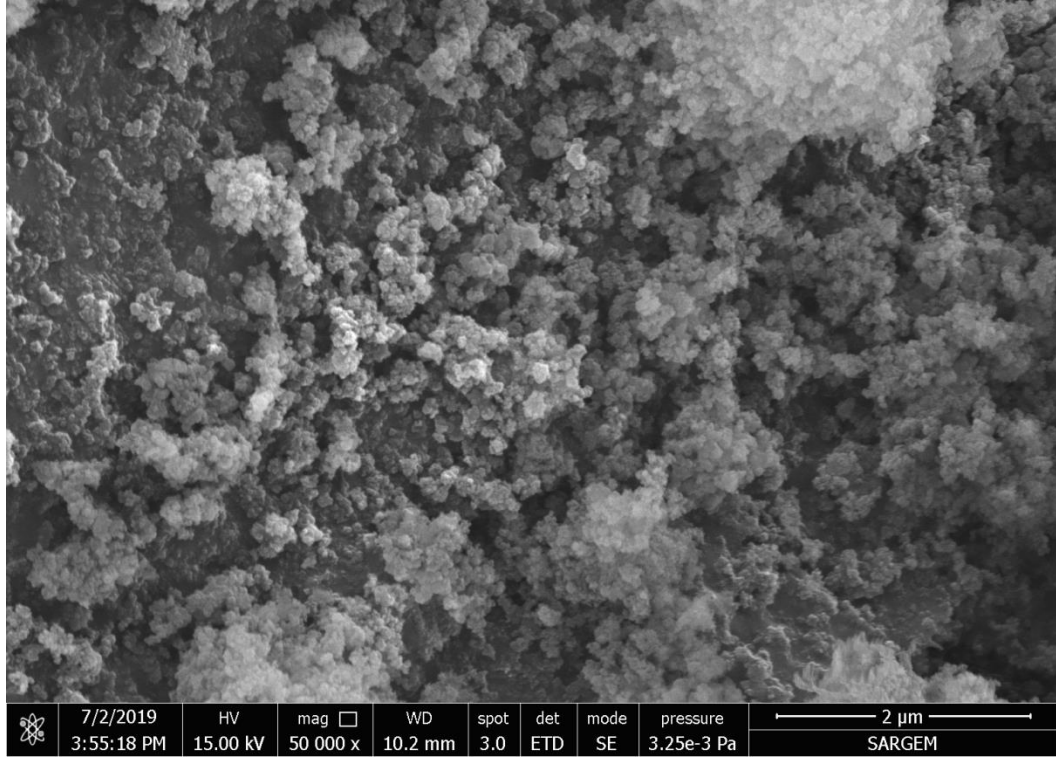
Şekil 5.11. 2s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri.



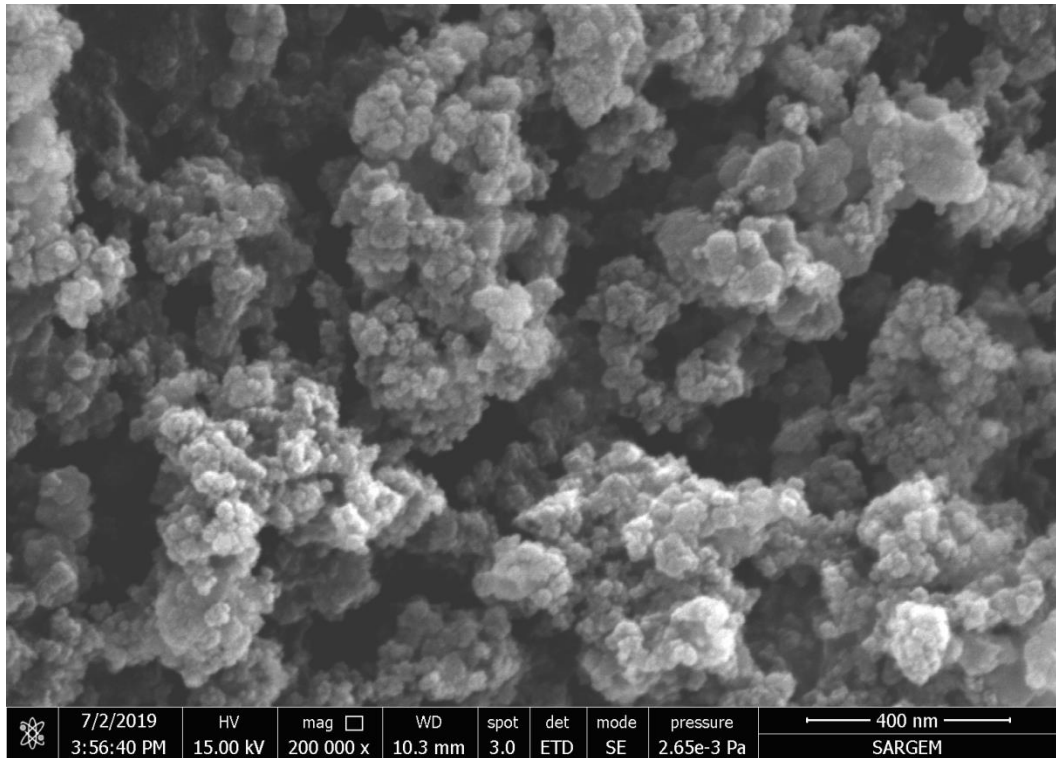
Element	Ağırlıkça %
O	71.94
Mg	0.41
As	0.02
Si	17.67
Ca	9.71
Fe	0.45

Şekil 5.12. 2s aktive edilen boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerogelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları.

Borasilikat esaslı aerojellerin sentezlenmesinde kullanılan diğer bir kurutma tekniği olan dondurucu kurutucu da 0s ve 1s aktive olan boraks şlamından sentezlenmiş aerojellerin kurutma işlemi yapılmıştır. 2s aktive olan boraks şlamından aerogel tozu elde etme verimi çok düşük olduğundan, dondurucu kurutucuda kurutma işlemi yapılmamıştır. Şekil 5.13.'te 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri ve Şekil 5.14.'de de EDS sonuçları verilmektedir. 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin mikroyapısına bakıldığında, tanelerin küresel şekilde ve gözenek yoğunluğunu arttırdığı gözlenmektedir. Tane boyut aralığı çok geniş değildir. 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin EDS analizinde ise, Si miktarının diğer analizlere göre düşük olduğu, Cl ve F gibi elementlerin aerogel sentezi sırasında kullanılan kimyasal maddelerden geldiği tahmin edilmektedir.

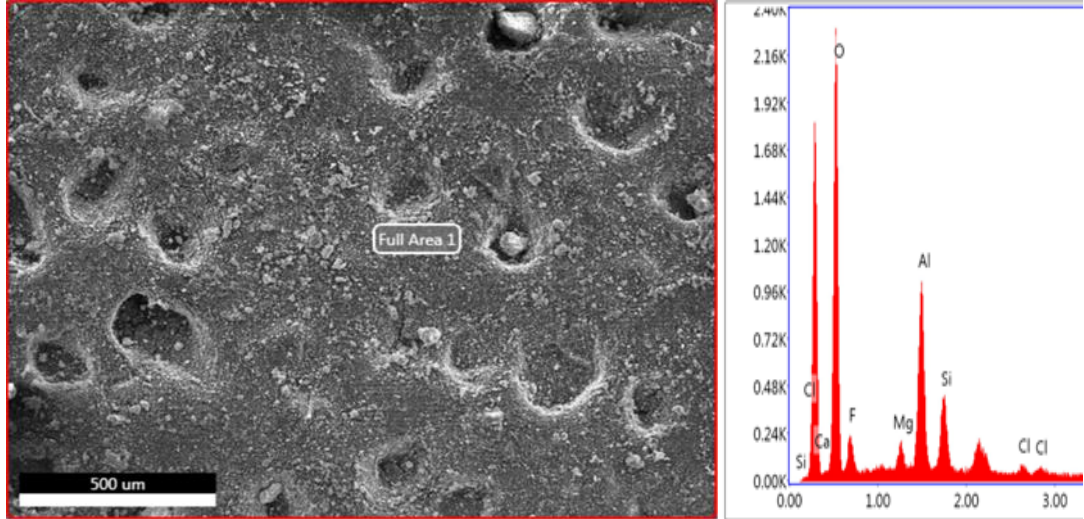


(a)



(b)

Şekil 5.13. Os aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri.

