



**Şafak TOYGUN, Gülhan KÖNEÇOĞLU, Yasemen KALPAKLI\***

*Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL*

Received/Geliş: 16.11.2012 Revised/Düzelme: 18.02.2013 Accepted/Kabul: 13.03.2013

---

**ABSTRACT**

The sol-gel synthesis based on the hydrolysis and condensation of molecular precursors is used to prepare a wide range of inorganic materials. The sol-gel technique is a very convenient method of obtaining both inorganic and hybrid organic-inorganic polymers. Basic advantage of this technique is carrying out the whole process at very gentle conditions. In contrast to solid-state processes, sol-gel processes offer the possibility to control the reaction pathways on a molecular level during the transformation of the precursor species to the final product. In this way, sol-gel processes enable the synthesis of nanoparticles with well-defined and uniform crystal morphologies and with superior purity and homogeneity. Sol-gel chemistry is a quite complex process, on the one hand due to the high reactivity of the metal oxide precursors towards water and the double role of water as ligand and solvent, and, on the other hand, due to the large number of reaction parameters that have to be strictly controlled (hydrolysis and condensation rate of the metal oxide precursors, pH, temperature, method of mixing, rate of oxidation, etc.) in order to provide good reproducibility of the synthesis protocol. Therefore, the main target of the present review is to explain the basic principles of sol-gel process and to evaluate the parameters that are effective in the sol-gel processes.

**Keywords:** Sol-gel, gelation, aging, drying, sintering.

**SOL- JEL YÖNTEMİ GENEL PRENSİPLERİ**

**ÖZET**

Moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan sol-jel sentezi, inorganik malzemeler hazırlamak için geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Sol-jel tekniği hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajı tüm prosesin oldukça ılımlı koşullarda yürütülmesidir. Katı hal proseslerinin aksine sol-jel prosesi, son ürüne ön başlatıcı türlerinin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır. Böylece sol-jel prosesi, çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine olanak sağlar. Sol-jel kimyası, bir yandan suyun ligand oluşturma ve çözücü olarak çift rolü ve metal oksit ön başlatıcılarının suya karşı reaktivitesinden dolayı, ve diğer yandan sentez protokolünün iyi tekrarlanabilirliğini sağlamak için sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gereken reaksiyon parametrelerinin çok sayısında olması (metal alkoksit ön başlatıcılarının hidroliz ve kondenzasyon hızı, pH, sıcaklık, karıştırma yöntemi, oksidasyon hızı, vb.) nedeniyle oldukça karmaşık bir prosestir. Bu nedenle derlemenin ana hedefi sol-jel prosesinin temel prensibini anlatmak ve proseste etkili olan parametreleri irdelemektir.

**Anahtar Sözcükler:** Sol-jel, jelleşme, yaşlanma, kurutma, sinterleme.

---

\*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: kalpakli@yildiz.edu.tr, tel: (212) 383 47 51

## 1. GİRİŞ

Yumuşak kimya “chimie douce” olarak da adlandırılan sol- jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metodlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır [1-3].

1970’ lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir [4]. Neredeyse bir yüzyıl sonra, bu teknoloji bir Alman şirketi olan Schott firması tarafından cam endüstrisinde kullanılmıştır. Varlığı 1800’ lerin ortalarına kadar uzanan sol- jel teknolojisi, inorganik polimerlerin ve organik- inorganik hibrit materyallerin sentezinde çok yönlü bir yaklaşım sağlamaktadır [5].

Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedirler [4,6,7]. Sol- jel prosesinin olağanüstü ılımlı koşullarda (sıklıkla oda sıcaklığında) gerçekleşebilmesi ve çeşitli şekil, boyut ve formatlarda ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında giderek artan uygulamalarda yer almasını sağlamıştır [5,8,9].

Sol- jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin proseslerinin geniş bir sınıfını tanımlar. “Sol- jel” isminin içeriğinden de anlaşılacağı gibi bu proses koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin xerogel (kuru jel) şekline dönüşmesini içerir [8].

Genel anlamda, sol- jel işlemi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, tetra n- butil titanat gibi bir metal- organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir [6,10]. Sol- jel yöntemiyle katı materyallerin sentezlenmesi çoğunlukla yaş kimya reaksiyonlarını içermektedir. Fakat genel olarak sol- jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla oksit ağdaki moleküler ön başlatıcıların transformasyonuna dayanmaktadır [1,9]. Alkol- su çözeltilisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Bu jelleşme noktasında, hem viskozite hem de elastik modülü giderek artar. Sonrasında jel, xerogeli oluşturmak için buharlaştırma, ya da aerogel elde etmek için süper kritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilir [2,7,8,10].

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır [11].

Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

Sol- jel prosesinin içerdiği genel kimyasal reaksiyonlar, uygun dizaynın yapılması ve kararlı fazın üretimi için başlangıç materyalinden son materyale kadar tüm proseste kontrole imkân verdiği için büyük öneme sahiptir [5].

Literatürde yapılan çalışmalarda çok yakın deneysel koşullar kullanılmasına rağmen oldukça farklı karakteristikte son ürünler elde edildiği görülür. Çünkü sol- jel prosesinin her bir adımı son ürün üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu durum sol- jel yönteminde net bir yol çizmeyi ya da tahminler yapmayı imkânsız kıldığı için her bir adımın ayrıntılı olarak analiz edilip istenen ürünün özelliklerine has bir proses geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır. Bu çalışma genel

olarak sol- jel prosesini, adımlarını ve her bir adımda en çok dikkat edilmesi gereken parametreleri irdelemektedir.

