

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**ISI VE SES YALITIMI İÇİN ESNEK GRAFEN VE SİLİKA
AEROJELLERİN ÜRETİMİ**
Proje No: FCD-2016-6488

Proje Türü: Çok Disiplinli Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
İshak Afşin KARİPER
Eğitim Fakültesi/Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim dalı

Dr. Öğr. Hidayet ÖZDEMİR
Mühendislik Fakültesi/İnşaat Mühendisliği

Nisan/2018

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma FCD-2016-6488 kodu ile Erciyes Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir. İlgili birime verdiği maddi destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederiz. Aynı zamanda projeye laboratuvar ortamı sağlaması ve maddi desteklerinden dolayı YEK firmasına da teşekkürü bir borç biliriz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
<i>Katı Toz Silika Aerojellerin Isı Yalıtımına Asitlerin Etkisi</i>	
1. GİRİŞ	7
2. GEREKÇE VE TÖNTEM	8
3. BULGULAR	9
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	19
5. KAYNAKLAR	19
<i>Amorf Aerojel Grafen Oksit Üretimine Asitlerin Etkisi</i>	
1. GİRİŞ	20
2. GEREKÇE VE TÖNTEM	21
3. BULGULAR	22
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	32
5. KAYNAKLAR	32

ÖZET

Enerji tasarrufunun en önemli noktalarından biri enerjiyi verimli kullanmaktır. Isı enerjisini en verimli kullanmanın yolu ise yalıttır. Son zamanlarda özellikle ülkemizde binalara zorunlu hale getirilen dış cephe kaplamaları ısı tasarrufunda oldukça etkili olmuştur. Genellikle sentetik köpük ile %30-40 civarlarında ısı yalıtımı yapılabilirken, doğal kayalardan elde edilenlerle bu oran % 60 lara çıkmaktadır. Günümüzde yeni üretilmeye başlanan silika aerogeller ile bu oran neredeyse % 90 ı bulmaktadır.

Isı yalıtımıyla beraber şehirlerde yaşayan insanların en temel sorunlarından biri de yüksek ses ve gürültüdür. Uzmanlara göre şu anda tam olarak ispatlanamasa da ses kirliliği migren, baş ağrısı, stres gibi birçok rahatsızlığın temelini oluşturmaktadır. Bilinen sentetik malzemeler ile gürültü düzeyi düşürülse de, yine son yapılan çalışmalara göre grafen oksit aerogeller tıpkı silika aerogeller gibi neredeyse sesin ve gürültünün tamamını emebilmektedir. Şu anda grafen ve silika aerogeller gibi ısı ve ses yalıtımı için mükemmel malzemeler üretilse de bunlar laboratuvar ortamından çok da fazla dışarıya çıkamamıştır. Bunun ana nedeni silika aerogellerin çok sert bir katı olması, grafen oksit aerogellerin ise çok kırılgan ve zayıf olmalarıdır. Her iki malzemenin de esnek olarak üretilmesi günlük hayatta inşaat sektöründe rahatlıkla kullanılabilir hale gelmesi demektir. Aynı zamanda bu malzemelerin binalara ya da diğer yapılara kaplanması da bir diğer sıkıntıdır.

Bu sebeplerden dolayı, bu projede ısı ve ses yalıtımı için katı toz halinde grafen ve silika aerogellerin sentezi ve üretimi üzerinde durulmuştur.

Abstract

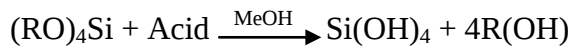
One of the most significant points of energy saving is to use energy efficiently. The most efficient way of using heat energy is insulation. The use of external masonry surfaces on the flats that has been made compulsory especially in our country has been very efficient in heat-saving. Usually 30-40% of the thermal insulation can be produced through synthetic foam, whereas this ratio is increased up to 60% when the material is obtained from natural rocks. Today, this ratio can reach up to almost 90% by the use of the newly produced silica aerogel. Beside thermal insulation, one of the most fundamental problems of the people who live in cities is loud sound and noise. According to the experts, sound pollution is the basis of many diseases such as migraine, headache, and stress, it cannot be proved yet, though. The noise level can be reduced to a certain level through synthetic materials, whereas the graphite oxide aerogel, just like the silica aerogels, can absorb almost all the sound and the noise, according to recent studies. Although excellent materials for thermal and sound insulation such as graphene and silica aerogel are being currently produced, they have not managed to get out of laboratory environment. The main reason for this is that the silica aerogels, are very hard solid And the graphite oxide aerogels are very fragile and weak. However, the flexible production of both of these materials will give rise to their considerable and widespread use in the construction industry sector. Furthermore, the use of these materials on the surfaces of the flats is a problem, as well. For these reasons, the synthesis and the production of solid powdered graphene and silica aerogels for the sake of thermal and sound insulation are emphasized in this project.

Katı Toz Silika Aerojellerin Isı Yalıtımına Asitlerin Etkisi

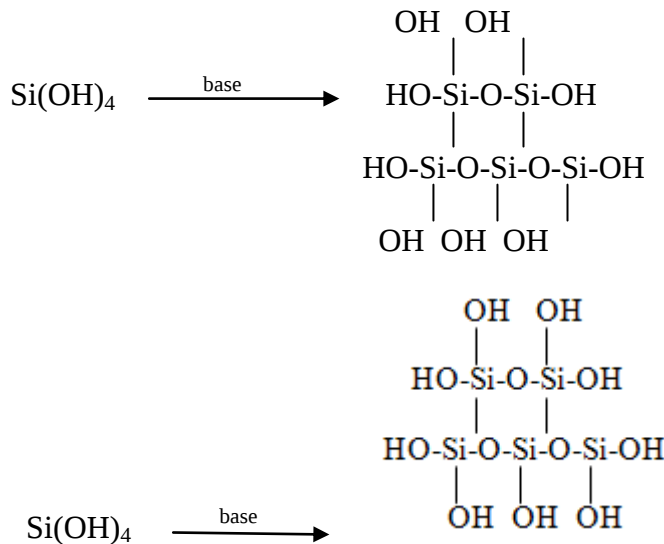
Giriş

Kimyacıların ilk başladıkları homojen sıvı çözeltilerden bu yana malzeme ve karışımlar dünyasında çok şey değişti. Metal alaşımlar gibi katı homojen karışımların yanı sıra kolloidler, süspansiyonlar, aerosol heterojen karışımların teknolojiye katkıları yatsınamaz. Bunlarla birlikte son yıllarda xerogel ve aerogeller üzerine de birçok çalışma yapılmaktadır. Özellikle silika aerogeller, gerek yüksek yüzey alanları ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), düşük yoğunlukları (40 kg/m^3), iyi ısı yalıtımı (termal iletkenlik: 0.02 W/mK) sağlamaları açısından gerekse ses yalıtımı açısından endüstride ve teknolojiye şimdiden yerini almış malzemelerdir [1-3].

Üç boyutlu silioksan köprülü bağ yapısıyla elde edilen polimerik silika aerogeller ısı yalıtımında [4], ses yalıtımında [5], elektrik devrelerinde [6] ve katalizör [7] olarak endüstride çok sık kullanılmaya başlandı. Silika aerogellerin bu özelliklere sahip olmalarının nedeni geometrik ve kimyasal yapılarında gizlidir. Genel olarak kondenzasyon polimerleşmesiyle Si-O-Si zincirinin uzayıp gitmesiyle bilinirler. Bu tür Si-O bağları gerek katalizör görevini üstlenmekte gerekse düşük dielektrik sabiti değeriyle elektronik devrede kullanılabilmektedirler. Bu yapıya $\text{CH}_3\text{-Si-O-}$ ya da $\text{CH}_3\text{-O-Si-O-}$ yapısı katıldığında su sevmeyen hidrofobik bir yapıya dönüşebilmektedirler. Aynı zamanda reaksiyon sonunda azotlu ortamda kurutma yapıldığında geniş bir yüzey alanına ve iyi bir ısı ve ses yalıtım özelliğine sahip olurlar. Silika aerogellerin üretimi için süper kritik ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Önce asit katalizörlüğünde hidrolize uğrarlar:



Daha sonra ise baz ilave edilerek kondenzasyon polimer mekanizmasıyla aerogel üretilir:



R grupları metil, etil ...v.b. gibi gruplar olabileceği gibi; metil ya da etil oksit grupları da olabilirler. Bu yapı üç boyutlu olarak uzayıp devam edebilir. Eğer metanolle süper kritik ortamda reaksiyon gerçekleşmez ise; yani sadece asit ve baz katalizörlüğünde devam edilirse çok daha sert silika xerogeller elde edilir. Aerojeller için de yüksek oranda hava barındıran gözenekli katılardır. Xerogeller ise içinde düşük oranda hava barındıra katılardır. Araştırmacılar gerek xerogellerin gerekse aerojellerin (süper kritik CO₂ ortamında üretilen) kırılgan ve nem adsorplayan özelliklere sahip oldukları için esnek aerojel üretimini araştırmaya başlamışlardır [8]. Bunun için tetramethoxysilane (TMOS) [9] ya da tetraethoxysilane (TEOS) [10] yerine methyltrimethoxysilane (MTMS) [11] ya da methyltriethoxysilane (MTES) [12] başlatıcı reaktifi kullanmaya başladılar.

Biz bu çalışmada literatürdeki tam tersine standart olarak silika aerojel üretimi için kullanılan asidin dışında farklı asitleri de reaksiyonda denedik. Aynı zamanda normal oda şartlarında kurutma yaparak yine çok hafif katı toz numuneler elde ettik. Bu farklı asitler elde edilen silika aerojellerin karakterizasyonunu yaparak ısı ve ses yalıtımına nasıl etki ettiğini inceledik.

Gereç ve Yöntem:

Malzemeler:

Tetraethoxysilane (TEOS), Laktik Asit (LA), askorbik asit (AA), hidroiyodik asit (HI), okzalik asit (OA), formik asit (FA), Malik asit (MA) ve metanol analitik saflıkta (Sigma Aldrich) malzemelerden seçilerek satın alındı.

Analiz:

Yapısal analizlerde FTIR analizleri Perkin Elmer 400 spektrometresi (DTGS dedektörlü 4 cm⁻¹ çözünürlüğe sahip, 10 kez taramalı ölçümler), XRD analizleri ise CuK α_1 radyasyon kaynağına sahip Rikagu RadB cihazıyla dakikada 3° tarama hızıyla 10°-90° aralığında 0.02° adımlarla ölçümler alındı. Elde edilen bileşiklerin kimyasal analizi için EDX ve yüzey analizleri için SEM analizlerinden yararlanıldı. Bunun için EVO40-LEO taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Isı ve ses yalıtımı ise ASTM standartlarına göre hazırlanmış ve referans maddeler ile kalibrasyonu yapılmış ses yutum cihazı ve ısı yalıtım cihazı ile yapıldı.