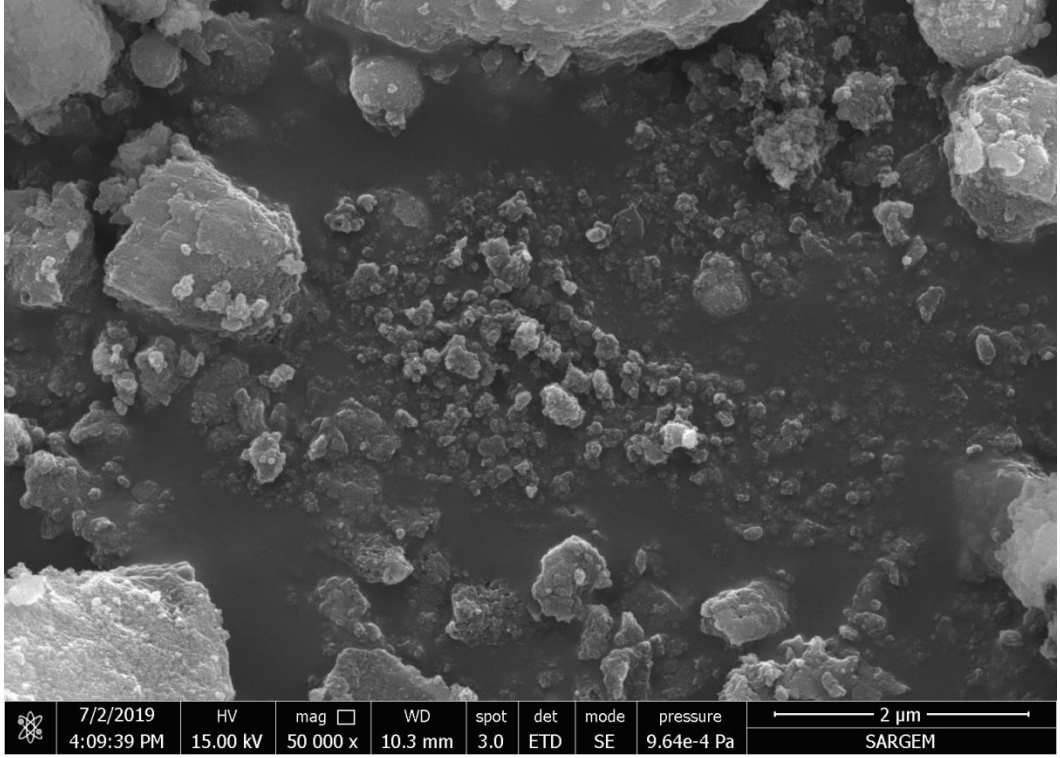


Element	Ağırlıkça %
O	57.29
Mg	1.55
Cl	0.89
Si	7.04
Ca	8.00
F	9.78
Al	15.45

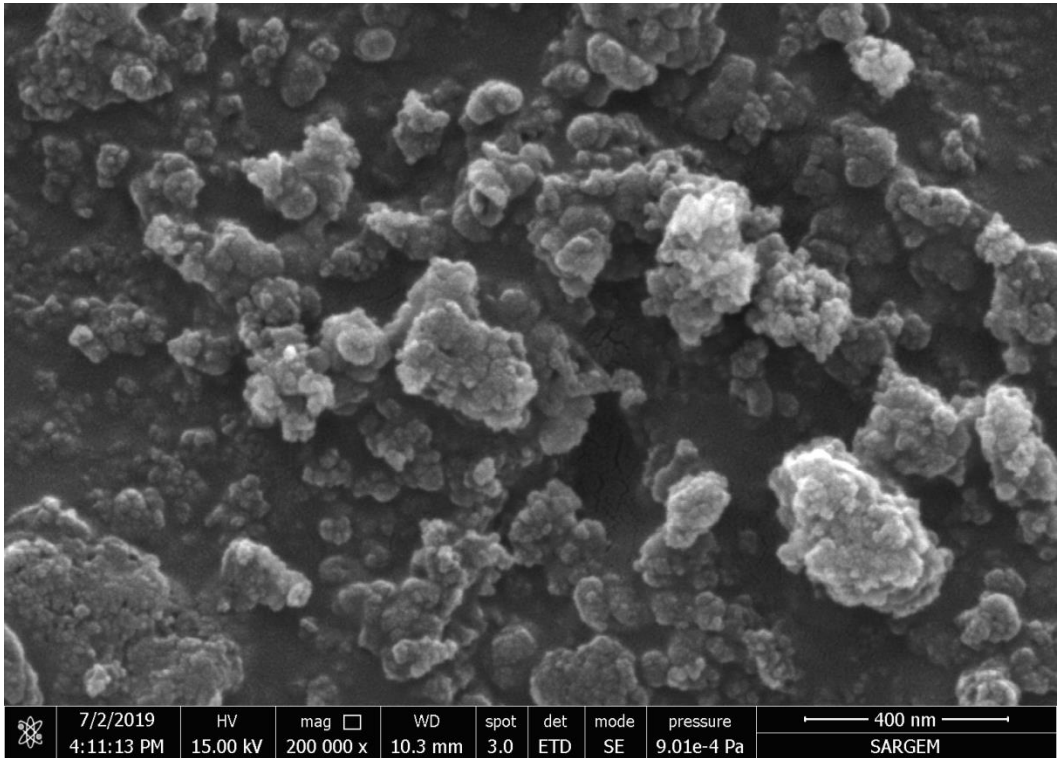
Şekil 5.14. 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları.

Şekil 5.15.'te 1s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri ve Şekil 5.16.'da da EDS sonuçları verilmektedir. 0s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin mikroyapısına bakıldığında, tane boyut aralığının arttığı, tanelerin şeklinin daha keskin ve aglomerasyondan dolayı tanelerin boyutları daha olarak büyük gözükmektedir. 1s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin EDS analizinde ise, aerogel yapısında istenmeyen maddelerin miktarında azalma olduğu ve silisyum varlığının arttığı görülmektedir.



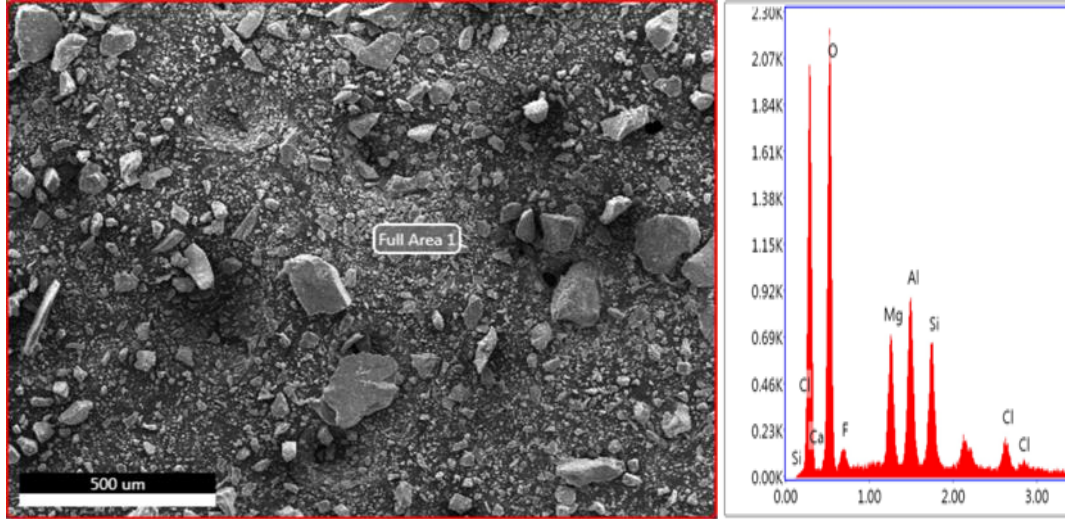


(a)



(b)

Şekil 5.15. 1s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin (a) 50.000X, (b) 200.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri.



Element	Ağırlıkça %
O	53.78
Mg	9.33
Cl	3.38
Si	10.30
Ca	6.01
F	3.82
Al	13.38

Şekil 5.16. 1s aktive edilen boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen aerogelin 200X büyütmedeki FESEM-EDS sonuçları.

Dondurucu kurutucu kullanılarak 0s ve 1s aktive edilen boraks şlamından sentezlenen aerojellerin kurululmasıyla elde edilen tozların FESEM-EDS analizlerine bakıldığında, mekanik aktivasyon süresi arttıkça tanelerde aglomerasyon meydana gelmiştir ve tane boyut aralığı artmıştır.

Dondurucu kurutucu ile atmosferik şartlarda kurutulan aerjel tozlar arasındaki belirgin farklar; sentezlenen aerojellerin kurutulmasında dondurucu kurutucunun kullanılmasıyla gözeneklilik miktarı artmıştır ve tane boyutu küçülmüştür. Ama dondurucu kurutucu kullanılarak kurutulan aerjel yapılarında sentezleme aşamalarında kullanılan kimyasallardan yapıya geçen ve istenmeyen F, Cl gibi elementler EDS analizinde tespit edilmiştir. Borasilikat esaslı aerojellerin üretim amaçlarından biri düşük elektrik iletim katsayısına sahip olmasından dolayıdır. Aerjel yapısında istenmeyen elementlerin varlığı elektrik iletimi arttıracığından, sentezlemek istediğimiz aerogelin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Sol-jel tekniği ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojel tozlarının taneleri nano boyutta olduğu FESEM analizinde yüksek büyütmelelere çıkılarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmanın literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığı zaman da kabul edilebilir ve verimli sonuçlar alındığı gözlenmiştir.