## 2. SOL- JEL YÖNTEMİNDE KULLANILAN BİLEŞENLER

Sol- jel prosesi sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza sol bileşiminin geçişini içerir [12]. İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal reaktanlardan sentez ile doğrudan üretilirler [11,13]. İnorganik sol veya jelde bir metal (M) katyonu içeren reaktan, kimyasal ön başlatıcı olarak adlandırılır. Bu yapının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşıktır. Solün jele dönüşümü de benzer şekilde moleküler seviyede çok karmaşık reaksiyonlar içerir. Bu reaksiyonlar sol içindeki yoğun koloidal parçacıkların kontrollü dağılımını veya onların jel içerisinde aglomerasyonunun kontrolünü de sağlarlar [11].

Sol- jel prosesinde kullanılan bileşenler şu şekilde gruplandırılabilir:

### I. Ön Başlatıcılar

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol- jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana grup altında tanımlanabilirler: Metal tuzları ve alkoksitler [11,14].

#### a. Metal Tuzları

Metal tuzlarının genel formülü  $M_mX_n$  şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak  $AlCl_3$  verilebilir [11].

#### b. Metal Alkoksitler

Alkoksitler  $M(OR)_n$  genel formülü ile ifade edilirler. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ( $Al(OC_2H_5)_3$ ) örnek verilebilir [2,3,15].

Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle reaksiyonlara aktif olarak katılırlar. Bu bileşikler nem, ısı ya da ışık varlığında oldukça reaktifler. Metal tuzlarının aksine, yarattıkları safsızlıklar temel olarak organik gruplardan kaynaklanmaktadır [11].

Çizelge 1. Alkoksitlerin adlandırılması [11]

Alkol R(OH)	Alkoksit	“OR” kısaltması
Metanol $CH_3OH$	Metoksit	OMe
Etanol $C_2H_5OH$	Etoksit	OEt
1, propanol (n- propanol) $C_3H_7OH$	1-propoksit (n- propoksit)	$OPr^1$
2, propanol (izo- propanol) $C_3H_7OH$	2- propoksit (izo-propoksit)	$OPr^s$
1, butanol (n-butanol) $C_4H_9OH$	1 bütoksit (n- bütoksit)	$OBu^n$
2, butanol $C_4H_9OH$	2 bütoksit (sec- bütoksit)	$OBu^s$
2, metil propanol (izo- bütanol) $C_4H_9OH$	2, metil propoksit (izo- bütoksit)	$OBu^i$
2, metil- prop,2,ol (tertio- bütanol) $C_4H_9(OH)$	Tertio bütoksit	$OBu^t$

## II. Çözücüler

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğundan ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir.

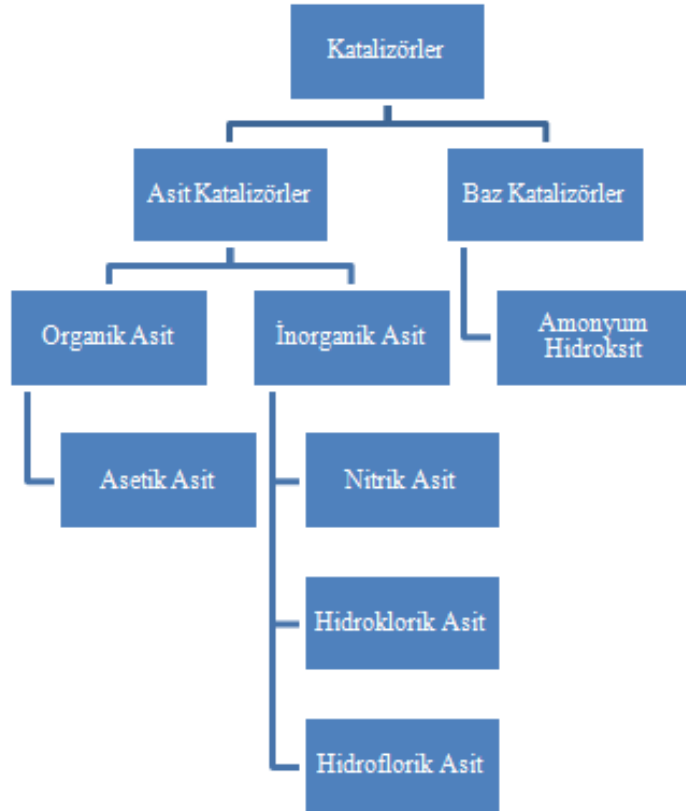
Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol- jel prosesinde reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır.

$\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etanol),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (propanol),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (butanol) gibi alkoller sol- jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler.

Su, sol- jel prosesinde önemli bir etkiye sahip olduğundan alkollerden ayrı bir şekilde değerlendirilir. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dâhil olan bir bileşendir [4]. Stokiyometrik olarak gerekli orandan daha az su verilerek reaksiyonun yavaşlatılabilmesi suyun sol- jel prosesindeki önemini göstermektedir [11,16]. Sol- jel prosesinde su miktarı, su/ alkoksi oranı ile ifade edilip bu şekilde değerlendirilmektedir.