Metot:

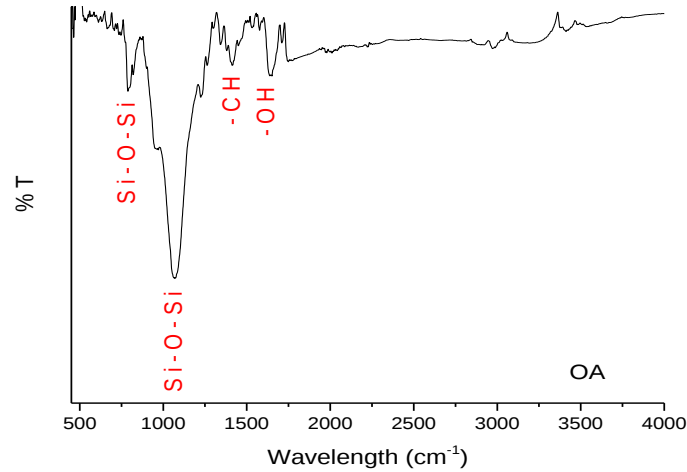
30 mL metanol içine 1.50 mL TEOS ve 1.82 g okzalik asit ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 33.70 mL NH₃ ilave edilerek yine aynı şartlarda 30 dk. Daha karıştırıldı. Daha sonra elde edilen jel karışım Süper kritik reaktörüne aktarıldı ve 10 mL

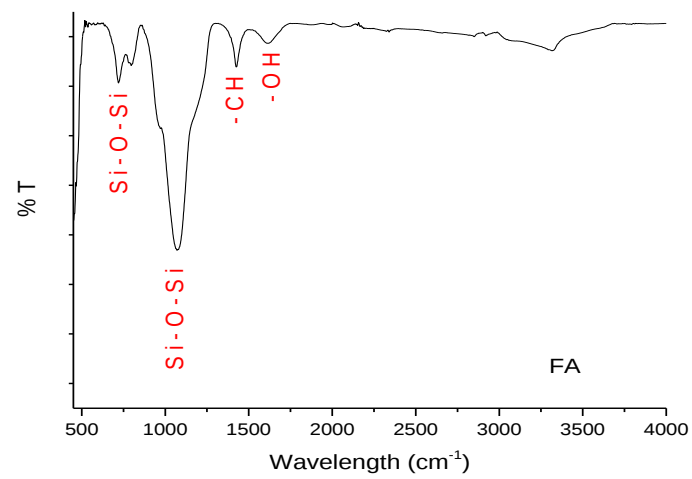
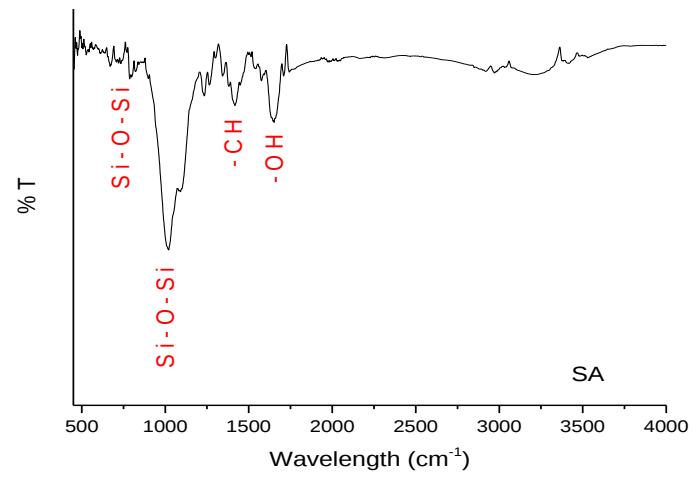
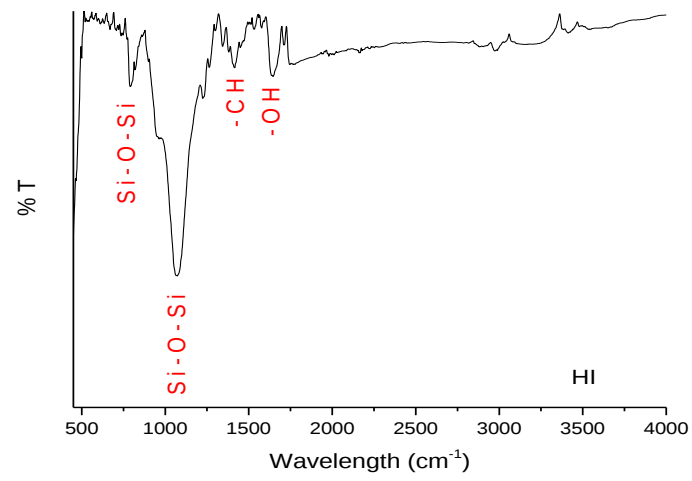
daha metanol ilave edildi. Reaktörün ısısı 528 K ne basınç ise 10 MPa ayarlandı. Bu metot her seferinde aynı mol miktarında sitrik Asit (SA) (6.61 g), askorbik asit (AA) (6.05 g), hidroiyodik asit (HI) (2 mL), formik asit (FA) (1.5 mL), Malik asit (MA) (3.37 g) için tekrarlandı.

Bulgular:

Deneyisel Veriler ve Sonuç:

FTIR analizleri hiçbir işlem yapılmadan direk numunelerden alındı. Şekil 1 de de görüldüğü gibi 781 cm^{-1} ve 1066 cm^{-1} civarlarında -Si-O pikleri gözlenirken 1637 cm^{-1} de -OH pikleri tespit edildi. Bunun yanı sıra -CH pikleri çok zayıf da olsa kirlilik olarak göze çarpmaktadır. 950 cm^{-1} civarlarında görmemiz gereken -Si-OH piki -Si-O piki altında kaldığı net bir şekilde görülmektedir. Literatürde bu alanda FTIR ve XRD çalışmalarına rastlamak pek de mümkün değil. Ama Chen ve arkadaşları en azından silika aerogellerin NMR ve FTIR analizlerini yapmışlardı. Bu çalışmada 1033 cm^{-1} ve 776 cm^{-1} Si-O piklerini ve hatta bizim çalışmamıza göre çok daha fazla kirlilik piklerine de rastlamışlardır [8]. Bunun yanı sıra benzer bulguları Ochoa ve arkadaşlarıyla [13], Tillotson ve Hrubesh [14] de tespit etmiştir.





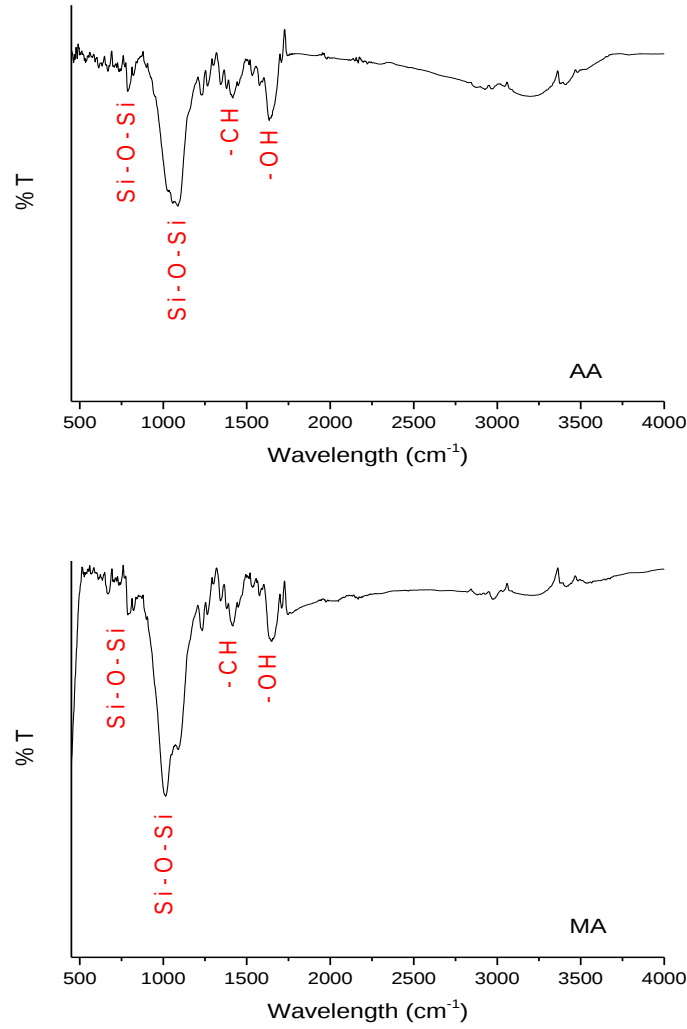


Fig. 1. FTIR spectrums of silica aerogels produced with different acids.

Şekil 2 de XRD analizleri verilmiştir. Verilerde herhangi bir temizleme ya da smooth işlemi yapılmamıştır. Bu analizlere göre sadece okzalik asit ve hidroiyodik asit ile yapılan sentezlerde kristal yapıya rastlanmıştır. Pocrifka ve arkadaşları ise sadece 21.70 ° de SiO₂ pikine rastlamışlardı [15]. Tam olarak silika aerogel üreten Ye ve arkadaşları ancak 1200 °C civarlarında tavladıktan sonra 22°-28°-32°-37° civarlarında SiO₂ piklerini tespit edebilmişlerdir [16]. Bunun gibi çok nadir bir-iki örnek dışında yüksek sıcaklıklara tavlamadan kristal yapıda silika aerogel üretilmiş çalışmalar bulunmamaktadır. Bizim çalışmamızda ise okzalik asit ve hidro iyodik asit dışında diğer asitler ile yapılan sentezlerde amorf yapıya rastlanmıştır. XRD verileri ayrıntılı olarak tablo 1 de sunulmuştur.

Tanecik büyüklüğü (Kristal boyutu) (D) ve bozuk yapı yoğunluğu (δ) gibi yapının bazı parametreleri XRD verilerinden elde edildi ve tablo 2 de sunulmuştur. Kristal boyutu Debye Scherrer's formülüyle hesaplandı,

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Burada D Kristal boyutu, λ X-ray dalga boyu, β piklerin yarı genişliğidir. Yapının tanecik büyüklüğü (Kristal boyutu) (D), bozuk yapı yoğunluğu (δ) FWHM değerleriyle hesaplandı.

Bozuk yapı yoğunluğu (δ) yapıdaki bozukluk hakkında bize bilgi verir,

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

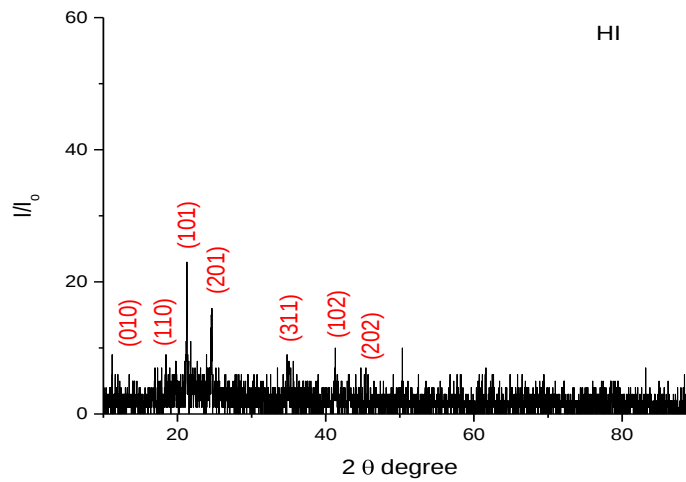
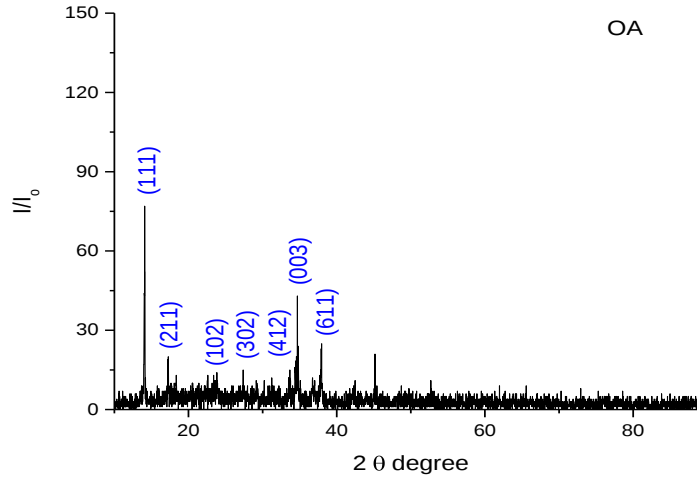
Table 1 XRD patterns datas of silica aerogel produced from oxalic acid and hydroiodic acid