Li ve arkadaşları, fosforik asit, borik asit ve TEOS kullanarak sol-jel tekniği ile borofosfosilikat cam seramik tozunu sentezlemiştir. Sentezlenen bu aerojel tozlarını açık atmosferde sinterleme işlemi yapılmıştır. Sentezlenen aerojel tozuna yapılan SEM analizi ile SiO<sub>2</sub> kristallerinin etrafını BPO<sub>4</sub> kristalitleri çevrelediği görülmüştür. Yoğun bir cam matrisin içinde BPO<sub>4</sub> kristalleri tespit edilmiştir ve BPO<sub>4</sub> kristallerinin ortalama büyüklüğü 100 nm bulunmuştur [85].

Ting ve arkadaşları, mezo-poroziteli borasilikat monoliti sentezlemede ilk kez sol-jel tekniği kullanmışlardır. TMOS, asetik asit, borik asit, polietilen glikol (PGE) ve üre belirlenen miktarlarda bir kap içerisinde karıştırılmıştır. Karışımdan sonra ultrasonik işlem gören çözeltinin jelleşmesi ve yaşlandırma aşamalarının yapılması için kapalı bir sistemde 12 saat boyunca 40°C’de bekletilmiştir. Bu işlem sonunca jel yapısı meydana gelmekte ve mezo poroziteye sahip monolitler oluşturulmuştur. Yapıda silika etrafında borun bulundurulması sağlanmıştır. Poroziteli monolitik malzemelerde porozite büyüklüğü ayarlanabilmektedir. SEM analizi ile sentezlenen aerojellerin porozite büyüklüğü incelenmiştir. Bileşimlerde HBO<sub>3</sub> içeriği fazla olan karışımın porozite büyüklüğü daha düşüktür. Farklı oranlarda hazırlanmış karışımlardan elde edilen monolitlerin porozite büyüklükleri 38 nm ile 7,269 µm arasındadır [86].

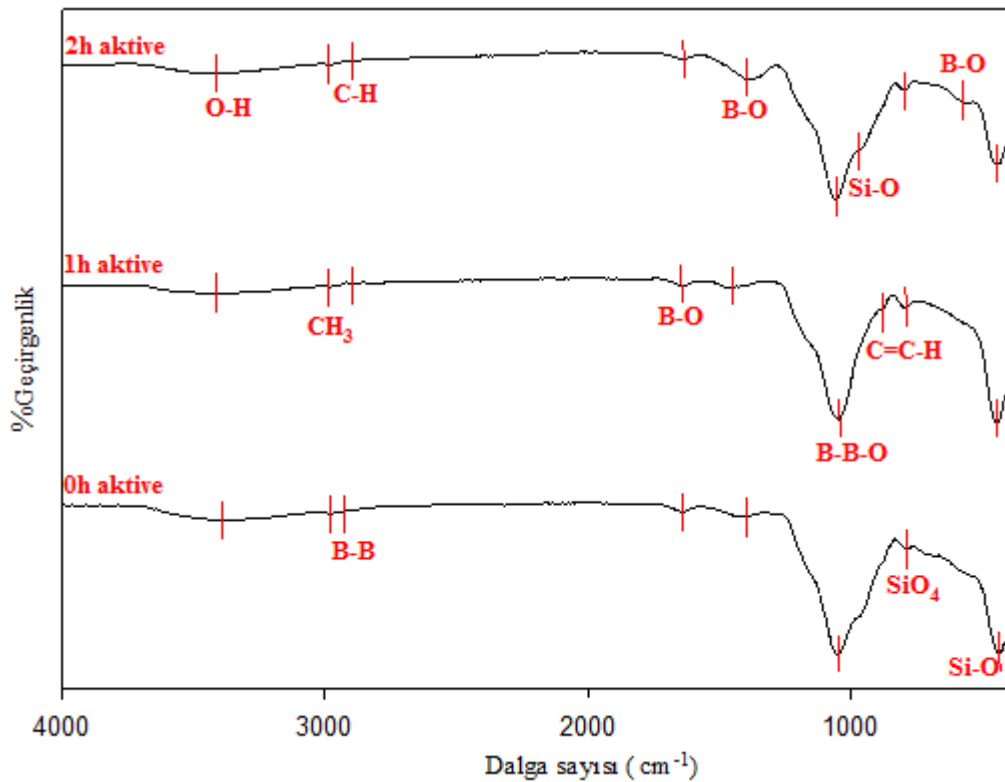
Boris ve arkadaşları, yaptıkları çalışma ile %3’lük bir karbon nanotüp içeren yüksek yoğunluğa sahip borasilikat cam kompozitlerini sol-jel tekniği kullanarak üretmişlerdir. Silikat kaynağı olarak metiltrimetoksisilan (MTMS), tetrametilsilan (TMOS) ve metiltrioksisilan (MTES) kullanılmıştır. Üretilen tozlar öğütölüp sıcak presleme ile yoğunlaştırma işlemi yapılarak xerojeller üretilmişlerdir. SEM analizine



bakıldığında, %2 karbon nanotüp ilavesi ile makroskobik olarak homejen bir yapı oluştuğu görülmüştür [87].

### 5.1.2.2. FTIR analizi

Sentezlenen borasilikat esaslı aerogellerin bağ yapılarını ve yapıda bulunan bileşikleri tespit etmek için FTIR analizi yapılmıştır ve bağ titreşimlerinden yararlanılarak fonksiyonel gruplar bulunmuştur. FTIR analizinde dikkate alınan kısım parmak izi bölgesi olarak da adlandırılan bölgedir ve analizde dalga boyları  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  arasında değişmektedir. FTIR analizin uygulanması, hammadde analizi kısmında bahsedilmiştir. Atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen aerogel tozlarının FTIR analizi Şekil 5.17.'de verilmiştir.

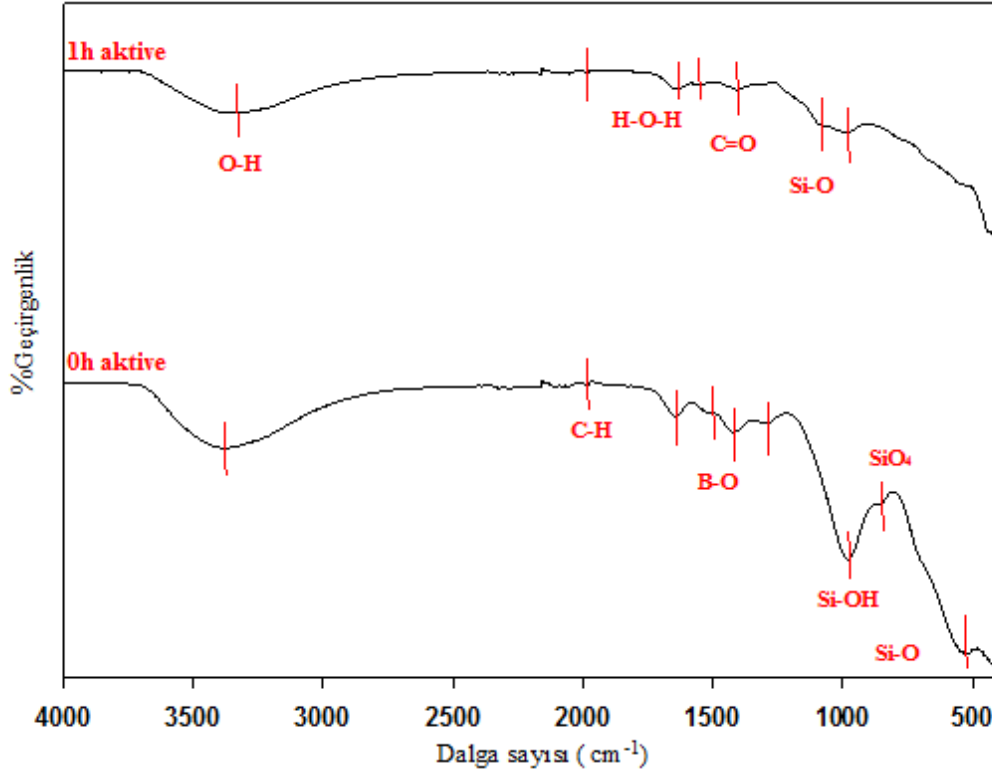


Şekil 5.17. 0s,1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerogel tozlarının FTIR analizi.