## III. Katalizörler

Sol- jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 1' de sunulmaktadır [4, 14].



Şekil 1. Sol- jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler

### 3. SOL- JEL YÖNTEMİNDE OLUŞAN YAPILAR

Sol, bir alkoksit ön başlatıcının (örn. tetra n- butil titanat (TNBT)) su, bir eş-çözücü ve asit ya da baz katalizör ile oda sıcaklığında karışımından oluşan ilk yapıdır [13,17]. Sol, sıvı içindeki koloidal katı partiküllerin stabil süspansiyonu olarak da tanımlanır. Sol oluşumu için katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğun, fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalı ve makroskopik olarak belirgin atomları içermelidirler. Eğer tanecikler küçükse, moleküllerin çözelti içerisinde asılı kalması daha muhtemel olmaktadır.

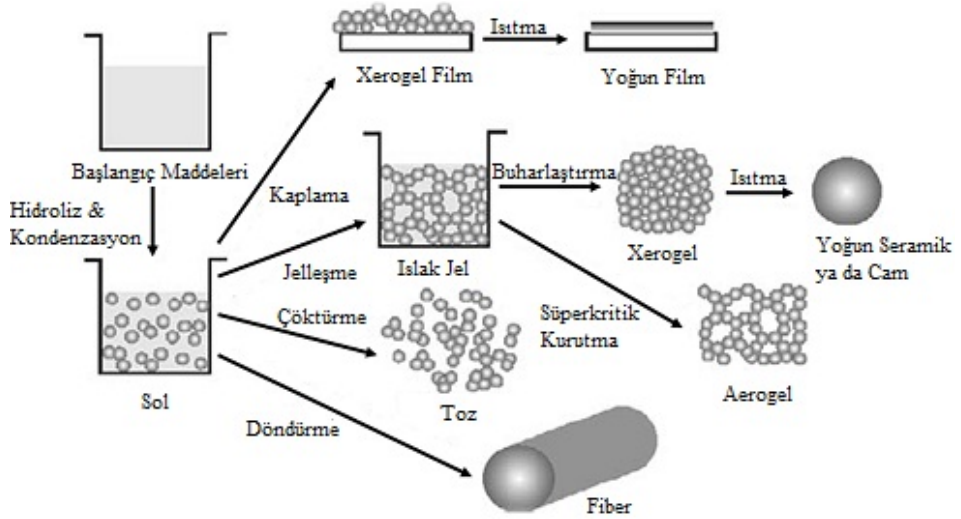
Aslında, sadece diyaliz membran içinden geçemeyen makroskopik partiküller için “koloidal” tanımı kullanılır. Fakat sol- jel prosesinde koloidal tanımı bu şekilde sınırlandırılmamış, partiküllerin boyut aralığının tam değeriyle tanımlanmıştır. Pratik olarak, koloidal soldeki partiküller 2 nm ve 0.2 µm arasındaki boyutlarda olmalıdır. Bu, her partikül için  $10^3$ -  $10^9$  atoma karşılık gelir. Soler parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Eğer parçacık-çözücü etkileşimi zayıf ise “lyophobic” sol, kuvvetli ise “lyophilic” sol olarak adlandırılırlar [11].

Jel, sıvı bileşen içeren içyapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip, gözenekli ve 3- boyutlu durumdur. Bütün soler jel olmayabilirler. Jel oluşumu için önemli kriter, en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır. Eğer sıvı bağları koloidal sol partiküllerinden yapılmışsa jelle koloidal denilmektedir. Jeli oluşturan moleküller birbirine sıvı veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Böylece sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortam, jel oluşur [11].

Sol- jel prosesinde ilk aşama solün oluşumudur. Sol, sıvı içerisinde katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonudur [18]. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon, çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağılması olarak tanımlanabilen bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyen çökelmeleridir. Sol yapı peptizasyon sonucu oluşur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur [4,11]. Ve jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar, sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Sonuçta son ağ yapısı oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar [14,18]. Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaştır ve çapraz yapı oluşur (Şekil 2) [4,11].

Jel sıvı tabakası, katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözeltidir. Jel, sıvı içindeki gözenekli bir ağ yapı olarak hayal edilebilir. Islak jelde alkol, su gibi maddeler de mevcuttur. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden uzaklaştırılabilir [4,11]. Bu prosesin en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Kurutma işleminde çözücü fazlalığının (alkol, su) giderilmesiyle jel büzülür, ve yüksek gözeneklilik içeren xerogel olarak adlandırılan katı oluşur [4,7,19]. Bu ısıt işlemler sayesinde tasarlanan malzemeye ulaşılır. Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma meydana gelir [4,11].

Şekil 2’ de görüldüğü gibi solün farklı prosesleri ile malzemelerin değişik formları oluşturulabilir.



Şekil 2. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [2, 20]

Sol- jel diğer proseslerden farklı olarak çok ılımlı koşullarda meydana gelebilen bir prosesdir [21]. Bu yüzden proses, fiberler, filmler, monolitler ve partiküller gibi çeşitli boyut, şekil ve biçimlerde ürün elde etmek için kullanılabilir [13,22]. Sol- jel teknolojisi, katalizörler [23-25], kimyasal sensörler [26,27], membranlar [28-31], fiberler [32,33], optik sensörler [34], fotokromik uygulamalar [35] ve katı hal elektrokimyasal cihazlar [13,36] için yeni materyallerin geliştirilmesinde ve seramik endüstrisi [4], nükleer endüstrisi [4] ve elektronik endüstrisi [37,38] gibi bilimsel ve mühendislik alanlarının çeşitli yerlerinde uygulama alanları bulmuştur.