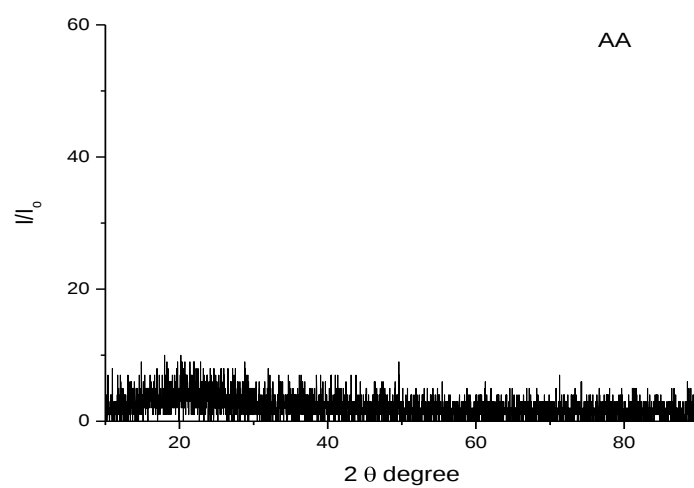
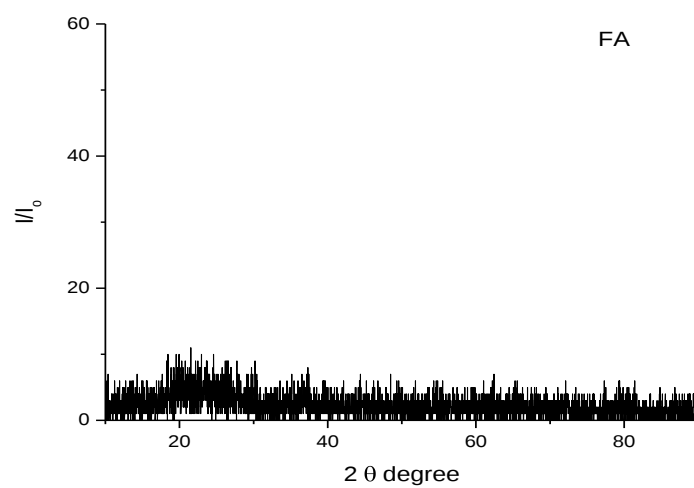
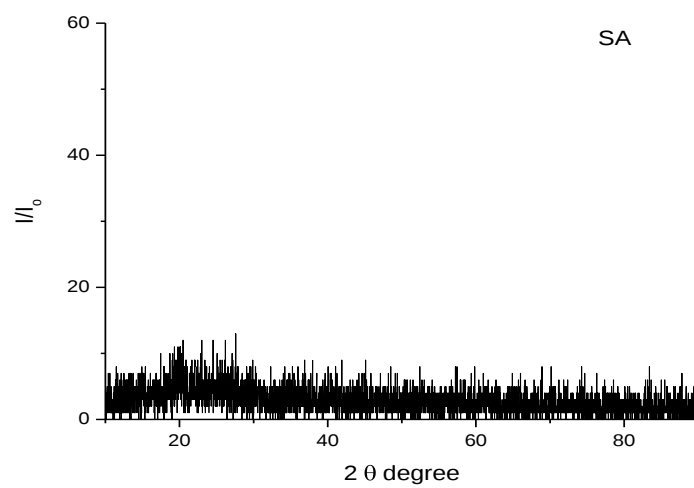
	(hkl)	2 θ obs.	2 θ cal.	I/I ₀	a	b	c	Structure
Oxalic Acid $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	111	14.050	14.066	100	15.15	15.15	7.77	Tetragonal
	211	17.292	17.347	35.6				
	102	23.587	23.619	29.8				
	302	29.014	28.967	27.7				
	412	33.572	33.533	32.8				
	003	34.581	34.589	57.5				
	611	37.870	37.890	41.1				
	(hkl)	2 θ obs.	2 θ cal.	I/I ₀	a	b	c	Structure
Hydroiodic Acid $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	010	18.454	18.450	41.2	12.66	4.80	4.43	Orthorhombic
	110	19.757	19.747	48.2				
	101	21.204	21.200	100				
	201	24.461	24.479	97.2				
	311	34.737	34.746	50.5				
	401	-	34.788					
	102	41.251	41.279	49.3				
	202	43.205	43.174	36.6				

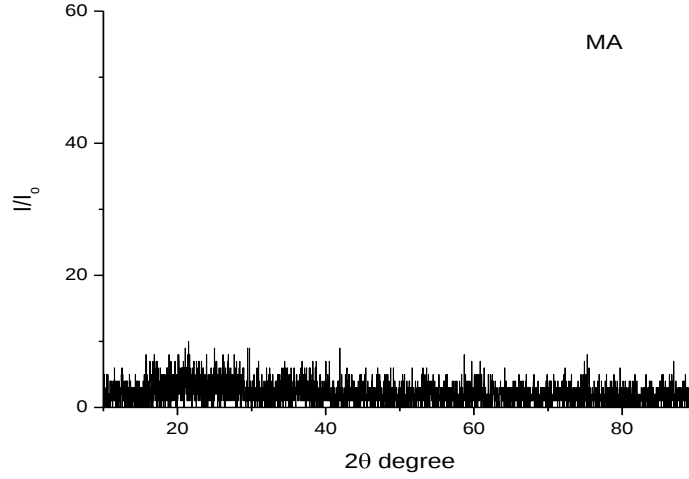
Table 2 D- δ values of silica aerogel produced from oxalic acid and hydroiodic acid

	D (nm)	$\delta \times 10^{12}$
Oxalic Acid	380	6.909
Hydroiodic Acid	138	52.428

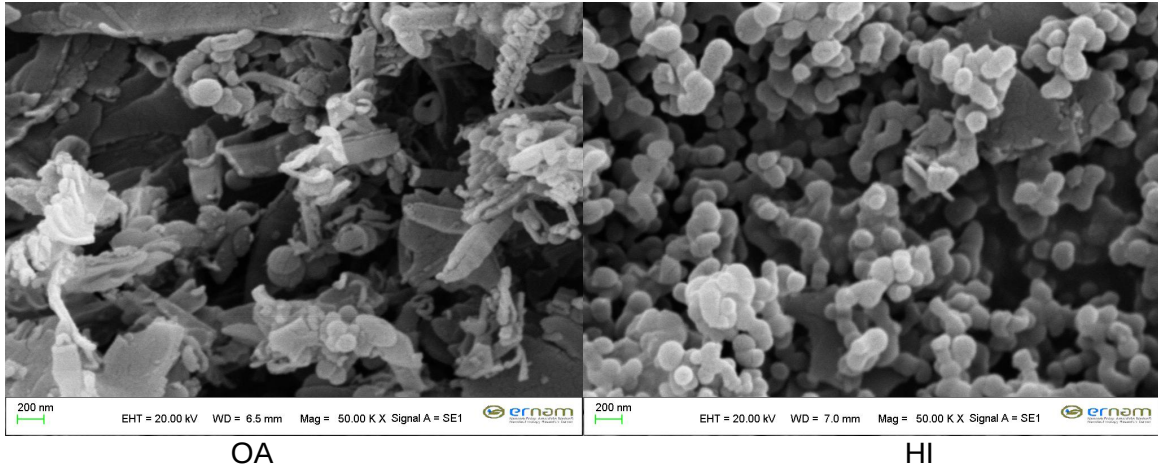
Tablo 2 deki değerleri literatürle karşılaştırmak oldukça zor çünkü araştırmacılar silika aerojeller ile ilgili yaptıkları çalışmalarda bu parametreleri pek de dikkate almamışlardır. Hidroyodik asit katalizörlüğünde üretilen silika aerojellerin kristal boyutunun daha küçük ama yapıdaki çıkıkların ya da pürüzlülüklerin daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Bu sonuçlar SEM görüntüleriyle de uyumludur.

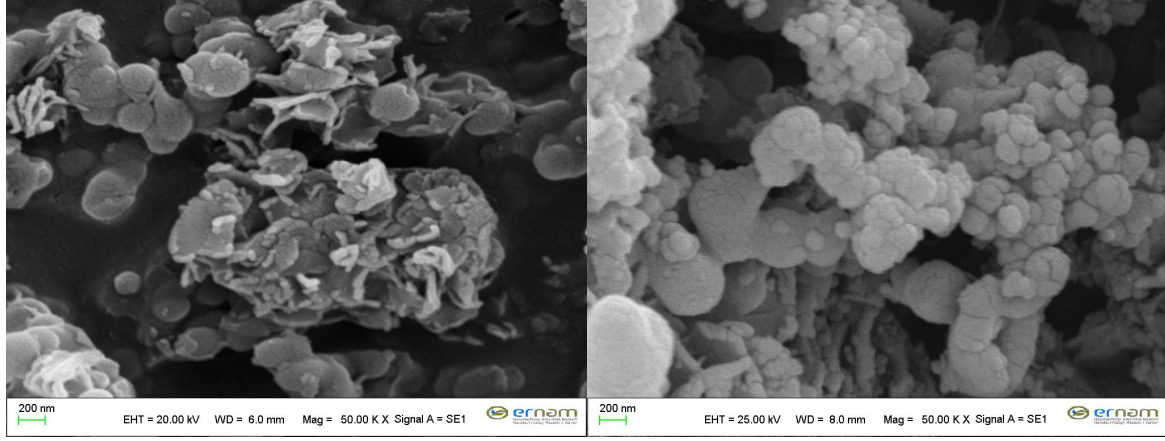






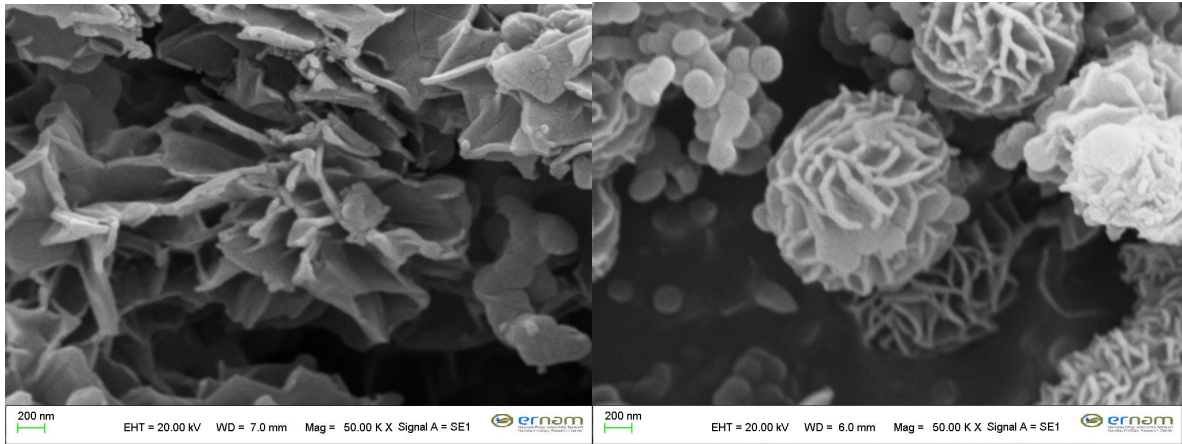
SEM görüntüleri şekil 3 de verilmiştir. Hidroiyodik asit ve Formik asit ile sentezlenen silika aerogellerin yüzey görüntüleri birbirlerine çok benzemektedir. Yapıya daha çok küresel tanecikler hakimdir. XRD analizinde çok şiddetli pikleri tespit edilen ve en iyi kristallenen okzalik asit ile üretilen silika aerogelin oldukça dağınıktır ve strik asitle sentezlenen silika aerogelinkine benzerlikler göstermektedir. En ilginç yapı ise maleik asit ile sentezlenen silika aerogelde gözlenmiştir. Hidroiyodik asit ve Formik asit ile sentezlenen silika aerogellerin yüzey görüntülerine benzer çalışmalar literatürde sıkça rastlanmaktadır ve hatta silika nanopartikülleri de andırmaktadırlar [17-19].





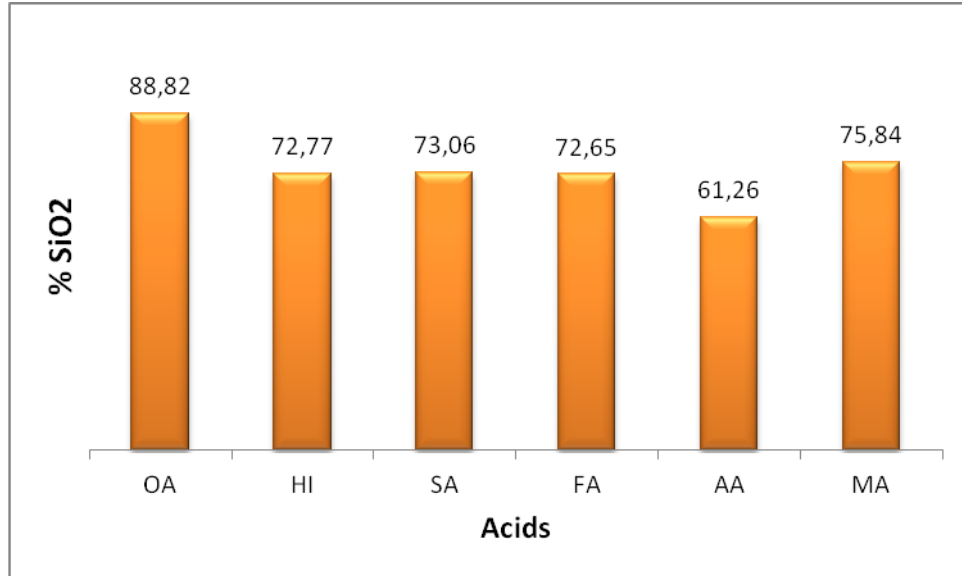
SA

FA



AA

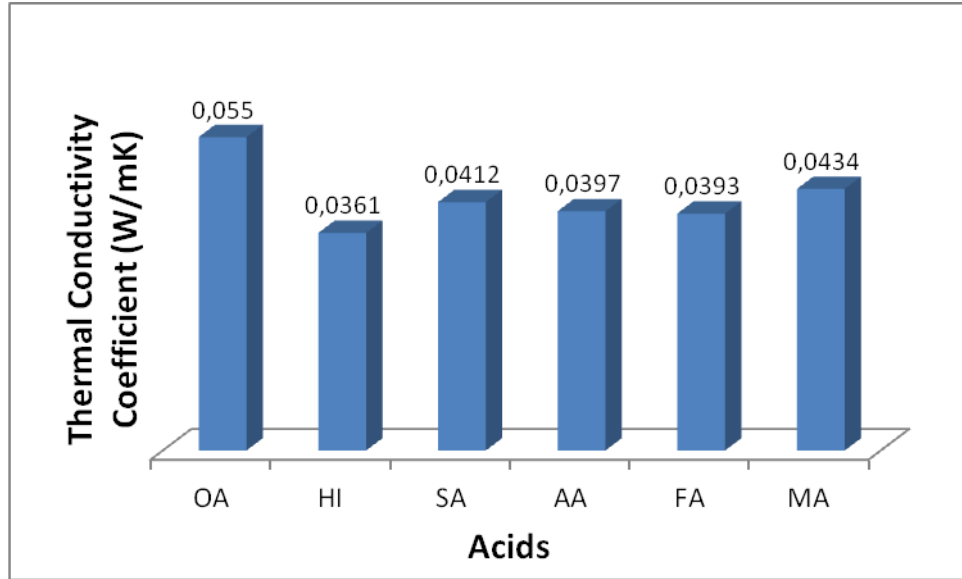
MA



EDX analizleri şekil 4 de verilmiştir. Araştırmacılara göre yapıdaki SiO_2 miktarı silika aerogelin fiziksel özelliklerine de etki etmektedir. Aslında üretilen malzeme her ne kadar saf SiO_2 gibi görünse de çok yüksek sıcaklıklarda ve süper kritik gibi bir ortamda gerek ilave