Farklı mekanik aktivasyon sürelerinin uygulanmasıyla elde edilen tozlardan, sol-jel yöntemi ile aerogel sentezleme aşamasında atmosferik şartlarda kurutmaya sentezlenen borasilikat esaslı aerogellerin bağ yapılarının farklılıklarını görmek ve

bor gibi analizlerde tespit edilmesi çok zor elementlerin yapıda yaptığı bileşikleri tespit etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.17.'deki FTIR analizine bakıldığında zaman mekanik aktivasyon sürelerinin değişimi ile sentezlenen aerojellerin yapısı büyük ölçüde birbirine benzemektedir. Farklı sürelerde aktive edilmiş tozlardan, sentezlenen aerjel tozlarının yapılarında aynı bulunan bağlar; 3410  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyu değerlerinde O-H bağ yapısı, 2983  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyları değerlerinde  $\text{CH}_3$  yapısı, 2893  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyları değerlerinde C-H bağ yapısı, 1640 ve 1450  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyları değerlerinde B-O bağ yapısı, 1050  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyları değerlerinde B-B-O bağ yapısı, 790  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyu değerlerinde  $\text{SiO}_4$  piki ve 446  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyu değerlerinde Si-O piki tespit edilmiştir.  $\text{CH}_3$  yapıları, aerjelin yüzey modifikasyonu için sentezde kullanılan TEOS'dan geçerek oluştuğu ve OH yapılarının ise sentez sırasındaki adsorbe edilen fiziksel suyun yüzeye, porlara tutunmasından dolayı oluştuğu öngörülmektedir.

0s aktive edilmiş tozdan sentezlenen aerjel yapısında, diğer aerjel toz yapılarından farklı olarak 2935  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde B-B bağ yapısı görülmüştür. Mekanik aktivasyon süresi arttıkça bu bağ muhtemelen parçalanıp oksitli forma yani B-O yapılarına dönüşmüştür. 1s aktive edilmiş tozdan sentezlenen aerjel yapısında diğer aerjel toz yapılarından farklı olarak 880  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga boyu değerinde C=C-H bağ tespit edilmiştir. Bu bağın oluşma sebebi adsorbsiyondur. FTIR analizindeki dalga boylarının şiddetinin artması o bağın güçlülüğünü göstermektedir. 2s aktive edilen tozdan sentezlenen aerjel yapısında diğer aerjellerden farklı olarak 571  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde B-O bağ yapısı görülmüştür. 0s ve 1s mekanik aktivasyon sürelerinin uygulanmasıyla elde edilen tozlardan, sol-jel yöntemi ile aerjel sentezleme aşamasında dondurucu kurutucu ile kurutulmasıyla sentezlenen borasilikat esaslı aerjellerin aktivasyon süresinin değişmesiyle ve atmosferik şartlarda kurutmaya sentezlenen aerjeldeki bağ yapılarında meydana gelen farklılıkları görmek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.18.'de 0s ve 1s aktive edilmiş boraks şlamından dondurucu kurutucuda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerjeller tozların FTIR analizi verilmektedir.



Şekil 5.18 0s ve 1s aktive edilmiş boraks şlamından dondurucu kurutucuya kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin tozların FTIR analizi.

Dondurucu kurutucuda sentezlenen aerojellerin kurutma işleminde, 2s aktive edilmiş boraks şlamından çok az miktarda jel meydana geldiği için yapılamamıştır. Şekil 5.18.'de 3325-3372  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında fiziksel sudan dolayı -OH bağı meydana gelmiştir. 1979  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda C-H bağı, 1636  $\text{cm}^{-1}$ 'de H-O-H bağı, 1552  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O bağı, 1499-1412  $\text{cm}^{-1}$ 'de B-O bağı, 1283  $\text{cm}^{-1}$ 'de B-CH<sub>3</sub> bağı, 980  $\text{cm}^{-1}$ 'de Si-OH bağı, 850  $\text{cm}^{-1}$ 'de SiO<sub>4</sub> bağı ve 524  $\text{cm}^{-1}$ 'de Si-O bağı yapılan FTIR analizinde tespit edilmiştir. B-CH<sub>3</sub> bağı sentezleme aşamasında kullanılan TEOS yüzey modifiye maddesinin borasilikat aerogel yüzeyine geçtiğini göstermektedir. Si-OH bağı asimetrik bağlanmasından dolayı pik şiddeti yüksektir. Mekanik aktivasyonun artmasıyla SiO<sub>4</sub> bağı gerçekleşmeyip ve Si-O bağlarının oluştuğu görülmektedir.

Dondurucu kurutucu kullanılarak sentezlenen aerojellerin kurutulmasıyla elde edilen borasilikat esaslı aerogel tozların FTIR grafiğini, atmosferik şartlarda sentezlenen aerojellerin kurutulması ile elde edilen tozların FTIR grafiği karşılaştırıldığında;

Dondurucu kurutucunun kurutma tekniğinden dolayı aerjel yapısında Si-OH ve B-CH<sub>3</sub> bağların varlığı görülmüştür.

Ting ve arkadaşları, mezo-makro poroziteli borasilikat monolitik ilk defa sol-jel tekniği kullanılarak üretmişlerdir. Yapılan çalışmada sentezlenen malzemede borun silika etrafındaki kimyasal durumunu incelemek için FTIR analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda, borun Si-O-B bağlarının meydana getirdiği, üç boyutlu simetrik yapının oluştuğunu ve iskelet yapısının bazı bölümlerinde tetrahedral yapı gözlenmiştir. Çalışmada 1390 cm<sup>-1</sup>'de B-O bağı, 1080 cm<sup>-1</sup>'de asimetrik Si-O esnemesi, 950 cm<sup>-1</sup>'de Si-OH bağı, 920 cm<sup>-1</sup>'de B-O bağı, 800 cm<sup>-1</sup>'de SiO<sub>4</sub> tetrahedron yapısı, 670 cm<sup>-1</sup>'de Si-O-B deformasyonu tespit edilmiştir [86].

Copenhaver ve arkadaşı, içerisinde %40'a kadar varan tavllanmış pirolitik grafit (APG) bulduran sodyum içerikli borasilikat cam kompozitlerini sol-jel tekniği kullanarak üretmişlerdir. Sol-jel tekniği ile üretilen jellere farklı sürelerde yaşlandırma işlemi yapılmasına rağmen FTIR analizinde spektrumların aynı olmuştur. Bu çalışmada, 1380 cm<sup>-1</sup>'deki spektrumda Na<sub>2</sub>O, 1050 cm<sup>-1</sup>'de SiO, 970 cm<sup>-1</sup>'de BO<sub>4</sub>, 800 cm<sup>-1</sup>'de SiO<sub>4</sub> varlığı tespit edilmiştir. 2980 ve 2680 cm<sup>-1</sup>'deki spektrumlarda adsorbsiyon ise -OH gruplarından kaynaklanmaktadır [88].

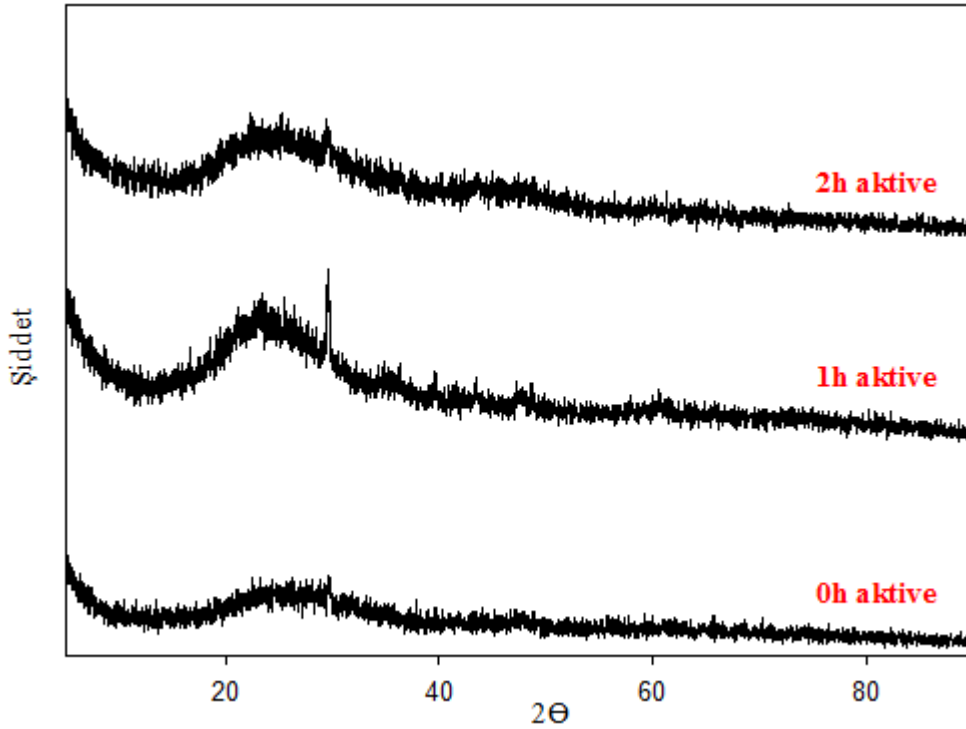
Sentezlenen aerjellerin literatür taraması sonucu elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, yapılan çalışmada elde edilen pikler literatürdekiler ile uyumaktadır. Elde edilen bu sonuçla, yapılan çalışmanın doğruluğu onaylanabilir verimlilikte olduğu anlaşılmaktadır.