#### 4. SOL- JEL YÖNTEMİNDE GERÇEKLEŞEN REAKSİYONLAR

İstenilen yüzey tabakanın üretimi ve uygun tasarımı için, başlangıç materyalinden son ürüne tüm prosesin kontrolüne imkân verdiğinden sol- jel prosesindeki genel kimyasal reaksiyonların anlaşılması önemlidir [5,39].

Sol- jel prosesinde gerçekleşen reaksiyonlarla homojen çözeltideki moleküler ön başlatıcı birbirini izleyen dönüşümler geçirir;

- Moleküler ön başlatıcının hidrolizi
- İyonların birbirini izleyen bimoleküler eklenmelerle polimerleşmesi, oluşan okso-, hidroksil ya da aqua- köprüleri
- Dehidrasyon yoluyla kondenzasyon
- Çekirdeklenme
- Büyüme [1,5,8]

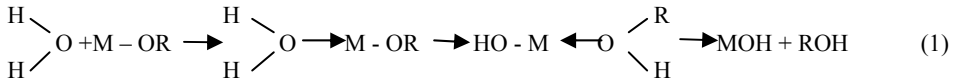
##### 4.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Sol-jel prosesinde ilk olarak, çok saf olan başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır. Sonrasında alkoksit su eklenmesi ve karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşir.

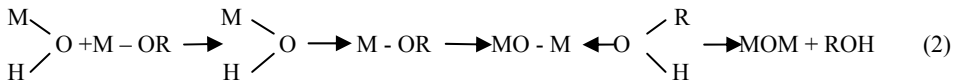
Eğer çözelti pH' ı 7' den farklı ise hidroliz reaksiyonu önemli ölçüde hızlandırılmış olarak ilerler. Bu yüzden ortama asit ya da baz eklenmesi bu süreci hızlandırır [7]. Reaksiyon, asidik ya da bazik koşullar altında alkoksit ön başlatıcılarının hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksillenmiş monomerlerin poli- kondenzasyonu ile ilerler [8,9]. Hidrolizden

sonra solün asiditesi yaklaşık pH 7' ye doğru çekilir, ve bu durum jelleşmeyi teşvik eder. Bu aşamada mekanik olarak kararlı olmayan ıslak jel oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla da xerogels "dry gels" meydana gelir. Xerogel stabil, şeffaf ve birçok organik çözücüde ve suda çözünmez özelliktedir [7].

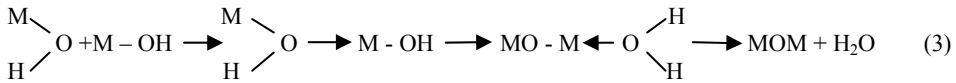
Asit ya da baz katalizör bulunmadığında, metal alkoksitler ilk olarak su moleküllerinin nükleofilik eklenmesiyle gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu verirler. Sonrasında bunu, alkoksi grubuna sudan proton transferi şeklinde gerçekleşen alkolün ayrıldığı reaksiyon izler: [2,19]



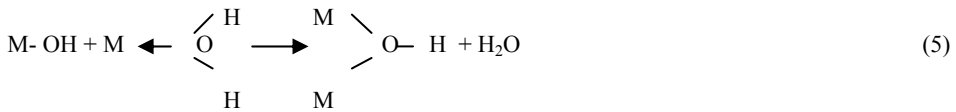
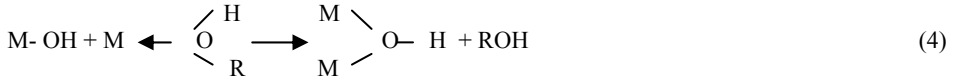
Bu reaksiyonu ise, bundan başka bir alkoksit ile sonuçta çıkan MOH türlerinin reaksiyonu (alkoksilasyon):



Ya da MOH türleri arasındaki reaksiyon (oksolasyon):



Ya da çözünen metal türlerinin sonuçta oluşan MOH türleriyle reaksiyonu (olasyon) izler.



Bu farklı proseslerin termodinamiği ayrılan grubun kararlılığı ve kısmi yükü ve elektrofilik metalin kısmi pozitif yükü, hidrolizde gelen nükleofilin kısmi negatif yüküyle belirlenir (Daha pozitif yüklü gruplarla ayrılma daha hızlıdır) [19].

Sol- jel prosesinin performans özellikleri:

- Ön başlatıcının doğası ve konsantrasyonu
- Çözücünün türü ve ortamın asiditesi
- Çözücüdeki her türün konsantrasyonu
- Katkıların türü ve konsantrasyonu
- Karışımın yaşlanma zamanı
- Sıcaklık
- Uygulanan ısı işlemler gibi koşullardan önemli ölçüde etkilenir [1,5,11].

Sol- jel matriksinin kendine özgü özellikleri, gözeneklilik, yüzey alanı, polarite ve rijitlik, büyük ölçüde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesine bağlı olduğu gibi ön başlatıcı seçimi, su- ön başlatıcı mol oranı (R), çözücü ve eş çözücü, basınç, sıcaklık, yaşlanma, kurutma ve kalsinasyon koşullarından da etkilenir [12].

Hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörlerden biri ise alkoksit gruplarının sterik etkisidir. Metal alkoksitlere bağlı alkil zincir uzunluğu arttıkça O-R bağı kırılmak zorlaşır ve buna bağlı olarak da hidroliz hızı azalır. Daha küçük boyuttaki OR gruplarının, su moleküllerine yönelmesi daha kısa zamanda gerçekleşir [4-11]. Başka bir deyişle, merkezdeki metal iyonunun

koordinasyon sayısı arttıkça alkoksitler, oligomer oluşturmaya yönelirler. Buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilen n-Bütoksit ve n-Propoksittir. Bunlar geniş alkoksil grupları içerdiğinden, oligomer oluşumunu engellemezler [2].

Metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonuna karşı kimyasal reaktifliği temel olarak metal atomunun elektronegatifliğine bağlıdır ve bu eğilim koordinasyon sayısı ile "N" artar. Elektronegatiflik, metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgili bir özellik olup, bu sayı arttıkça elektronegatiflik artar. Genel kural periyodik tabloda aşağıya doğru gidildikçe koordinasyon sayısının arttığıdır. Koordinasyon genişlemesi geçiş metal alkoksitlerinin  $M(OR)_2$  genel bir eğilimidir. Bu oligomerizasyon yoluyla oluşabilir ve metal alkoksitlerin moleküler kompleksliği konsantrasyon, sıcaklık, çözücünün doğası, metal atomunun oksidasyon durumu ya da alkoksit gruplarının sterik engeli gibi parametrelere bağlıdır. Verilen bir metal alkoksitin  $M(OR)_2$  kimyasal reaktifliği moleküler kompleksliği arttıkça düşer [15]. Geçiş metalleri oldukça elektropozitifdir. Çizelge 2, geçiş metal oksitlerinin hidroliz ve kondenzasyon kinetiklerinin neden  $Si(OR)_4$ 'ten daha hızlı olduğunu açıklamaktadır.  $Si(OEt)_4$  için hidroliz hızının literatür değerleri  $pH=3$ 'te  $k_h=10^{-4}-10^{-6} M^{-1}s^{-1}$  arasında değişir, bu değerlerden yaklaşık olarak  $pH=7$ 'de  $5 \times 10^{-9} M^{-1}s^{-1}$  değerine ulaşılabilir.  $Ti(OR)_4$  için hidroliz hızı sabiti kaba bir hesapla  $pH=7$ 'de  $k_h=10^{-3} M^{-1}s^{-1}$ , yani  $Si(OEt)_4$ 'ten sayıca 5 kat daha büyüktür. Buna bağlı olarak, silikon oksit için jelleşme süresi titanyum alkoksitin jelleşme süresinden çok daha fazla olur [4].

**Çizelge 2.** Çeşitli alkoksitlerdeki metallerin pozitif kısmi yükleri  $\delta$  (M)

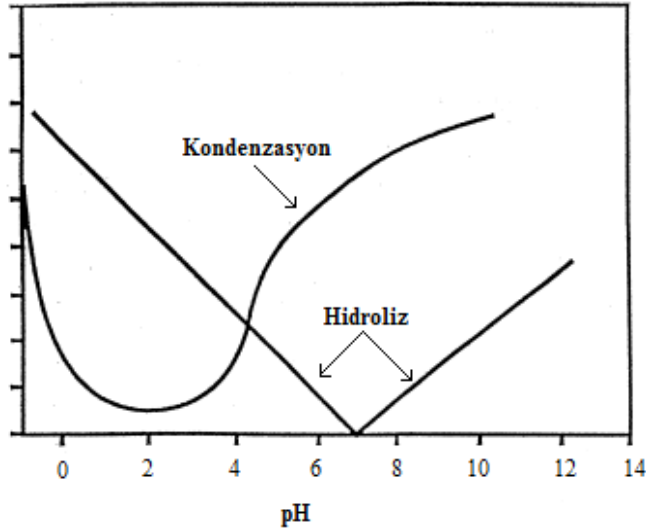
Alkoksit	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Nb(OEt) <sub>4</sub>	Ta(OEt) <sub>4</sub>	VO(OEt) <sub>4</sub>	W(OEt) <sub>4</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
$\delta$ (M)	+0,65	+0,63	+0,53	+0,49	+0,46	+0,43	+0,32

Harici katalizör katılmayarak da hidroliz meydana gelmektedir. Fakat katalizör kullanıldığında reaksiyon çok daha hızlı ve eksiksiz tamamlanabilir. Dolayısıyla, hidroliz ve yoğunlaşma olayları çözeltilerin  $pH$ 'ından ve kullanılan katalistin yapısı ve konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenir.

Hidroliz sırasında gerçekleşen peptizasyon sonucu sol yapının oluştuğundan bahsetmiştik. Peptizasyonda kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler taneciklere belli bir yük vererek koloidlerin kararlı olmalarını sağlarlar. Bir çökelti, negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa  $OH^-$  iyonlarıyla (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa  $H^+$  iyonlarıyla (asitlerle) peptitleştirilebilir. Eklenecek asit miktarı karışımın  $pH$  değeri ile ayarlanır. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa peptitleşme meydana gelmez. Gereğinden fazla verilen elektrolit, tanecikleri yüksüz bırakarak peptitleşmeyi önler. Az miktarda elektrolit çözeltiye verildiğindeyse, bu miktarın verdiği yük yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder [4,40].