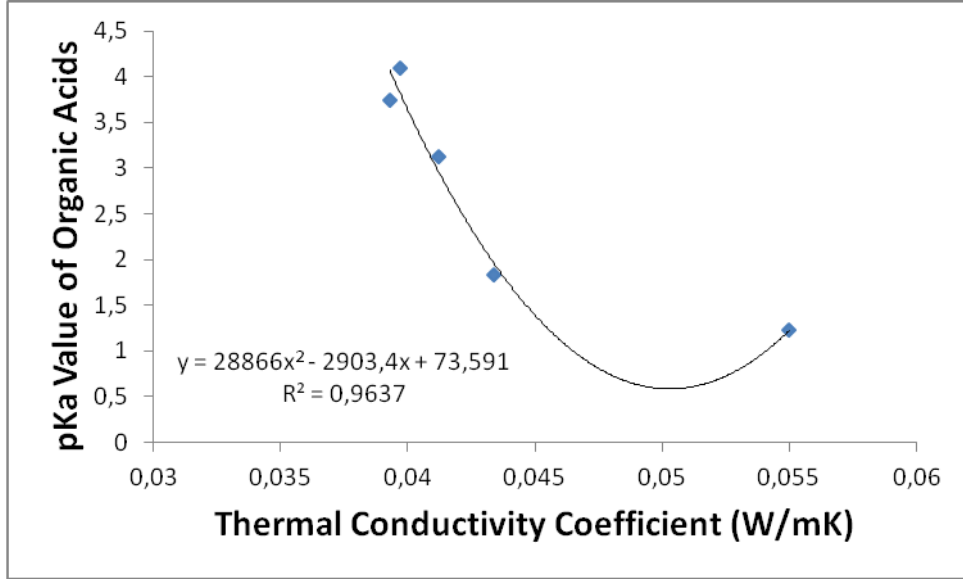
edilen reaktiflerden gerekse reaktörden kirlilik unsurları yapıya katılabilmektedir. Bizim çalışmamızda en yüksek SiO₂ miktarı OA ile sentezlenen silika aerjelde tespit edilmiştir.

Şekil 5 de farklı asitler ile üretilen silika aerjellerin ısı iletim katsayıları verilmiştir.



Şekil 5. Termal İletkenlik Katsayıları

Literatürde çok sık olarak silika aerjellerin sentezinde kullanılan okzalik asit ile üretilen silika aerjelin ısı iletkenlik katsayısı 0.0550 W/mK ile en yüksek değere sahiptir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi sentezde farklı bir asit kullanıldığında ısı iletkenlik katsayısı da değişim göstermektedir. Yapısal analizlerine baktığımızda FTIR spektrumlarında herhangi bir farklılık gözlenmez iken, sadece XRD analizlerinde SA, AA, FA ve MA ile üretilen silika aerjeller amorf yapı bulguları gösterirken, OA ve HI ile üretilen silika aerjeller kristal yapıda tespit edilmiştir. OA ile sentezlenen silika aerjellerin kristal boyutları HI ile sentezlenen silika aerjellerin kristal boyutlarından çok büyük olduğundan ısı iletim katsayısı yüksek çıkmıştır diye biliriz. Fakat bu seferde amorf yapıların kristal yapıya oranla ısı iletim katsayısının neden daha düşük olduğunu bu mantık ile açıklayamayız. Bununla birlikte bu asitlerin içindeki tek protonlu asit olan HI asidi sentezlenen aerjeli verilerden çıkardığımızda, diğer çok protonlu organik asitler ile sentezlenen aerjeller için bir genelleme yapılabilir.

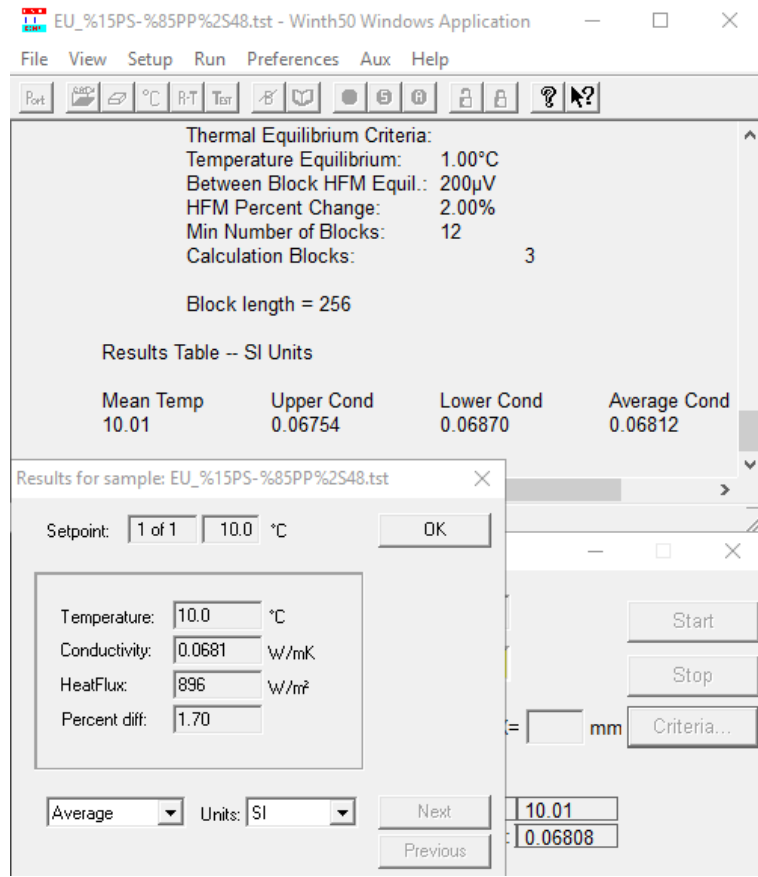


Şekil 6. Organik Asitlerin pKa değerlerine karşı sentezlenen aerojellerin ısı iletkenlik katsayıları

Şekil 6 da görüleceği gibi aerogel sentezinde kullanılan asitlerin pKa değerleri ile aerogelin ısı iletkenlik katsayısı arasında ciddi bir ilişki göze çarpmaktadır. Kullanılan asitlerin pKa değerleriyle ısı iletkenlik katsayıları arasında parabolik bir ters orantı görülmektedir. HI gibi inorganik asitleri bu sınıflandırmanın ve genellenmenin dışında tutmak daha mantıklı gelmektedir.

Genel olarak ise farklı sentezlenen katı toz aerojellerin literatürdeki fused silica (1.38 W/mK), silisyum dioksit (1.4 W/mK) ve hatta nanopartikül olarak üretilen SiO₂ (1.4 W/mK) nin ısı iletkenlik katsayısından daha düşük olduğu görülmüştür [20-21]. Fakat CO₂ li ortamda üretilen gerçek aerojellerin ısı iletkenlik katsayılarından (0.015-0.020 W/mK) daha yüksek olduğu da tespit edilmiştir. Buna rağmen bu yöntemle çözücünün geri kazanımıyla tekrar kullanılabileceğini düşünürsek oldukça iyi bir metodun geliştirildiğini söyleyebiliriz.

Aynı zamanda bu halde katı yoz silika aerojeller ekstrüksiyon makinesi yardımıyla polimerlerin içine katkılanabilmektedir. Şekil 7 de katkılama yapılmış plastik özelliğe sahip polimerlerin ısı iletim katsayıları verilmiştir. Ekstrüksiyon makinesine karışım şu bileşenlerde verilmiştir: %85 PP + %15 PS polimer karışımına % 2 katı toz aerogel ilave edilmiş ve ısı iletim katsayısı 0.0681 W/mK olarak bulunmuştur. Bu da plastik malzemelere de ısı yalıtımı yapabileceğimiz anlamına geliyor.



Şekil 7. %85 PP + %15 PS polimer karışımına % 2 katı toz aerojel ilavesi ile ısı iletim katsayısı

TARTIŞMA VE SONUÇ

Katı toz halinde silika aerojeller süperkritik ortamda üretildi. Yapılan çalışmaya göre hidroliz esnasında reaksiyona ilave edilen asidin aerojelin ısı yalıtımına etki ettiği görüldü. Hatta ilave edilen asidin pKa değerleriyle ısı iletim katsayısı arasında bir denklem türetildi. $pK_a = 28866\alpha^2 - 2903.4\alpha + 73.591$ gibi bir ifade türetildi. Fakat bu denklem HI asit gibi inorganik bir asit için geçerli olmadığı da anlaşıldı. Bu polinom denklem bize hidroliz sırasında ilave edilen asidin pKa değeriyle aerojelin ısı iletim katsayısı arasında yaklaşık olarak bir ters orantı olduğunu gösterdi. Bunun nedeni; asidin hidroliz esnasında elektron transferini yavaş ya da hızlı vermesiyle silikat bağ uzunluğuna etki etmesi ve dolayısıyla üç boyutlu kafes yapının oluşumunun da ısı yalıtımına etki ettiğinin de bir göstergesi olabilir. Buradaki Lewis asidinin elektronu hızlı ya da yavaş transfer etmesi aerojellerin oluşum hızı, gözeneklilikleri, yüzey alanı gibi birçok fiziksel özelliklerine etki etmektedir.

Kaynaklar

- [1] L.W. Hrubesh, Chem. Ind. 17 (1990) 824.
- [2] J. Fricke, A. Emmerting, Struct. Bonding 77 (1992) 27.
- [3] C.A.M. Mulder, J.G. Van Lierop, in: J. Fricke (Ed.), Aerogels, Springer, Berlin, 1986, p. 68.