### 5.1.2.3. XRD (Faz) analizi

0s, 1s ve 2s mekanik aktivasyon sürelerinin uygulanmasıyla elde edilen tozlardan, sol-jel yöntemi ile aerjel sentezleme aşamasında atmosferik şartlarda kurutmaya sentezlenen borasilikat esaslı aerjellerin faz analizini yapmak için XRD yöntemi kullanılmıştır. XRD analizi yapılırken cihazda, dalga boyu  $\lambda=1,54056$  nm olan CuK $\alpha$  kullanılmıştır. Tarama hızı 1°/dk ve tarama açısı 2 $\theta$ , 5 ile 90° arasında belirlenmiştir.

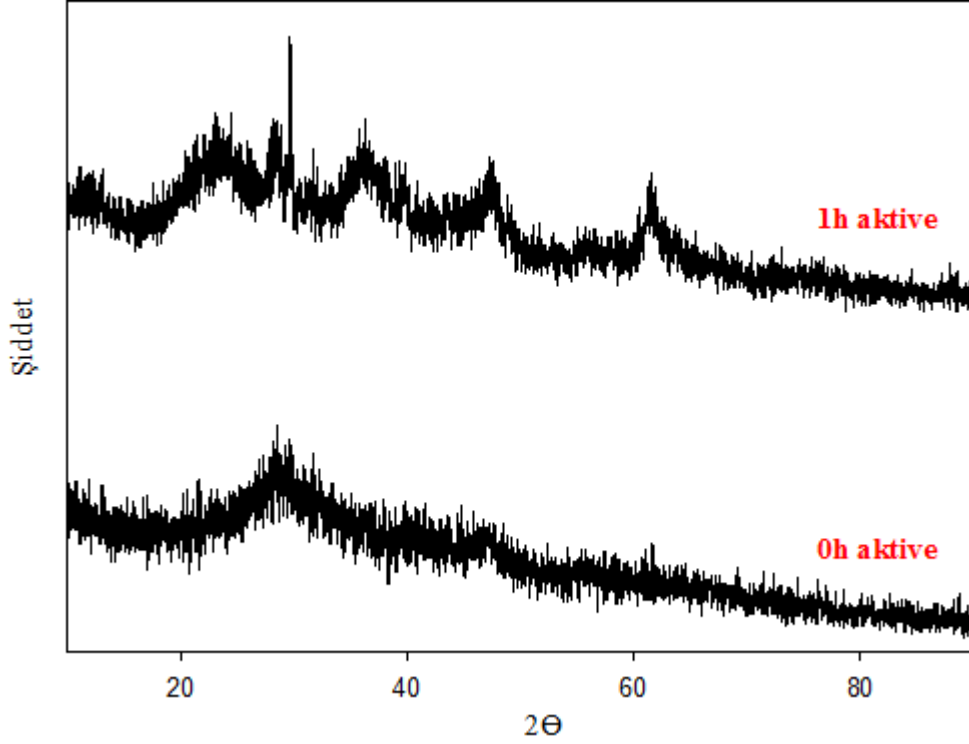
Şekil 5.19.'da 0s, 1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin XRD grafiği verilmiştir.

XRD grafiğine bakıldığında;  $2\Theta=20$  ile  $40^\circ$  arasında bombeleşme gibi bir geniş bir kırınım paterni vardır ve farklı sürelerde mekanik aktivasyon yapılmış boraks şlamı tozlarından atmosferik şartlarda sentezlenen aerjel tozlarının amorf yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil 5.19. 0s, 1s ve 2s aktive edilmiş boraks şlamından atmosferik şartlarda kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin XRD grafiği.

Şekil 5.20.'de 0s ve 1s aktive edilmiş boraks şlamından dondurucu kurutucuyla kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin XRD grafiği verilmiştir. Aerjel sentezleme aşamasında dondurucu kurutucuda kurutma işlemi, 2s aktive edilmiş tozdan aerjel tozu elde etme verimi çok düşük olduğundan, 0s ve 1s aktive edilmiş tozlardan sentezlenen aerjellere yapılmıştır. XRD grafiğine bakıldığında; dondurucu kurutucuyla kurutulan aerjel tozları, atmosferik şartlarda kurutulan aerjel tozları gibi amorf yapıdadır. Ama  $32^\circ$ ,  $45^\circ$  ve  $62^\circ$ 'de NaCl bileşiğinden dolayı pik tespit edilmiştir.



Şekil 5.20. 0s ve 1s aktive edilmiş boraks şlamından dondurucu kurutucuyla kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı aerojellerin XRD grafiği.

Kumar ve arkadaşları, sol-jel tekniği kullanarak Ag katkılı kalsiyum borasilikat cam seramikleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri tozların XRD grafiğinde geniş kırınım paternleri görünmektedir ve tozların amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir [89].

#### 5.1.2.4. Aerojel tozların yoğunluklarının belirlenmesi

Çalışma da hammadde olarak kullanılan boraks şlamının, farklı mekanik aktivasyon süreleri ile elde edilmiş tozlardan sol-jel tekniği ile hem atmosferik şartlarda hem dondurucu kurutucu kullanılarak aerojellerin kurutma işlemi yapılmasıyla borasilikat esaslı aerojel tozlar sentezlenmiştir. Aerojellerin en önemli özelliklerinden biri yoğunluğunun diğer malzemelere göre çok düşük olmasıdır. Bu sebepten dolayı sentezlenen tozların yoğunluğu düşük olması beklenmektedir. Yapılan çalışmanın verimliliğini tespit etmek için tozların yoğunlukları ölçülmüştür. Tozların yoğunluk ölçümü için  $6,62 \text{ cm}^3$  hacmine sahip ölçüm kabı kullanılmıştır. Yoğunluğu belirlenecek toz kaba yerleştirilmiştir. Önceden ölçüm kabıyla darası alınmış hassas terazide tozun ağırlığı tartılmıştır. Tartım sonucuna göre genel yoğunluk

formülünden her tozun görünür yoğunluğu hesaplanmıştır. Hesaplanan arojel tozlarının görünür yoğunlukları Tablo 5.4.'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Farklı mekanik aktivasyon süreleri ile elde edilmiş tozlardan sol-jel tekniği ile atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucu kullanılarak sentezlen borasilikat esaslı arojel tozlarının görünür yoğunlukları.

Kurutma Yöntemi	Arojel Tozlar	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Atmosferik Şartlar	0s aktive	0.2269
	1s aktive	0.1674
Dondurucu Kurutucu	0s aktive	0.2688

Mekanik aktivasyon süresi arttıkça görünür yoğunluk düşmektedir. Farklı kurutma teknikleri kullanılarak elde edilen arojel tozların, görünür yoğunlukları farklılık göstermektedir. Dondurucu kurutucu kullanılarak 0s aktive olan arojeli kurutma ile sentezlenen borasilikat esaslı arojel tozun görünür yoğunluğu, atmosferik şartlarda kurutulan arojel tozlarına göre yüksektir. 2s aktive edilen tozdan sentezlenmiş arojel tozun verimi çok düşük olduğundan görünür yoğunluk ölçümü yapılamamıştır.

#### 5.1.2.5. Termal iletkenlik katsayısı ölçüm analizi

Termal iletkenlik, malzemelerin kullanım yerlerinde ısı iletkenliğinin önemli olduğu durumlarda ve optimum performansı göstermesi için önemlidir. Aerojeller, yapısında bulundurduğu hava dolu gözeneklerden dolayı oldukça iyi yalıtkan malzemelerdir. Aerojellerin, gözenek boyutlarının nano ve çok miktarda olması, havadan daha düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip olmasına neden olmaktadır. Termal iletkenlik katsayısı, borasilikat esaslı arojel tozların üretim verimliliğinin en önemli parametresidir. Borasilikat esaslı arojeller, ısı yalıtımı açısından öne çıkmış malzemelerdir. Termal iletkenlik katsayısı ölçümü için sentezlenmiş tozlar ölçüm kabına konulmaktadır. Tozların kaba yerleştirilmesinden sonra 3.189 mm yarıçapa sahip olan prop ölçümü yapılacak tozun içine yerleştirilmektedir. Ortam sıcaklığı ölçülmekte ve ölçüm cihazına uygun veriler girilmektedir. Ölçüm süresi 20sn ayarlanmaktadır. Prop ile toz arasındaki ısı etkileşimleri ile termal iletkenlik katsayısı tespit edilmektedir. 0s ve 1s aktive edilmiş tozlardan sol-jel tekniği ile elde edilen

aerojellerin, atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucu kullanılarak kurutma işlemi yapılmasıyla sentezlenen borasilikat esaslı aerjel tozların termal iletkenlik katsayıları Tablo 5.5.'te verilmektedir.

Tablo 5.5. 0s ve 1s aktive edilmiş tozlardan sol-jel tekniği ile elde edilen aerojellerin, atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucu kullanılarak sentezlenen borasilikat esaslı aerjel tozların termal iletkenlik katsayıları.