Baz katalizörüyle solde uniform partiküllerin bir ağını oluşturmak kolaydır ve sonuçtaki gözenek hacmi de oldukça büyüktür. Baz katalizörü kullanıldığında kondenzasyon kinetiği hidroliz kinetiğinden daha hızlıdır (Şekil 3) [18, 41].

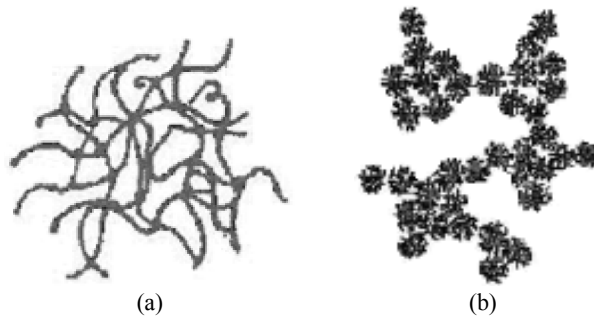




Şekil 3. pH' a karşı göreceli reaksiyon kinetiği şeması [18].

Peptizasyonda kullanılan asit türünün de etkisi vardır. Genel olarak kompleks olmayan veya zayıf asitler sol oluşumunda etkilidir [4]. Mineral asitler (HCl) ve amonyak genellikle kullanılan katalizörlerdir. Ayrıca asetik asit, KOH, aminler, KF ve HF de kullanılmaktadır. Hidroliz reaksiyonunun oranını etkileyen en büyük etkenin asit veya baz katalizörü olduğu bilinmektedir. Ayrıca literatürde solün pH' ının düşük olmasının jelleşme süresini arttırdığına da değinilir [18].

Genellikle, asit katalizörü lineer dallanmış (hafif bağlarla bağlı) polimer üretirken, baz katalizörlü sol- jel prosesinin yüksek yoğunlukta (kuvvetli bağlarla bağlı) partikül yapısı ürettiği kabul edilmektedir [18,39,41]. Asit katalizli mekanizmada lineer veya rastgele dallanmış polimer yapılar oluşur. Eşit katalizör konsantrasyonunda, baz katalizli reaksiyonlar asit katalizli reaksiyonlara göre daha yavaş olmakta ve gruplanmış yapıda ürün oluşmaktadır [14]. Bunun nedeni, bazik katalizör kullanıldığında kondenzasyon reaksiyonunun daha hızlı olması ve tüm sol-jel prosesinin hızının, kısmen yavaş olan hidroliz adımıyla belirlenmesidir. Diğer yandan, asidik koşullar altında, alkoksit ön başlatıcısının hidrolizi kondenzasyon prosesinden daha hızlı meydana gelir. Tüm bu özellikler, istenen niteliklerdeki son ürünün konfigürasyonuna ulaşmak için araştırma parametrelerinin kontrolünde araştırmacıların işini kolaylaştırmaktadır [39].



Şekil 4. (a) Asit katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı, (b) Baz katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı [4]

**Çizelge 3.** Farklı katalizörler için jelleşme zamanı [4].

Katalizör	İlk pH	Jelleşme zamanı (sa)
HF	1.90	12
HCl	0.05	92
HBr	0.20	285
HI	0.30	400
HNO <sub>3</sub>	0.05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05	106
CH <sub>3</sub> COOH	3.70	72
NH <sub>4</sub> OH	9.95	107
Hiçbiri	5.00	1000

Kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesinde asit ve baz katalizörlerin etkisi benzer olarak reaksiyondaki çeşitli basamaklardaki türlerin yüklerinin hesaplanmasıyla tahmin edilebilir. Bu nedenle titanyum alkoksit türleri için aşağıdaki yük dağılımları ( $\delta$ ) hesaplanmıştır:

**Çizelge 4.** Titanyum alkoksit türleri için yük dağılımları [19].

Türler	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
Ti(OR) <sub>3</sub> O-	-0.08	+0.68
Ti(OR) <sub>2</sub> (OH)O-	-0.01	+0.70
Ti(OR) <sub>2</sub> (O-) <sub>2</sub>	+0.04	+0.71
Ti(OR)(O-) <sub>3</sub>	+0.22	+0.76

Asit katalizöründe en az pozitif yüklü tür en hızlı reaksiyonu verecektir. Örneğin Çizelge 4' te azalan bir biçimde reaktiflik sırası verilmiştir. Buna göre zincir sonu bölgesi zincir merkezi bölgesine göre daha reaktif olacaktır ve küçük dallanmalarla uzun zincirler üretilecektir. Diğer taraftan baz katalizörlü reaksiyonlar için daha pozitif yüklü türler daha hızlı reaksiyon verecektir. Örneğin bu çizelgede artan bir sırayla verilmiştir. Buna göre zincir merkez bölgesi en reaktif ve bu yüksek dallanmalı zincirlere yol açar. Bu da gelişen oksit yapıların kontrolünü sağlar. [19].