- [4] K.I. Jensen, J.M. Schultz, F.H. Kristiansen, J. Non-Cryst. Solids 350 (2004) 351.
- [5] V. Gibiat, O. Lefeuvre, T. Woignier, J. Pelous, J. Phalippou, J. Non-Cryst. Solids 186 (1995) 244–255.
- [6] Y. Liu, L. Zhang, X. Yao, C. Xu, Mater. Lett. 49 (2001) 102.
- [7] S. Maury, P. Buisson, A.C. Pierre, J. Mol. Catal. B Enzym. 19–20 (2002) 269.
- [8] Liang Zhong, Xiaohong Chen, Huaihe Song, Kang Guo, Zijun Hu, Highly flexible silica aerogel derived from methyltriethoxysilane and polydimethylsiloxane, New Journal of Chemistry, 10 (2015) 1-7
- [9] Y. Duan, S. C. Jana, A. M. Reinsel, B. Lama and M. P. Espe, *Langmuir*, 2012, **28**, 15362-15371.
- [10] M. Barczak, P. Borowski and A. Dąbrowski, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, **347**, 114-120.
- [11] N. D. Hegde and A. V. Rao, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 6965-6971.
- [12] D. Y. Nadargi and A. V. Rao, *J. Alloys Compd.*, 2009, **467**, 397-404.
- [13] M. Ochoa, L. Durães, A. M. Beja and A. Portugal, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, 61, 51-160.
- [14] T. M. Tillotson and L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145, 44-50.
- [15] C. S. Ferreira, P. L. Santos, J. A. Bonacin, R. R. Passos, L. A. Pocrifka, Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂ /SiO₂ Nanocomposite, *Materials Research*. 2015; 18(3): 639-643
- [16] J. Ma, F. Ye, C. Yang, J. Ding, S. Lin, B. Zhang, Q. Liu, Heat-resistant, strong alumina-modified silica aerogel fabricated by impregnating silicon oxycarbide aerogel with boehmite sol, *Materials & Design* 131 (2017) 226–231
- [17] J. S. Kang, J. Lim, W.Y. Rho, J. Kim, D.S. Moon, J. Jeong, D. Jung, J. W. Choi, J.K. Lee, Y.E. Sung, Wrinkled silica/titania nanoparticles with tunable interwrinkle distances for efficient utilization of photons in dye-sensitized solar cells, *Scientific Reports* 6 (2016) 1-14
- [18] M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.P. Ebert, Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature, *International Journal of Thermophysics* 27(6) (2006) 1826-1843.
- [19] J.C.H.Wong, H. Kaymak, P.Tingaut, S. Brunner, M.M.Koebel, Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites, *Microporous and Mesoporous Materials* 217 (2015) 150-158
- [20] Patrick Combis, Philippe Cormont, Laurent Gallais, David Hebert, Lucile Robin, Jean-Luc Rullier, Evaluation of the fused silica thermal conductivity by comparing infrared thermometry measurements with two-dimensional simulations, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 101, 211908 1-4 (2012)
- [21] C. Pang, J.Y. Jung, J.W. Lee, Y.T. Kang, Thermal conductivity measurement of methanol-based nanofluids with Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 (2012) 5597–5602.

Amorf Aerojel Grafen Oksit Üretimine Asitlerin Etkisi

Giriş

Carbonaceous malzemeler bugün birçok alanda yaygın olarak kullanılıyorlar. Gözenekli yapıları, yüksek yüzey alanları ve yüzeylerine bağlanabilen fonksiyonel gruplar sayesinde biyo-uyumlu ve yüksek elektriksel özelliklere sahipler. Bunun yanı sıra araştırmacılar bu malzemeleri enerji

depolamada, süperkapasitörlerde, pillerde ve hatta güneş pillerinde bile kullanmaya başladılar. Bunun içinse daha çok aktif karbon, glassy carbon, carbon black gibi malzemeler kullanıldı [1-2]. Hatta nano boyutta üretimleriyle bu alanlar gittikçe genişlemeye başladı. Hatta özellikle ses yalıtımı için aerogel grafen oksit de üretilmeye başlandı. Çok bu malzeme yüksek hacim, düşük kütlesiyle ses dalgalarını emme özelliğine de sahipti.

Grafen oksit sp^2 hibritleşmesiyle bağ yapmış karbon atomlarının 2 boyutta bir düzlem oluşturmuş halidir. Bu bileşiğin sentezi için grafit başlangıç reaktifidir. Bu zamana kadar araştırmacılar bu malzemeyi sentezleyebilmek için kimyasal buhar depolama, karbon arc, electrochemical exploration ...v.b. gibi birçok metodu denediler. Ama bunların arasında en yaygın kolay ve ekonomik olanı Hummers metodudur. , $KMnO_4$ ve H_2SO_4/H_3PO_4 gibi yükseltgen malzemeler ile grafit reaksiyona girerken oksidasyon aşamasında potassium persulfate ve hydrogen peroxide ile grafen oksit tabakaları da birbirinden ayrılır. En büyük problem yüksek miktarda üretilmek istendiğinde grafen oksit tabakalarını birbirinden ayırma zorluğudur [3]. Bunun için indirgen olarak hydrazine [4-5], dimethylhydrazine [6], hydroquinone [7] ve $NaBH_4$ [8] gibi birçok reaktif denendi.

Araştırmacılar sentezledikleri bu grafen oksiti aerogel haline de getirmeyi başardılar. Aerojeller yüksek miktarda gözenekli yapıları sayesinde hava bulunduran gözenekli katılardır. Aerojellerin fiziksel özellikleri araştırmacıları bu konu üzerine gitmeye zorladı. Grafen oksit aerojeller de geniş yüzey alanları ($1300 \text{ m}^2/\text{g}$) [9], yüksek iletkenlikleri ve kapasitans özellikleri ($\sim 300 \text{ F/g}$) [10] sayesinde endüstride de çok geniş bir alanda kullanım olanakları olacağı tespit edilmiştir.

Biz ise bu çalışmada farklı asitler ile ürettiğimiz aerogel grafen oksitin yapısal özelliklerini inceledikten sonra ses yalıtımı için uygun bir malzeme olup olamayacağını tartıştık.

Gereç ve Yöntem

Deneyisel Kısım:

Malzemeler:

Grafit, Strik Asit (SA), asetik asit (AA), hidroiyodik asit (HI), okzalik asit (OA), formik asit (FA), Malik asit (MA) ve metanol analitik saflıkta (Sigma Aldrich) malzemelerden seçilerek satın alındı.

Analiz:

Yapısal analizlerde FTIR analizleri Perkin Elmer 400 spektrometresi (DTGS dedektörlü 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahip, 10 kez taramalı ölçümler), XRD analizleri ise $CuK\alpha_1$ radyasyon kaynağına sahip Rikagu RadB cihazıyla dakikada 3° tarama hızıyla 10° - 90° aralığında 0.02° adımlarla ölçümler alındı. Elde edilen bileşiklerin kimyasal analizi için EDX ve yüzey

analizleri için SEM analizlerinden yararlanıldı. Bunun için EVO40-LEO taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Ses yalıtımı ise ASTM standartlarına göre hazırlanmış ve referans maddeler ile kalibrasyonu yapılmış ses yutucu cihazı ve ısı yalıtım cihazı ile yapıldı. Ses yutumu için 200-6000 Hz frekanslarında ölçüm yapılmıştır. Ses yutumu için numuneler 1 mm kalınlığında hazırlanmıştır.

Metot:

Hummer metodu: Literatürdeki gibi ilk aşamasında buz banyosu içerisinde 3 g toz grafit, 1.5 g sodyum nitrat (NaNO_3), 70 mL %96,4'lük sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edilir ve 1 saat karıştırılır. Hazırlanan banyo içerisindeki karışıma 9 g potasyum permanganat (KMnO_4) eklenir. Karışım buz banyosundan çıkartılıp 2 saat karıştırılır. Daha sonra karışıma yavaşça 300 mL deiyonize su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilir. Karışıma 6 mL hidrojen peroksit (%35.7), karışım sıcaklığı yine 40 °C'yi geçmeyecek şekilde eklenip 2 saat karıştırılır. Karışımın renginin siyahtan kahverengiye dönüşür. Daha sonra karışım deiyonize su ile pH=7 oluncaya kadar yıkanır ve filtrelendir. Filtreleme işleminden sonra kalan malzeme 60 °C'de etüvde 24 saat kurutulur [11].

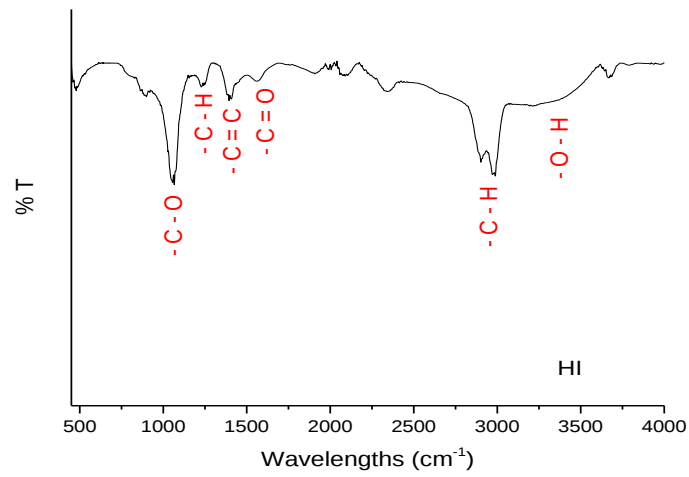
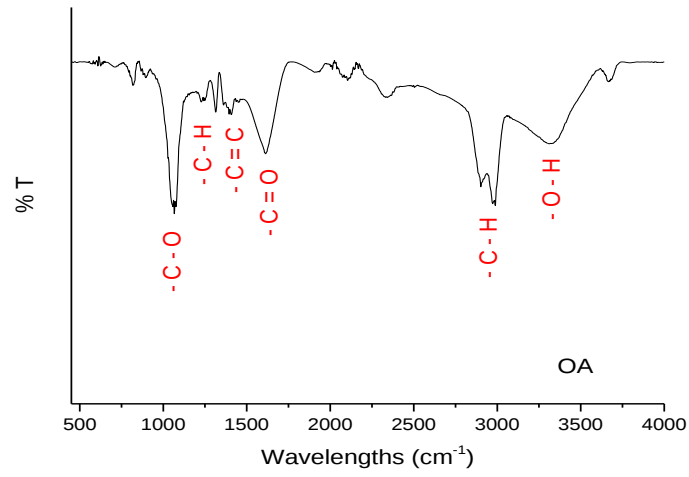
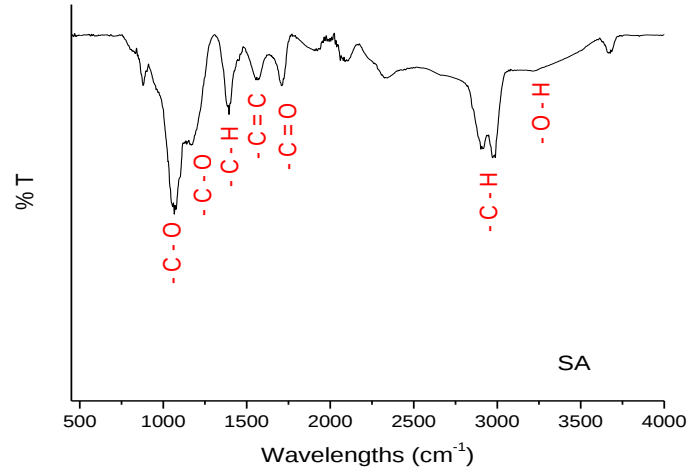
Grafen oksit aerogel: 0.2 g GO 40 mL izopropil alkol 0.95 g strik asit (SA) ve 2 mL aseton karıştırılıp ultrasonik banyoda 30 dk. Da çözüldü. Daha sonra elde edilen jel karışım Süper kritik reaktörüne aktarıldı ve 10 mL daha izopropil alkol ilave edildi. Reaktörün ısısı 528 K ne basınç ise 10 MPa ayarlandı. Bu metot her seferinde aynı mol miktarında okzalik Asit (OA), asetik asit (AA), hidroiyodik asit (HI), formik asit (FA), Malik asit (MA) için tekrarlandı.

Bulgular

DeneySEL Veriler ve Sonuç:

Şekil 1 de farklı asitlerin katalizörlüğünde üretilmiş grafen oksit aerojellerin FTIR analizleri görülmektedir. Bu çalışmada sadece net bir şekilde belirgin olan gruplar indislenmiştir. Hidroksil gerilmeleri (-OH) 3100-3200 civarlarında OA da çok belirginken diğer asitlerle sentezlenen grafen oksit aerojellerinde çok zayıf pikler olarak tespit edilmiştir. Grafen oksit aerojeller için karakteristik Epoksi ve alkoksi titreşim pikleri sırasıyla 1066 cm^{-1} ve 1179 cm^{-1} de gözlenmiştir. Karbonil grubuna ait titreşim piki C=O 1719 cm^{-1} de görülürken, Aromatik C=C titreşim pikleri 1560 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bunların yanı sıra tipik -CH alifatik pikleri 1385 cm^{-1} de ve $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ de tespit edilmiştir. SA ve OA asitleriyle sentezlenen grafen oksit aerojellerde karbonil pikleri diğerlerine göre daha şiddetlidir [12-13]. Bunun anlamı karbonil ve alkoksi gruplarının yapıda daha baskın olduğudur. Hemen hemen bütün grafen

oksit aerojellerin yüzeyinde alkoksi grubu daha yaygın iken OA ve SA ile sentezlenen grafen oksit aerojellerde karbonil gruplarının da baskın olduğu anlaşılmaktadır.