Kurutma Yöntemi	Aerjel Tozlar	Termal İletkenlik Katsayısı (W/mK)
Atmosferik Şartlar	0s aktive	0,07345
	1s aktive	0,06180
Dondurucu Kurutucu	0s aktive	0,07431

Toz verimi, 2s aktive edilen tozda aglomerasyondan dolayı çok düşük olduğu için her iki kurutma yöntemi kullanılmamıştır ve termal iletkenlik ölçümleri yapılamamıştır. Dondurucu kurutucuda termal iletkenlik ölçümü için yapılacak kurutma işlemine, toz verimi en iyi olduğundan dolayı sadece 0s aktive edilmiş tozdan sentezlenen aerojellere uygulanmıştır. Termal iletkenlik katsayısı atmosferik şartlarda kurutmada mekanik aktivasyon süresi arttıkça düşmüştür. Ama kurutma yönteminin değişmesi ile termal iletkenlik katsayısı değişmemiştir.

Shafi ve arkadaşları, farklı miktarlardaki fumed silika kullanarak sol-jel tekniği ile silika/GF kompozitleri üretmişlerdir. Farklı miktarlarda kullanılan fumed silikaya bağlı olarak termal iletkenlik katsayısındaki değişimi incelemişlerdir. Termal iletkenlik bir miktar arttıktan sonra azalmıştır. Saf olarak sentezlenen silika aerojelin termal iletkenlik katsayısı 0.0259 W/m.K bulunmuştur. En iyi termal iletkenlik katsayısı, yapıya %7 fumed silika ilave edilmesiyle 0.0194 W/m.K elde edilmiştir [90].



## BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Genel Sonuçlar

Yapılan tez çalışmasında, bor atığı olan boraks şlamına farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi uygulanmasıyla elde edilen aktive tozların sol-jel tekniği kullanılarak, borasilikat esaslı aerojellerin sentezi ve elde edilen aerojelleri atmosferik şartlarda ve dondurucu kurutucu kullanılarak kurutulmasıyla borasilikat esaslı aerogel tozların üretimi ve üretilen bu tozların karakterizasyonu yapılması için uygulanan çeşitli analiz tekniklerinin sonuçlarını içermektedir. Analizler sonucunda elde edilen genel sonuçlar şöyledir:

1. Borasilikat esaslı aerejol tozu üretiminde bor kaynağı olarak bor atığı olan boraks şlamı kullanılmıştır. Atık içerisinde bulunan bor yüzdesinin, sentezlenen aerogel tozu için yeterli olup verimli bir şekilde borasilikat aerogel tozu sentezlenmesi yapılmıştır.
2. Farklı mekanik aktivasyon süreleri ve kurutma teknikleri kullanılarak sentezlenen aerogel tozlarına yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda birçok endüstriyel alanda, sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.
3. Boraks şlamına yapılan mekanik aktivasyon süresi arttıkça elde edilen aktive tozların görünür yoğunluğunun düştüğü görülmüştür. Sentezlenen aerogel tozlarının yoğunluğu, mekanik aktivasyon süresi arttıkça düşmüştür. Aynı şartlarda aktive edilmiş tozdan sentezlenen aerogel tozunun görünür yoğunluğu, dondurucu kurutucu ile yapılan kurutma işlemiyle daha yüksek yoğunluk değeri elde edilmiştir. Farklı sürelerde yapılan mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozlardan sentezlenen borasilikat esaslı aerogel tozlarının, termal iletkenlik katsayıları belirlenmiştir. Atmosferik şartlarda

kurutulan tozlar için aktivasyon süresi arttıkça sentezlenen aerjel tozunun termal iletkenlik katsayısı düşmüştür. Kurutma yönteminin değişmesiyle termal iletkenlik katsayısı değişmediği görülmüştür.

4. Başlangıç hammaddesi olan boraks şlamına yapılan mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen tozların SEM mikroyapı görüntüsünde, toz yapısının bozulduğu ve tane boyutunun 1  $\mu\text{m}$ 'lara düştüğü gözlenmiştir. Aktivasyon işlemi sonrası elde edilen tozların, sol-jel tekniği kapsamında her iki kurutma yöntemi kullanılmasıyla sentezlenen borasilikat esaslı aerjel tozlarının FESEM ve SEM mikroyapı analizinde; aerjel tozunun tane boyutu yaklaşık 4-16 nm arasındadır. Mekanik aktivasyon süresi arttıkça bir süre tane boyutu düşmeye başlamıştır ve tane boyut aralığı artmıştır. Tane boyutunun çok düşmesiyle beraber taneler arasında aglomerasyonlar meydana gelmiştir. 2s aktive edilen tozun aerjel verimi çok düşük olduğundan dolayı dondurucu kurutucuda kurutma işlemi yapılmamıştır. Borasilikat esaslı aerjel tozları, 3 boyutlu ağ yapısının sebep olduğu çok düşük yoğunluğa, gözenekli ve süngerimsi gibi görünen bir mikroyapıya, içi hava dolu porlara yapılan analizlerle sahip olduğu tespit edilmiştir. Dondurucu kurutucu kullanılmasıyla elde edilen aerjel tozlarının, atmosferik şartlarda kurutulan aerjel tozlarına göre daha gözenekli bir mikroyapı sentezlenmiştir ve tane boyutu küçülmüştür. Yapılan EDS analizinde, atmosferik şartlarda kurutulan aerjellerden sentezlenmiş borasilikat esaslı aerjel tozunun yapısında Si ve O elementleri yoğunlukta olduğu görülmektedir. Ama dondurucu kurutucu kullanılarak kurutulan aerjel yapılarında sentezleme aşamalarında kullanılan kimyasallardan, yapıya geçen ve istenmeyen F, Cl gibi elementler tespit edilmiştir.
5. Mevcut çalışmada, farklı mekanik aktivasyon süreleri ve kurutma teknikleri kullanılarak sentezlenen borasilikat esaslı aerjel tozlarına yapılan FTIR analizinde, sentez sırasında absorbe edilen fiziksel sudan dolayı O-H bağ yapısı, yüzey modifiye elemanı olarak kullanılan TEOS'un borasilikat aerjel yüzeyine geçişinin  $\text{CH}_3$  yapısında olduğu ve yüzey modifikasyonunu iyi derecede gerçekleştirdiğini, adsorpsiyonun sebep olduğu C-H bağ yapısının ve moleküllerin titreşim etkisiyle B-B-O bağ yapısının oluştuğu gözlenmiştir.

Dondurucu kurutucu kullanılarak sentezlenen arojellerin kurutma işlemiyle elde edilen borasilikat esaslı arojel tozların FTIR analizinde, atmosferik şartlarda sentezlenen arojellerin kurutulması ile elde edilen tozlara göre, dondurucu kurutucunun kurutma tekniğinden dolayı arojel yapısında Si-OH ve B-CH<sub>3</sub> bağların varlığı görülmüştür.

## 6.2. Öneriler

Borasilikat esaslı arojel tozları, yüksek gözeneklilik, düşük termal iletkenlik katsayısı, geniş yüzey alanı, yoğunluğunun çok düşük ve bundan dolayı çok hafif olması gibi önemli özelliklere sahip olmasından dolayı kullanım alanı geniştir. Borasilikat esaslı arojel tozu üretiminin artırılmasıyla ülke endüstrisine katkı sağlanabilir. Yapılan tez çalışmasının paralelinde çalışma yapacakların, aşağıda belirtilmiş kriterlere uymaları önerilmektedir:

1. Sol-jel tekniği kullanılarak bor atığından borasilikat esaslı arojel tozu sentezlenmek istenmiştir. Bu işlem sırasında başlangıç tozuna uygulanan mekanik aktivasyon işlemi ile elde edilen arojel tozlarındaki değişiklikler incelenmiştir. Uygulanan 0s ve 1s mekanik aktivasyon işleminin arojel tozu sentezi için verimli olduğu ama aktivasyon süresinin artmasıyla (2s) aktive edilen tozdan, arojel tozu elde etme veriminin çok düştüğü gözlenmiştir.
2. Yapılan tez çalışmasında, borasilikat esaslı arojel tozları dondurucu kurutucu ve atmosferik şartlarda kurutma yöntemi uygulanarak sentezlenmiştir. Dondurucu kurutucu ile sentezlenen arojel tozların yoğunluğu daha yüksek ve yapının içerisinde istenmeyen maddeler tespit edilmiştir. Arojelleri sentez aşamasında yüzey modifikasyonu sağlamak için kullanılan ajan maddeleri, atmosferik şartlarda kurutma sırasında tozlara hidrofobik özellik kazandırmıştır. Ayrıca bu kurutma yönteminin kullanılmasıyla, sentezlenmiş nano boyuttaki yapılara etki eden kılcal kuvvetleri azaltmakta ve bu kuvvetlere karşı yapının dayanım yeteneğini arttırmaktadır.