Proseste yük dağılımının hesaplanmasıyla teorik olarak bir yaklaşım belirlenebilmesine rağmen, bazı hesaplamalar şu üç nedenden dolayı reaktifliğin geçerli bir tahminini kesin olarak sağlayamaz:

- Sterik etkiler rol oynayabilir.
- Metalin oksidasyon durumu genellikle normal koordinasyon sayısından daha azdır. Alkoksitler koordine olarak doymamıştır. Genellikle sterik ve elektronik özellikleri ana monomerlerinkinden farklı oligomerik alkoksit türleri oluşur.
- Başlangıçtaki alkoksit türleri ve ayrılan gruplarla çözücü etkileşimi reaksiyonun akışında önemli etkilere sahip olabilir. Örneğin Zr(OPr<sup>n</sup>)<sub>4</sub> n- propanolde çözüldüğünde, propanol propoksit türleriyle işbirliği yapar ve çökeltiyeye yol açan hidroliz hızlanır. Oysa aynı ön başlangıç maddesi kloroheksanda çözüldüğünde, alkoksi- köprülü oligomerik metal alkoksit türleri oluşur, çöktikten daha ziyade jel oluşumuna yol açan daha yavaş bir hidroliz gerçekleşir. [19].

Alkoksit- su oranı (R) da hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörlerden biridir. Alkoksit- su oranının (R) artan değerinin hidroliz reaksiyonunu teşvik etmesi beklenmektedir. Genellikle, suyun stokiometrik oranda eklenmesinde ( $R < 2$ ), alkol üreten kondenzasyon prosesi etkindir, oysaki  $R \geq 2$  ' de su oluşturan kondenzasyon reaksiyonu tercih edilir [4]. R' nin yüksek değeri, belirgin kondenzasyonun meydana gelmesinden önce, monomerlerin daha kapsamlı hidrolizine neden olur.

İnorganik kondenzasyon- polimerizasyon prosesini düzenlemek için yapılan polimer ilavesi de (poli dimetil sikloheksan, poliamidler, poliakrilatlar ve poli etilen glikol (PEG)) sol- jel materyalleri geliştirmek için araştırılmaktadır [12].

## 5. JELLEŞME

Jelleşme, bir çözeltinin akışkanlığının aniden kaybolup elastik bir katı görünümüne geçtiği donma prosesini andıran bir olay olarak tanımlanabilir. Jelleşme reaksiyonlarının hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir.

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyerek bağlanıp jeli meydana getirirler. Katı faz bağlarının bağlanışının kalıcı (irreversible) ya da geri dönüşümlü (reversible) olup olmamasına göre jeller “güçlü ya da zayıf” olarak adlandırılırlar. Jelleşme basit olarak, kümeler çarpışmaya kadar partiküllerin topaklaşması ya da polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyümesi, sonrasında ise tek bir büyük kümeyi meydana getirmek için kümeler arasında bağların oluşumu olarak açıklanabilir. Bunların sonucunda oluşan yapıya ise “jel” adı verilir.

Bu büyük yayılmış kümeler buldukları kabın genişliğinde uzanır, böylece kap devrildiğinde sol dökülmez. Bu anda jel oluşur; yayılmış fakat birbirine bağlanmamış birçok küme sol fazında olacaktır; zamanla, bunlar kademe kademe ağ ile bağlantılı hale gelecek ve jelin kıvamı artacaktır. Buna göre, dallanmış kümeyi oluşturmak için son bağ iki büyük küme arasında olduğu zaman jel meydana gelir. Bu bağ, sürekli bir katı ağ oluşturarak elastikiyetin ilk adımından sorumlu olması hariç, jel noktasının öncesinde ya da sonrasında oluşan diğer sayısız bağdan farklı değildir. Oluşan ağ örgüsü gözenekli sıvının akışını sınırlandırmaktadır, fakat hiçbir ekzotermik ya da endotermik bileşen oluşmamaktadır. Sistemin kimyasal gelişimi de bu olaydan etkilenmemektedir [4].

Jel noktası, polimerizasyonun başlangıç aşamasında tüm katı kütlenin bağlantılı hale geldiği nokta olarak da tanımlanır [8]. Yoğunlaşma ile gerçekleşen bu durum çözeltinin viskozitesinin artışıyla belli olur [4]. Örneğin SiO<sub>2</sub> sentezinde jelleşme aşamasında büyüyen partiküllerin yüzeyindeki silanol fonksiyonel grupları kısmen bir ya da birkaç proton kaybetmiş haldeki moleküllerdir ve solü dengede tutmada bunların negatif yükleri iten bir bariyer sağlar. Sonrasında, çözücünün buharlaştırılması ve alkoksilan hidroliziyle su tüketilir, konsantrasyon çözelti ve istikrarsız-kararsız süspansiyon oluşur. Bu yüzden ürünün sertliği artar [8].

Son ürünün boyutu ve şekli jelleşme aşamasında belirlendiği için bu aşamanın iyi kontrol edilmesi çok önemlidir. Düşük yoğunlukta ve gözenekli ürünün elde edilmesi için jelleşme zamanı prosesin kritik parametrelerindedir. Partiküllerin yoğunluğunun jelleşme süresinin artmasıyla arttığı bilinmektedir [40]. Solün pH değerinin düşük olduğu zamanlarda da jelleşme süresinin uzun olduğu literatürde belirtilmektedir [16,18].

Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle meydana geldiğinden bu reaksiyonları etkileyen her parametreden doğrudan etkilenir. İlgili parametreler ve etkileri önceki bölümde incelenmiştir.