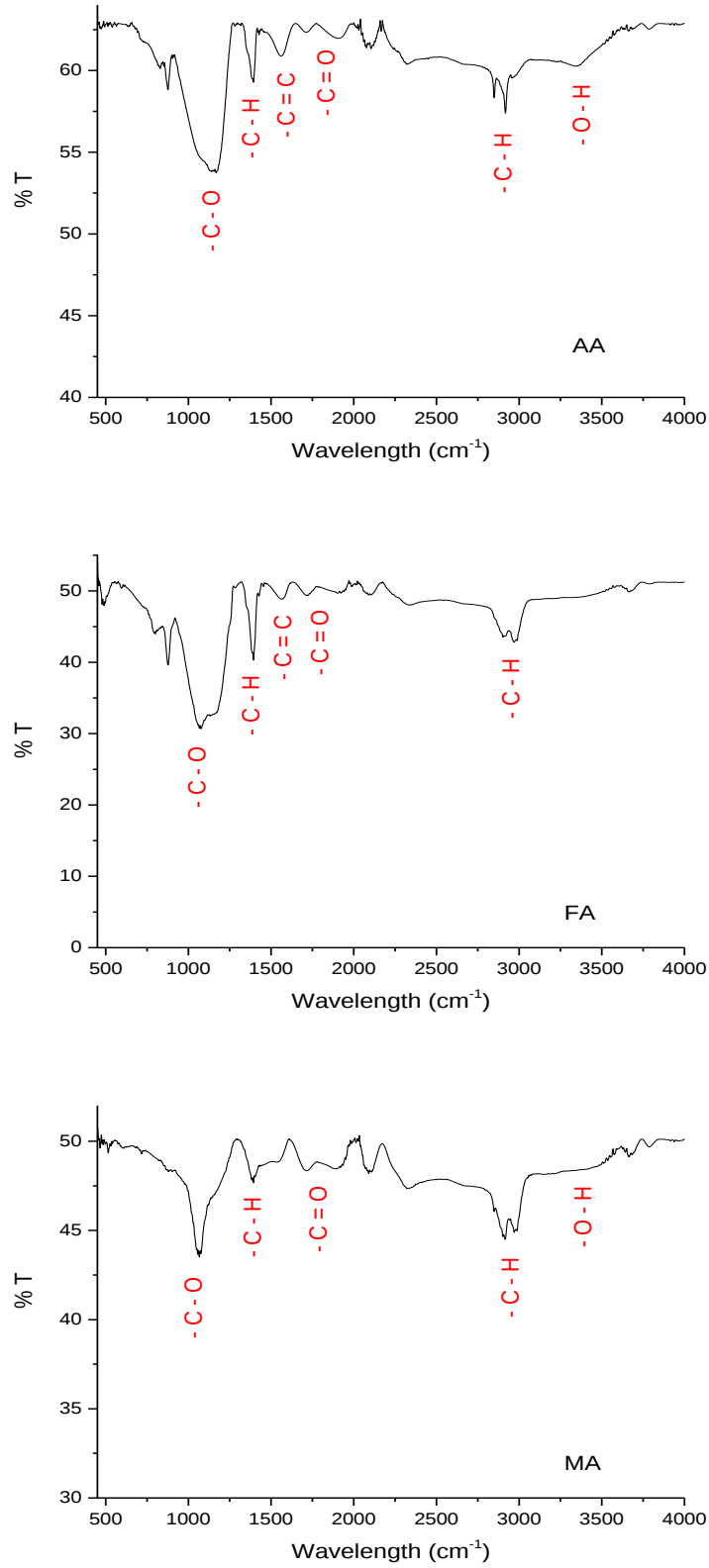
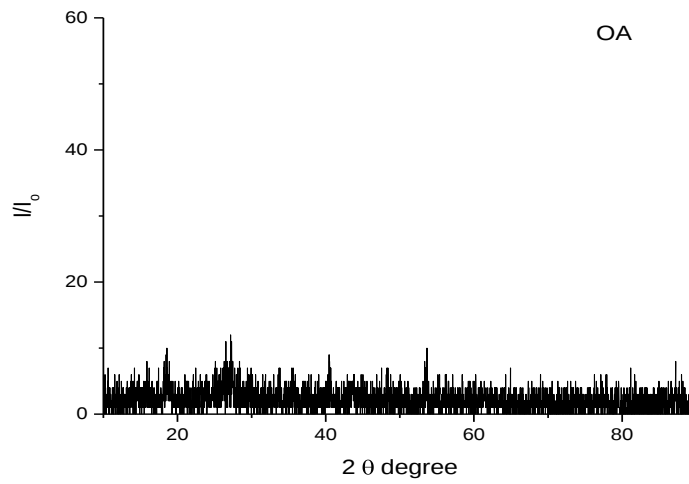
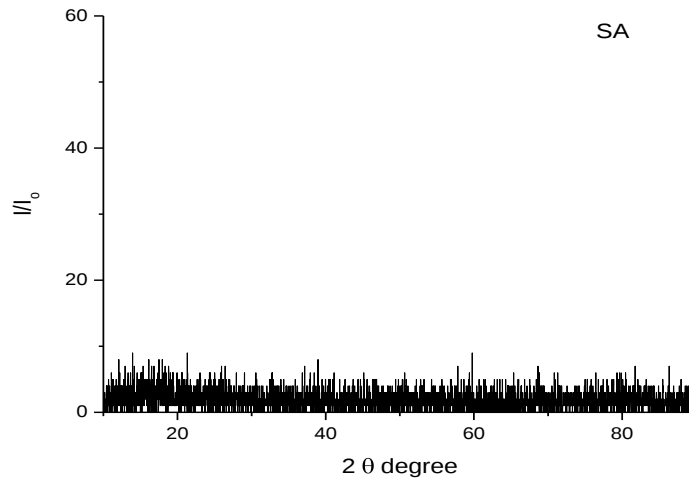
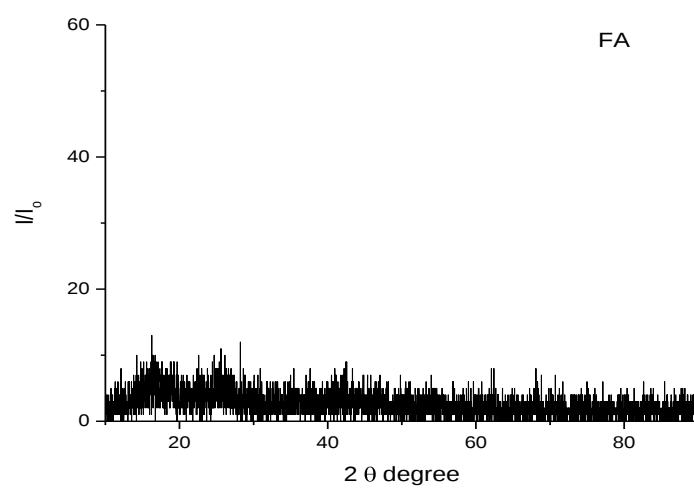
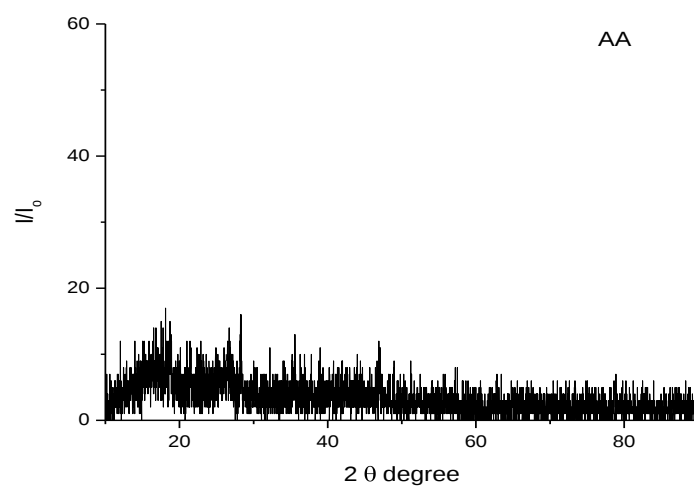
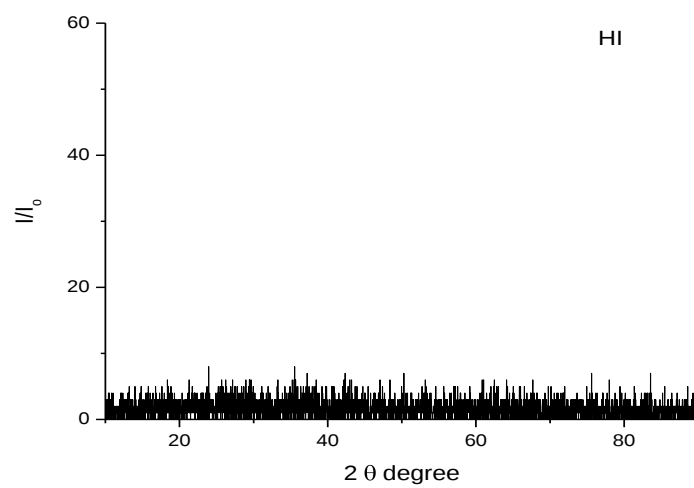


Fig. 1. FTIR spectrums of graphene oxide aerogels produced with different acids

Şekil 2 de farklı asitlerin katalizörlüğün de üretilmiş grafen oksit aerojellerin XRD patterns görülmektedir. Genellikle grafen oksit organik bir bileşik olduğu için amorf yapılar gözlenir.

Sadece CO₂ ortamda kurutma yapılırsa kristal pikleri gözlemlenebilir. Maleik asit dışında ki asitlerin katalizörlüğü ile üretilen grafen oksit aerojellerin amorf yapıya sahip oldukları görülmektedir. Aslında grafen oksit aerojel 20~11-12° civarlarında grafitin ise 20~27° civarlarında (002) yönlenmesiyle XRD piki tanınmış değerlerdir [14-15]. Fakat bizim ürettiğimiz (MA) grafen oksit aerojel aynı yönlenme ve aynı 2θ değerinde grafitte dönüşmüştür. Fakat fiziksel olarak grafitin tam aksine tipik bir aerojel gibi gözenekli bir katı ortaya çıkmıştır. Grafit aerojel ya da grafen aerojel olarak tanımlayabilmek içinse daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır.





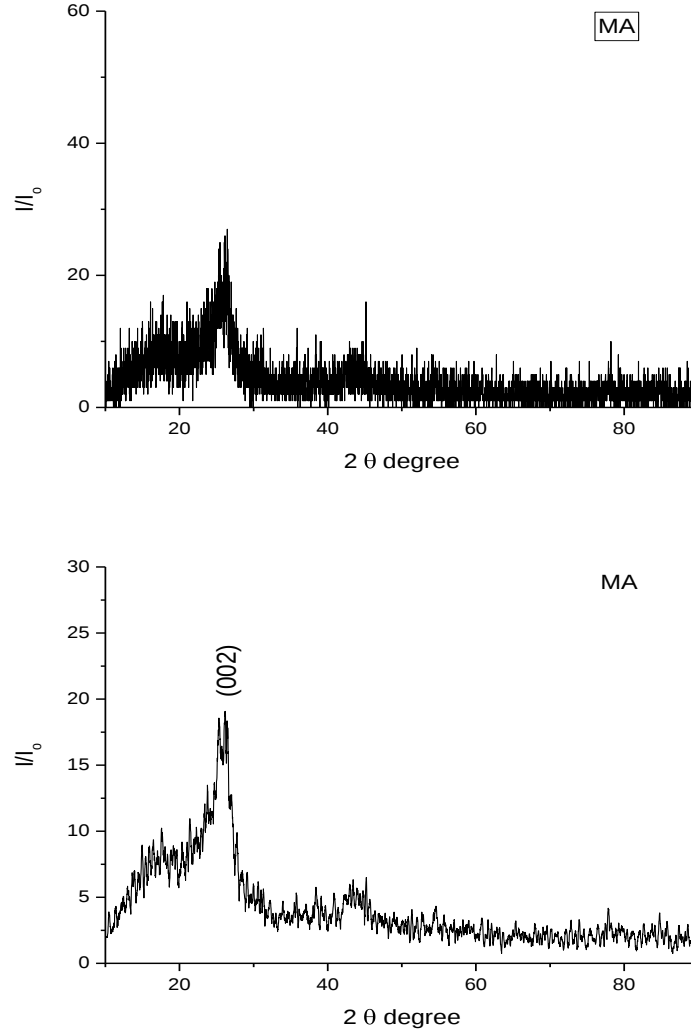


Fig. 2. XRD patterns of graphene oxide aerogels produced with different acids

Grafen oksit aerojellerin SEM görüntüleri şekil 3 de verilmiştir. En düzenli yapının OA ile sentezlenen grafen oksit aerogel olmasına rağmen HI asit ile sentezlenen grafen oksit aerogelin dikdörtgen ya da çokgen prizmalar şeklinde olduğu gözlenmiştir. Fakat bu yapının da XRD yapısı amorf çıkmıştır. Literatürde ise bu konuda çok dağınık bilgiler mevcut çok iyi kristallenmiş grafen oksit aerojeller CO_2 ortamda kurutmayla elde edilirken bazı çalışmalarda yapıları çok düzenli ağısı yapılarırken bazı çalışmalarda ise amorf yapıya benzer SEM görüntülerine rastlamak mümkündür [16].