3. Yapılan çalışmada HCl asit çözeltisinde boraks şlamı, ısıtıcı karıştırıcı kullanılmasıyla 4 saat boyunca 100°C'de çözündürülmesi işlemi yapılmıştır. Bor atığının içerisinde bulunan ve çözeltiliye geçmesi istenilen maddelerin verimini arttırmak için farklı sıcaklık ve çözücü kimyasal madde kullanılabilir. Ayrıca çözme işleminden sonra çözeltinin süzdürülmesi sırasında filtre kağıdının üzerinde kalan çözelti tortusuna tekrar çözündürme işlemi uygulanabilir. Çözelti içerisinde çözünen toz miktarının artması sentezlenecek borasilikat esaslı arojel miktarını arttırmaktadır.
4. Başlangıç hammaddesi olarak boraks şlamı kullanılmıştır. Bor ve yabancı madde içeriği bakımından çalışmaya daha elverişli olan başka bir bor atığı kullanılabilir.
5. Aerojellerin sentezi sırasında, yapıda silika oranının artması ve arojelin bağ yapısının güçlü olabilmesi için TEOS yüzey modifiye ajanı kullanılmıştır. DMDC (dimethyldichlorosilane) gibi farklı bir modifiye ajanı yada hiç ajan kullanmadan da arojellerin olgunlaştırma işlemi yapılabilir.
6. Sentezlenen borasilikat esaslı arojellere atmosferik şartlarda kurutma işlemi; etüvde 75°C'de 1 saat ve ardından 125°C'de 1 gün boyunca bekletilerek kurutulmuştur. Etüvde arojeli tutma süresi ve kurutma sıcaklığının değiştirilmesiyle arojel tozlarının özelliklerinde değişimler sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Vareda, J. P., Lamy-Mendes, A., & Durães, L. A., Reconsideration on The Definition of The Term Aerogel Based on Current Drying Trends. *Microporous and Mesoporous Materials*, 258, 211-216, 2018.
- [2] [www.wikipedia.org/wiki/Aerogel](http://www.wikipedia.org/wiki/Aerogel)., Erişim Tarihi: 12.03.2019.
- [3] [www.metaldunyasi.com.tr/tr/guncel/69/dunyanin-en-hafif-kati-malzemesi-aerogeller](http://www.metaldunyasi.com.tr/tr/guncel/69/dunyanin-en-hafif-kati-malzemesi-aerogeller)., Erişim Tarihi: 12.03.2019.
- [4] Durairaj, R., B. Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 250, 2005.
- [5] Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. And Nagar, P. N., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as an Adsorbant, *Journal of Hazardous Materials*, B122: 161-170 2005.
- [6] Karamahmut Mermer, N., & Piskin, S., Silica Based Aerogel Synthesis from Fly Ash and Bottom Ash: The Effect of Synthesis Parameters on The Structure, *Main Group Chemistry*, 17(1), 63-77, 2018.
- [7] [www.elektrikport.com](http://www.elektrikport.com), Erişim Tarihi: 14.03.2019.
- [8] [www.yalitim.net](http://www.yalitim.net), Erişim Tarihi: 14.03.2019.
- [9] P.H. Tewari and A.J. Hunt, in J. Fricke (ed.), *Aerogels: Proc. First Int. Symp., ISA 1*, Springer, Berlin, p. 31, 1986.
- [10] T. Woignier and J. Phalippou, in R. Vacher, J. Phalippou, J. Pelous and T. Woignier (eds.), *Revue de Physique Appliquee: Proc. ISA 2*, Cedex: les editions de physique, p. 179, 1989.
- [11] C.J. Brinker, K.D. Keefer and C.S. Ashley, *JNCS*, 48-47, 1982.
- [12] T.M. Tillotson and L.W. Hrubesh, *JNCS*, 145-44, 1992.
- [13] P. Tsou, *JNCS*, 186-415, 1995.

- [14] Öztürk, B., Metal Katkılı Karbon Aerojel Üretimi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 2012.
- [15] [www.instituteofmaking.org.uk/materials-library/material/aerogel](http://www.instituteofmaking.org.uk/materials-library/material/aerogel), Erişim Tarihi: 14.03.2019.
- [16] H. Liu, W. Sha, A.T. Cooper, M. Fan, Preparation and Characterization of a Novel Silica Aerogel as Adsorbent for Toxic Organic Compounds, *Colloids Surf. A* 347, 38–44, 2009.
- [17] Tummala, R. R., Rymaszewski, E. J., Eds. *Microelectronic Packaging Handbook*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.
- [18] Akimov, Y. K., “Fields of Application of Aerogels”, *Instruments and Experimental Techniques*, 46: 287, 2002.
- [19] Balkabak, D., Karbon Aerojel Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 2009.
- [20] Duygu Güler D., Silis Kumu, Feldspat ve Tetraetilortosilikattan Sol-jel Yöntemi ile Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 2012.
- [21] [www.bbc.com/news/science-environment-22079592](http://www.bbc.com/news/science-environment-22079592)., Erişim Tarihi: 14.03.2019.
- [22] Bozbağ, S.E., A Fundamental Study On The Synthesis Of Aerogel Supported Bimetallic Nanoparticles Using Supercritical Deposition, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [23] Dorcheh, A.S. ve Abbasi, M.H., “Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization”, *Journal of Materials Processing Technology*, 199:10–26, 2008.
- [24] Karami D, Bararpour ST, Mahinpey N., Highly Active Sorbents and Oxygen Carriers Supported by Calcined Alumina Aerogel for Low Temperature Carbon Capture and Chemical Looping Combustion of Methane., *62/675,505*, 2018.
- [25] John F. Poco, Joe H. Satcher, Jr., and Lawrence W. Hrubesh, “Synthesis of High Porosity, Monolithic Alumina Aerogels”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 57-63, 2001.
- [26] Pierre, A. C., & Pajonk, G. M., *Chemistry of Aerogels and Their Applications.*, *Chemical Reviews*, 102(11), 4243-4266, 2002.

- [27] [www.technology.nasa.gov/patent](http://www.technology.nasa.gov/patent), Erişim Tarihi: 21.03.2019.
- [28] J.M. Simon, R.A. Smith, Verre 4 (6),32, 1998.
- [29] Tummala, R. R., Rymaszewski, E. J. Eds., Microelectronic Packaging Handbook; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.
- [30] Yoldas, B. E. J. Mater. Sci., 14, 1843, 1979.
- [31] Brinker, J. C.; Scherer, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press: Boston, 1990.
- [32] S. Sakka, Sol-gel Science and Technology, Applications of Sol-gel Technology, vol.III, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [33] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-gel Materials: Chemistry and Applications, The Netherlands Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001.
- [34] R. Jabra, J. Phalippou, J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Solids 42, 489, 1980.
- [35] C.J. Brinker and G.W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids 70, 301, 1985.
- [36] Kumta, P. N.; Hackenberg, R. E.; McMichael, P. H.; Johnson, W. C. Mater. Lett., 20, 355, 1994.
- [37] Guglielmi, M.; Carturan, G. J. Non-Cryst. Solids, 100, 16, 1988.
- [38] Cotton, F. A.; Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed.; Wiley: New York,; pp 168, 400, 1988.
- [39] Hsu, R.; Kim, J. Y.; Kumta, P. N.; Feist, T. P. Chem. Mater., 8, 107, 1996.
- [40] F.A. Cotton and G. Wilkinson,"Advanced Inorganic Chemistry", 5th Edn Wiley, New York, 1988.
- [41] Kumta, P. N., & Sriram, M. A., Novel Low-Temperature Synthesis of Glasses and Glass Ceramics in the  $B_2O_3$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  System. Journal of Materials Science, 28(4), 1097-1106, 1993.
- [42] Radha M., "Atık Sularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 53-58, Ankara, 2008.

- [43] Tamon, I., Ishizaka, M., Mikami, M., and Okazaki, M., 'Poruos Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-gel Polycondesation of Resorcinol with Formaldehyde', *Carbon*, 791-796, 1997.
- [44] Tamon, I., Ishizaka, M., Mikami, M. And Okazaki, M., "Poruos Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-gel Polycondesation of Resorcinol with Formaldehyde", *Carbon*, 35: 791- 796, 1997.
- [45] Tang, Q., Wang, T., 'Preparation of Silica Aerogel from Rice Hull Ash by Supercritical Carbon Dioxide Drying', *Journal of Supercritical Fluids*, 35: 91-94, 2005.
- [46] Danial, W. H., Majid, Z. A., Muhid, M. N. M., Bakar, M. B., Ramli, Z., & Triwahyono, S., Preparation of Cellulose Nanocrystal Aerogel from Wastepaper Through Freeze-Drying Technique., *Advanced Materials Research*, 1125, 296, 2015.
- [47] Fischer, F., Rigacci, A., Pirard, R., Berthon-Fabry, S. and Achard, P., Cellulose-Based Aerogels. *Polymer*, 47(22): p. 7636–7645, 2015.
- [48] Yu, H., Jiang, Y., Lu, Y., Li, X., Zhao, H., Ji, Y., & Wang, M., Quartz Fiber Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Aerogel Composite with Highly Thermal Stability by Ambient Pressure Drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 79-86, 2019.
- [49] [www.gelgez.net/dunyanin-en-hafif-maddesi-aerogel-nedir-aerogel-nerelerde-kullaniliyor](http://www.gelgez.net/dunyanin-en-hafif-maddesi-aerogel-nedir-aerogel-nerelerde-kullaniliyor), Erişim Tarihi: 20.05.2019.
- [50] C. Rottman, A. Turniansky, D. Avnir, J. Sol–Gel Sci. Technol. 17, 117, 1998.
- [51] N.S. Jacobson, E.J. Opila, K.N. Lee, Oxidation and Corrosion of Ceramics and Ceramic Matrix Composites, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5, 301–309, 2001.
- [52] Shaffer MSP, Sandler J. In: Advani S, editor., *Processing and Properties of Nanocomposites.*, World Scientific; ISBN 978-981-270-390-3. p. 1–59, 2006.
- [53] Kim, J. Y., & Kumta, P. N., Modified Sol– Gel Based Approaches for Synthesizing Borophosphosilicate Glasses and Glass-Ceramics., *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(30), 5744-5753, 1998.
- [54] Li, B., Yue, Z., Zhou, J., Gui, Z., & Li, L., Low Dielectric Constant Borophosphosilicate Glass–ceramics Derived from Sol–gel Process., *Materials Letters*, 54(1), 25-29, 2002.