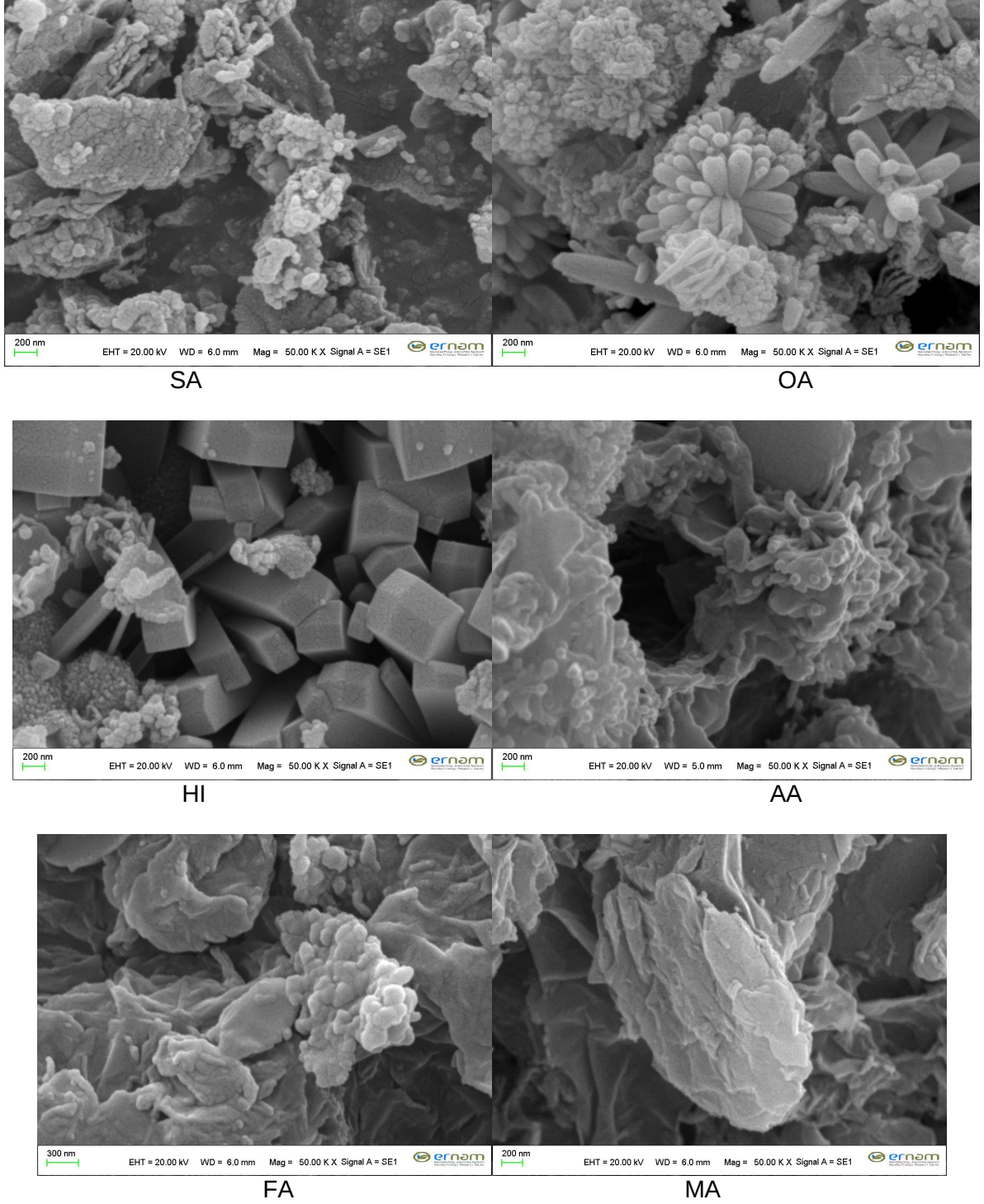


Fig. 3. SEM images of graphene oxide aerogels produced with different acids

Şekil 4 de farklı asitlerin katalizörlüğünde sentezlenen grafen oksit aerojellerin yüzde olarak karbon ve oksijen oranları verilmiştir. Yapıdaki bu iki temel atomun yüzdeleri bu malzemenin fiziksel özelliklerini de değiştirecektir. En yüksek yüzde % 6.17 ile FA katalizörlüğünde sentezlenen grafen oksit aerogel iken en düşük yüzde HI katalizörlüğünde tespit edilmiştir. Bu anlamda da literatürde çok az bilgiye rastlanmaktadır. Zamani ve Tabrizi [17] atık sularda metilen mavisini uzaklaştırmak için ürettikleri grafen oksit aerogelinde bu oranı % 3.82 olarak

göstermişlerdir. Bu anlamda AA, SA ve MA katalizörlüğünde üretilen grafen oksit aerojeller literatürle uyumludur diyebiliriz.

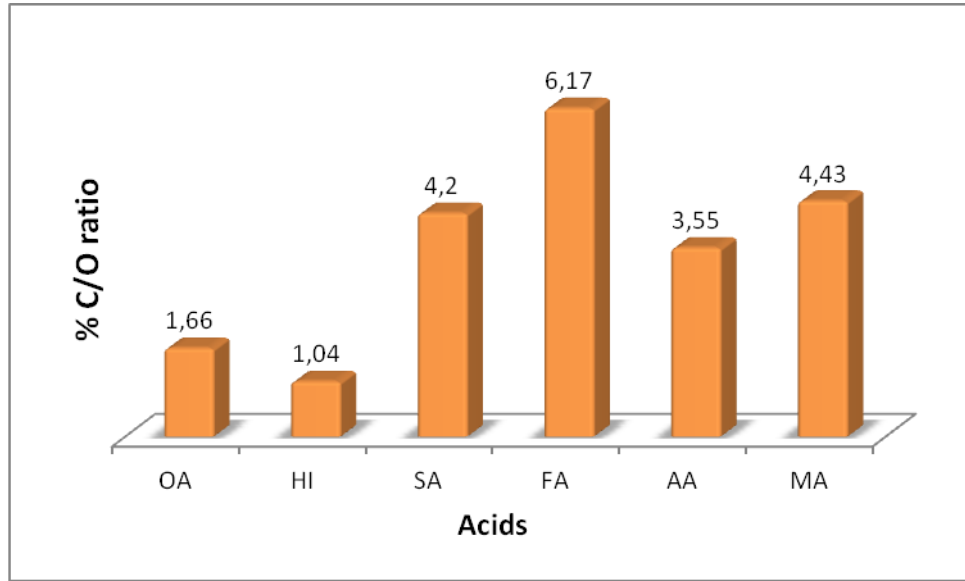
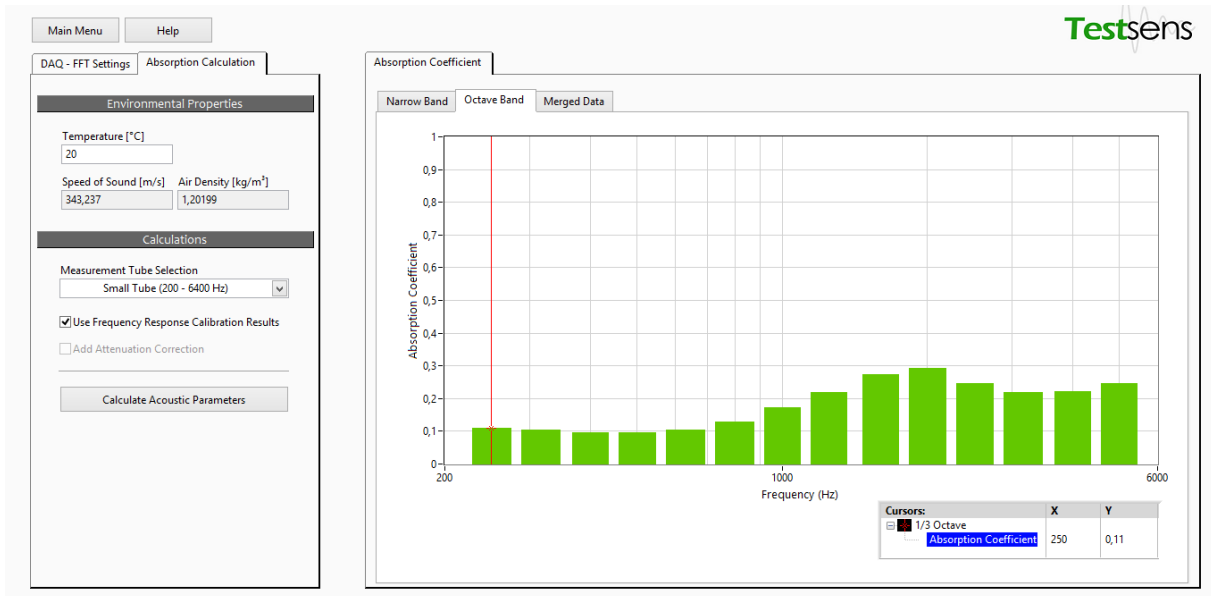
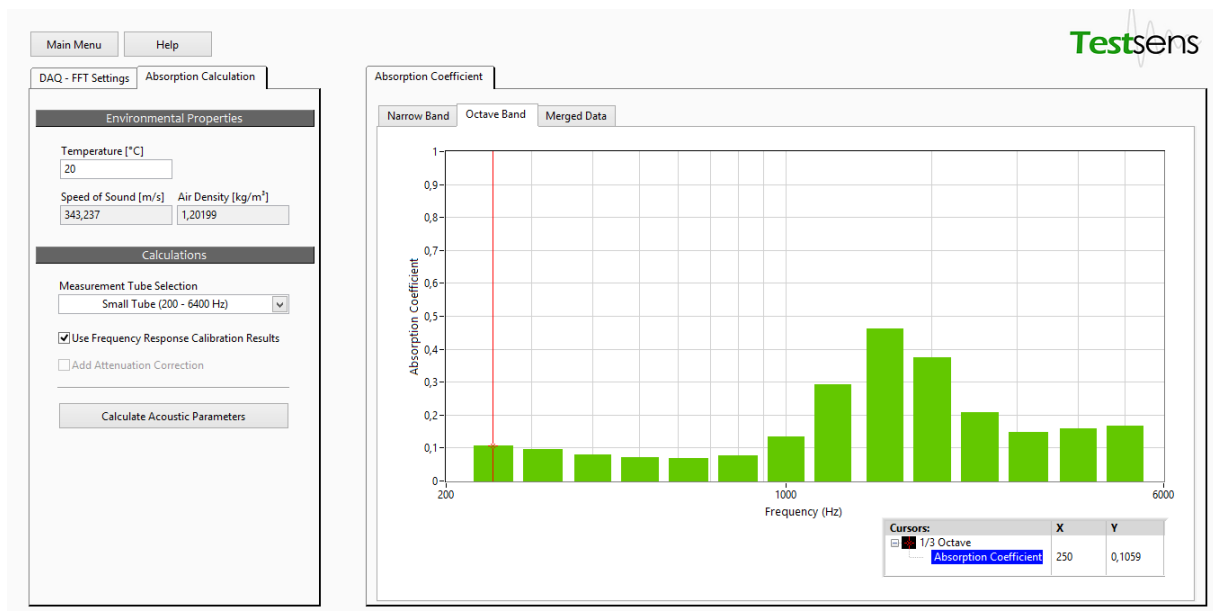


Fig. 4. EDX analysis of graphene oxide aerogels produced with different acids

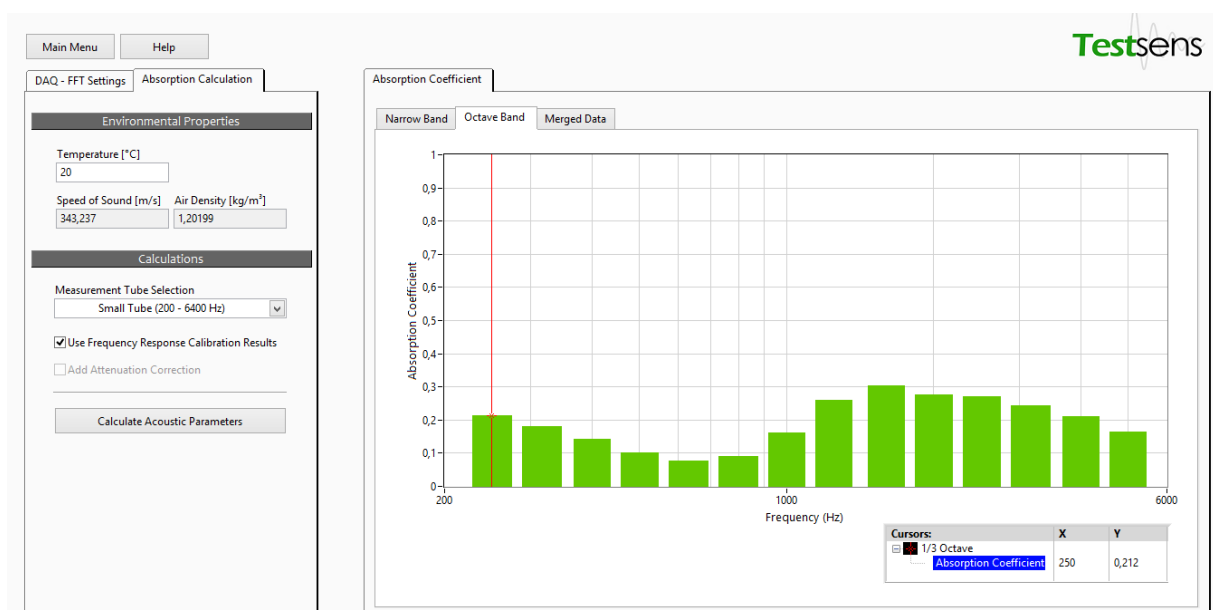
Daha öncede bahsedildiği gibi ses yutumu için 0.5-1 mm kalınlığında hazırlandı. Aşağıda ölçümlerin ayrıntılı sonuçları verilmiştir.