- [55] Campos-Zuñiga, E. E., Alonso-Lemus, I. L., Agarwal, V., & Escorcia-García, J., Sol-gel Synthesis for Stable Green Emission in Samarium Doped Borosilicate Glasses. *Ceramics International.*, 2019.
- [56] Grandi, S., Tomasi, C., Cassinelli, V., Cucca, L., Profumo, A., Mustarelli, P., & Balduini, C., SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels: The Problem of Boron Leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(14), 1631-1637, 2012.
- [57] McFarland, B., & Opila, E. J., Sol-gel Derived Borosilicate Glasses and Thin Film Coatings on SiC Substrates: Boron Loss and Carbon Retention Due to Processing and Heat Treatment., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 449, 59-69, 2016.
- [58] Chou, K. S., Preparation of Monolithic Borophosphosilicate Glass by The Sol-gel Method, *Journal of Non-crystalline Solids*, 110(1), 122-124, 1989.
- [59] Güyagüler. T., Eds Köse, Arslan&Tannverdi, Türkiye Bor Potansiyeli, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, İzmir, 18-27, 2001.
- [60] Aytekin, V., Maden Mühendisliğine Giriş, Dokuz Eylül Üni. Mühendislik Fak. Yayınlan No: 167. İzmir; 271 s., 1995.
- [61] Griffin, T.S., Downing, T.L., Rio Tinto Borax's Pond Reprocessing and Sustainable Development. *New Developments in Mineral Processing*. 9. Balkan Mineral Processing Congress. Eds önal, Atak, Güney, Çelik&Yiice. Istanbul-319-324, 2001.
- [62] Karadeniz, M., Cevher Zenginleştirme Tesis Artıkları Çevreye Etkileri-Önlemleri. MTA-MAT Daire Başkanlığı, Ankara: 332 s., 1996.
- [63] Yaman, C, Maraşoğlu M., Bor Minerali Atıklarından Üretilen Camı Maddenin Olası Kullanım Alanları. 4.Seramik Kongresi. Anadolu Üniversitesi. Eskişehir 97-102., 1998.
- [64] Bentli, T., Özdemir, O., Çelik, M. S., & Ediz, N., Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri. In *The First International Boron Symposium*, pp. 250-258, 2002.
- [65] Ediz, N., Tinkal Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Borlu Suların Arıtılmasında Tek Kademeli Çözme Helezonu Kullanımı (Doctoral dissertation, Doktora Tezi. Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı. Eskişehir), 1999.

- [66] Sönmez, E., Özdağ, H., Özler, A., Sümer, G., Kırka Boraks İşletmesi Atık Killerinin Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Türkiye 13. Madencilik Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 561-566, 1993.
- [67] Yamık, A., Badruk, M., & Akçıl, A., Tinkal Cevherinden Elde Edilen Konsantre ve Artığın Kompaklaştırılması ve Konsantrenin Çözeltilmesi. Türkiye, 15, 6-9, 1998.
- [68] Ceylan, C., Utilization of Borax Sludge in Soft Subgrade Soil Stabilization. Diss. Middle East Technical, 2015.
- [69] Elbeyli, İ. Y., & Pişkin, S., Kinetic Study of The Thermal Dehydration of Borogypsum. Journal of Hazardous Materials, 116(1-2), 111-117, 2004.
- [70] Balaz, P., Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V., 2000.
- [71] Balaz P., Dutkova E., Fine Milling in Applied Mechanochemistry, Minerals Engineering, Vol.22, p.681-694, 2009.
- [72] Arık, H., Ekstraktif Metalurji Ders Notları, Gazi Üniversitesi, 2009.
- [73] [www.rigaku.com/en/handhelds](http://www.rigaku.com/en/handhelds), Erişim Tarihi: 28.03.2019.
- [74] Özkan, T.O. ve Yörücü, H., Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvar Çalışmaları, TÜBİTAK-MAM, 1986.
- [75] Erdin, N., Tarama Elektron Mikroskobunun Temel Prensipleri ve Numune Hazırlığı. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 102-124, 1987.
- [76] Ono D, Bamba T, Oku Y, Yonetani T, Fukusaki E., Application of Fourier Transform Near-infrared Spectroscopy to Optimization of Green Tea Steaming Process Conditions. J Biosci Bioeng, vol:112 No. 3, 247-251, 2011.
- [77] Lin SY, Wang SL., Advances in Simultaneous DSC–FTIR Microspectroscopy for Rapid Solid-state Chemical Stability Studies: Some Dipeptide Drugs as Examples. Adv Drug Delivery Rev, 64 (2012) 461-478, 2011.
- [78] [www.merlab.metu.edu.tr/tr/termal-iletkenlik-analiz-cihazı-tic](http://www.merlab.metu.edu.tr/tr/termal-iletkenlik-analiz-cihazı-tic), Erişim Tarihi:16.07.2019.
- [79] [www.biyoküre.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir](http://www.biyoküre.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir), Erişim Tarihi: 02.04.2019.

- [80] [www.kimyasaldeneyler.blogspot.com/2013/05/ir-krmz-otesi-spektroskopisi](http://www.kimyasaldeneyler.blogspot.com/2013/05/ir-krmz-otesi-spektroskopisi), Erişim Tarihi: 06.04.2019.
- [81] [www.photometrics.net/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem](http://www.photometrics.net/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem), Erişim Tarihi: 09.04.2019.
- [82] [www.merlab.metu.edu.tr/tr/parcacik-boyut-analiz-cihazı](http://www.merlab.metu.edu.tr/tr/parcacik-boyut-analiz-cihazı), Erişim Tarihi: 09.04.2019.
- [83] Sasikumar, C., Rao D.S., Srikanth S., Ravikumar B., Mukhopadhyay N.K., Mehrotra S.P., Effect of Mechanical Activation on The Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Beach Sand Ilmenite from Orissa, India. *Hydrometallurgy*, 75, 189–204, 2004.
- [84] Kaşgöz, A., Misono, T., & Abe, Y., Sol–gel Preparation of Borosilicates. *Journal of Non-crystalline Solids*, 243(2-3), 168-174, 1999.
- [85] Li, B., Yue, Z., Zhou, J., Gui, Z., & Li, L., Low Dielectric Constant Borophosphosilicate Glass–ceramics Derived from Sol–gel Process. *Materials Letters*, 54(1), 25-29, 2002.
- [86] Wang, S. T., Chen, M. L., & Feng, Y. Q., A Meso-macroporous Borosilicate Monolith Prepared by a Sol–gel Method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 250-254, 2012.
- [87] Thomas, B. J., Shaffer, M. S., & Boccaccini, A. R., Sol–gel Route to Carbon Nanotube Borosilicate Glass Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), 837-845, 2009.
- [88] Copenhaver, K. E., & Nadler, J. H., Sol-gel Synthesis and Characterization of Annealed Pyrolytic Graphite/Sodium Borosilicate Glass Composites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 459, 1-12, 2017.
- [89] Kumar, A., Mariappan, C. R., & Sarahan, B. S., Antibacterial and Structural Properties of Mesoporous Ag Doped Calcium Borosilicate Glass-ceramics Synthesized Via A Sol-gel Route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 431-437, 2019.
- [90] Shafi, S., Tian, J., Navik, R., Gai, Y., Ding, X., & Zhao, Y., Fume Silica Improves The Insulating and Mechanical Performance of Silica Aerogel/Glass Fiber Composite. *The Journal of Supercritical Fluids*, 148, 9-15, 2019.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Mehmet Gürsoy, 12.02.1995’de Bursa’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa’da tamamladı. 2013 yılında Emirsultan Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2013 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nü 2017 yılında bölüm üçüncüsü derecesiyle bitirdi. 2014 yılında çift anadal programı kapsamında başladığı Sakarya Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü’nü 2018 yılında bitirdi. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans öğrencisidir.