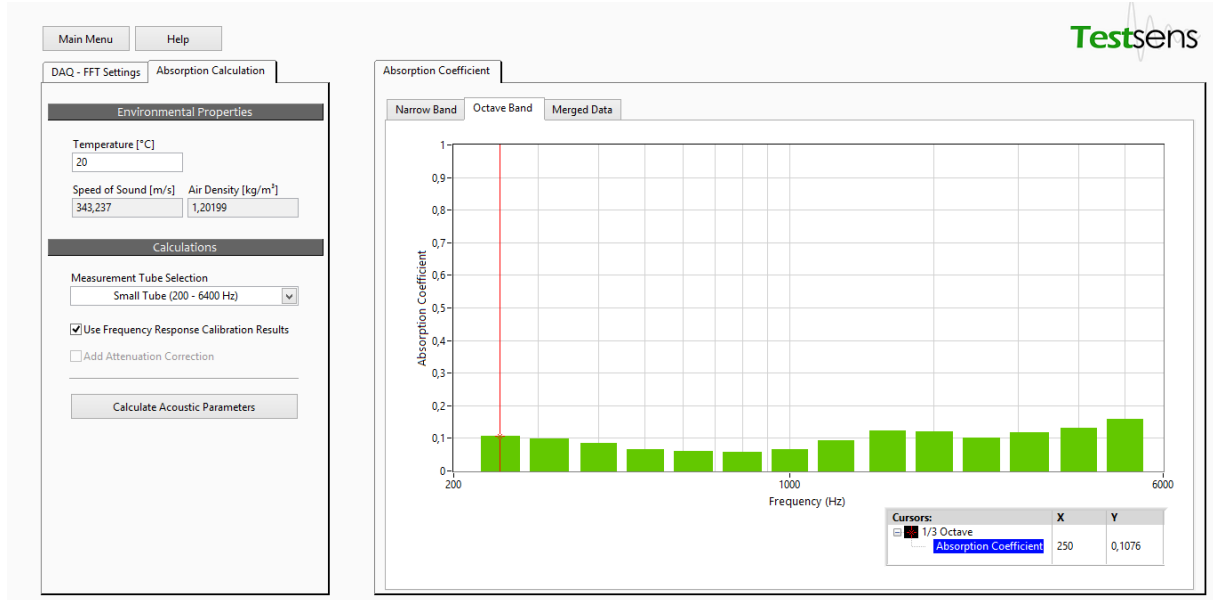
Okzalik Asit



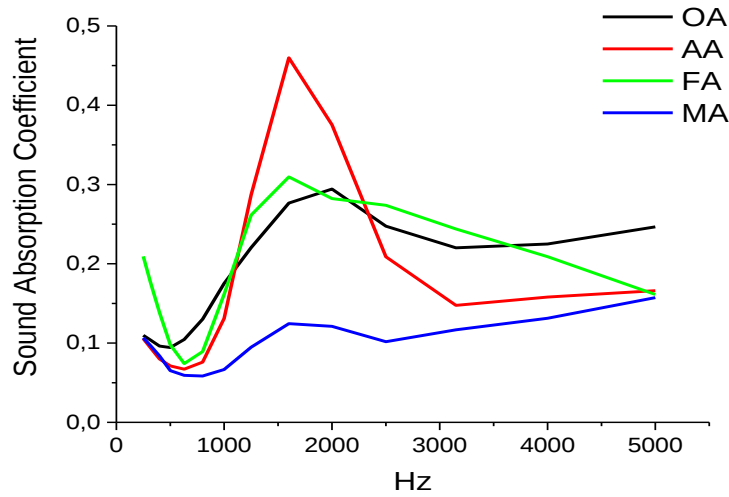
Asetik Asit



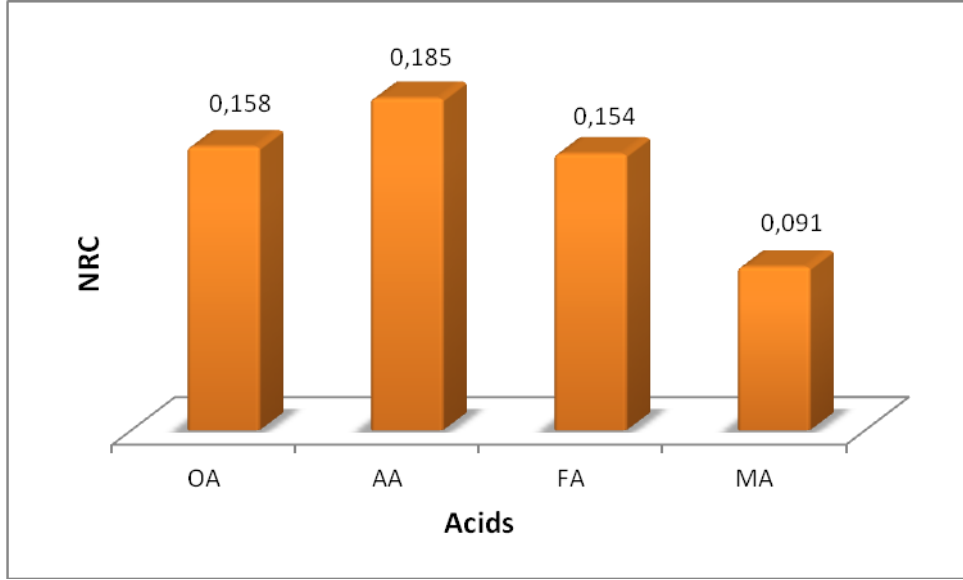
Formik Asit



Maleik Asit



NRC gürültü azaltım katsayısıdır. Bu analiz sonuçlarını NRC kapsamında toparlayabiliriz. Yalıtımda kullanılan ses yutum derecesinin bir göstergesidir NRC. NRC sadece 250-500-800-1000-2000 Hz deki ses yutum katsayılarının ortalamasından ibarettir. Örneğin NRC değeri 0.8 ise bu ses dalgalarının enerjisinin % 80 ni yuttuğunu % 20 sini yansıttığı anlamına gelir Yani bu değer 1 e ne kadar yakın ise o kadar ses yalıtımı için uygun bir malzemedir.



Bu NRC değerleri 1 mm kalınlığındaki numuneler için oldukça iyi sonuçlardır. Akustik panellerde 600 mm kalınlığında bile bu değer yaklaşık 0.8 civarlarındadır. 1 mm kalınlığında bu ölçümler bu malzemenin kalın halinin çok daha iyi olacağının göstergesidir. Özellikle asetik asit ile sentezlenen grafen oksit aerojellerin 2000 Hz civarlarında ses yutum katsayısının 0.5 civarlarında çıkması, bize her kullanılan asidin ses yutumu değerlerinin de nasıl farklı olabileceğini göstermiştir.

Tartışma ve Sonuç

Ses yutum katsayısı ölçümünde SA ve HI asitleriyle istenilen ölçümler gerçekleştirilemedi. Ses yalıtımında en önemli husus kalınlıktır. Numune ne kadar kalın olursa ses yalıtım katsayısı o kadar yüksektir ve ses yalıtımı da daha iyi sağlanır. Bu çalışmada görüldü ki; aerjel reaksiyonu sırasında farklı asitler ile hidrolizi sağlamak tıpkı ısı yalıtımında olduğu gibi ses yalıtımını da etkilemektedir. Bizim numunelerimiz yaklaşık 0.5-1 mm kalınlığında özellikle asetik asit ile sentezlenen grafen oksit katı toz aerjelde çok iyi ses yalıtımı yapılabileceğini göstermiştir. Yaklaşık 1800-2000 Hz civarlarında ses dalgasının enerjisinin yaklaşık %50 sini tutmuştur. Bu bu kadar ince bir numune için mükemmel bir sonuçtur. Çünkü literatürde genellikle 25-30-50 mm gibi numune kalınlıklarında ölçüm yapılır. Çalışmada en ilginç sonuç ise % C/O oranına göre ses yutum katsayısında anlamlı bir sonuç görülmemesidir.

Kaynaklar

[1] Fıllıp J., Tkac J., Electrochim. Acta, 136 (2014), 341.

[2] Mccreery R., Chem. Rev., 108 (2008), 2646.

- [3] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, *ACS Nano*, 4(2010), pp. 4806–4814
- [4] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, & J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 130(2008), pp. 16201–16206
- [5] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, & R. B. Kaner, *Nature Nanotech.* 4(2008), pp. 25–29
- [6] S. Stankovich, *Nature*, 442(2006), pp. 282–286
- [7] G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 112(2008), pp. 8192–8195
- [8] R. Muszynski, B. Seger, & P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, 112(2008), pp. 5263–5266
- [9] Worsley MA, Kucheyev SO, Mason HE, Merrill MD, Mayer BP, Lewicki J, Valdez CA, Suss ME, Stadermann M, Pauzauskie PJ, Satcher JH Jr, Biener J, Baumann TF: Mechanically robust 3D graphene macroassembly with high surface area. *Chem Commun* 2012, 48:8428–8430.
- [10] W. Si, X. Wu, J. Zhou, F. Guo, S. Zhuo, H. Cui, W. Xing, Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes, *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 1-8
- [11] Chen J., Yao B., Li C., Shi G., “An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, *Carbon*, 64, 225–229, 2013.
- [12] Zhou Y., Bao Q., Tang L.A.L., Zhong Y., Loh K.P., “Hydrothermal dehydration for the “green” reduced of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties”, *Chemistry of Materials*, 21(13): 2950-2956, 2009.
- [13] Ryu S.H., Shanmugharaj A.M., “Influence of longchain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isostatic polypropylene nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, 244, 552-560, 2014.
- [14] Liao K.H., Mittal A., Bose S., Leighton C., Mkhoyan K.A. and Macosko C.W., “Aqueous only route toward graphene from graphite oxide”, *American Chemical Society-ACS Nano*, 5(2): 1253-1258, 2011.
- [15] Hanifah M.F.R, Jaafar J., Aziz M., Ismail A.F., Rahman M.A., Othman M.H.D., “Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers’ method and its physicochemical properties”, *Jurnal Teknologi*, 74(1): 189-192, 2015.

[16] R. Scaffaro, A. Maio, F. Lopresti, D. Giallombardo, L. Botta, M. L. Bondi, S. Agnello, Synthesis and self-assembly of a PEGylated-graphene aerogel, Composites Science and Technology 128 (2016) 193-200.

[17] S. Zamani, N. S. Tabrizi, Removal of methylene blue from water by graphene oxide aerogel: thermodynamic, kinetic, and equilibrium modeling, Res Chem Intermed (2015) 41:7945–7963.

SONUÇ:

Bu proje kapsamında;

- ***2 adet PATENT Başvurusu***
- ***2 adet yayın başvurusu***
- ***2 adet sözlü bildiri başvurusunda bulunulmuştur.***