## 6. YAŞLANMA

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla sol yapıdan jelin oluşmasından sonra gelen aşama yaşlandırma aşamasıdır. Islak bir jelin uzun süre saklanıp içinde bulunan kimyasalların gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süre yaşlandırma prosesi olarak adlandırılmaktadır [11]. Yaşlandırma sırasındaki değişim prosesi polimerleşme, sineriz, kabalaşma (coarsening) ve faz değişimi olarak sınıflandırılabilir [4,19].

Polimerleşme kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ağ yapının bağlanabilirliğinin artması olarak tanımlanabilir [4,19].

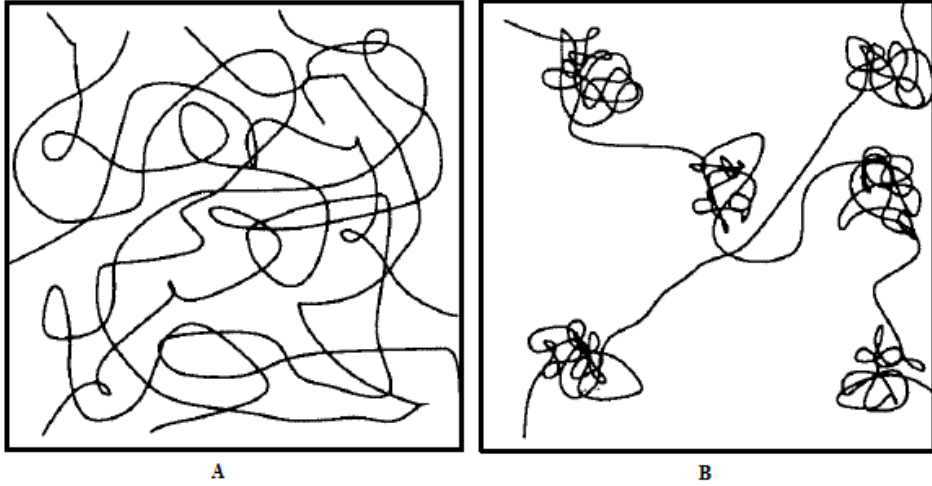
Sineriz ise jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması durumudur [7]. Bu olayın jelleşmeyi de gerçekleştiren kondenzasyon tepkimelerinden kaynaklandığına inanılmaktadır. Örneğın, bir titanya jeli içerisinde oluşan sinerize çarpıcı bir örnek Şekil 5’ de gösterilmektedir. Erlene dökülen jel başlangıçta tüm hacmi kaplarken daha sonra Şekil 5’ teki hali almıştır [4,19].



**Şekil 5.** Alkoksitten yapılan titanya jelinin sineriz sonrası shrinkage (daralma-büzülme) hali [4,19].

Tanecikli jellerde sinerizin van der Waals kuvvetleriyle yürüdüğüne inanılır. İtici kuvvetlerin durmasıyla büzülme (shrinkage) sonlanır ve ne kadar elektrolit ilavesi olursa o kadar büyük büzülme (shrinkage) meydana gelir. Şekil 5’ te sunulan prosese, Şekil 6’ da şematik olarak gösterilen mikrosinerizden ayırt etmek için makrosineriz de denilmektedir.

Mikrosineriz, polimerlerin bir araya gelerek faz ayrımını oluşturduğu, serbest sıvı bölgeleri yaratan bir prosestir. Sol-jel yöntemi ile TiO<sub>2</sub> retiminde genelde mikrosineriz oluşmaktadır. Organik polimer yapılarında fazların ışığı kırmasından dolayı mikrosineriz bulanıklık olarak görülmektedir. Yapıda makrosineriz artıkça bulanıklılık azalır [4,19].



**Şekil 6.** Mikrosineriz oluşumu: (A) Çözücü içerisindeki homojen polimer ağı ve (B) polimerlerin beraber çizilmiş faz ayırma ağı [4,19].

Kurumuş organik jellerin gözenekliliği mikrosinerizlere dayandırılmaktadır. Fakat inorganik jellerde gözeneklilik sol içindeki kümelerin yapısından etkilendiğinden aynı durumun inorganik jeller için geçerli olup olmadığı bilinmemektedir [42].

Olgunlaşma (coarsening), eğriliğin farklı yarıçapları ile yüzeyleri arasında kalan, çözelti içerisindeki farklılıklardan, oluşan ayrışma ve tekrar çöktürme proseslerine denmektedir. Olgunlaşma (coarsening) çözünürlükle aynı faktörlerden (pH, konsantrasyon, sıcaklık ve çözücü tipi) etkilenmektedir [43].

Yaşlandırma sırasında faz dönüşümü olarak mikrosinerizin (katı fazdan sıvının ayrışması) yanında sıvının iki ya da daha fazla faza ayrıldığı durumlar da görülebilmektedir.

Yaşlandırma kristalizasyonun oluşumunu da sağlayan bir aşamadır. Yaşlandırmada yapının ayrışıp tekrar çökmesiyle yapı tekrar organize olur. Ve kristal formda ürünler oluşur. Örnek olarak  $TiCl_4$  ön başlatıcı maddesinin hidrolizi ile  $TiO_2$  kristallerinin oluşumu verilebilir. Jel yaşlandırılmadığı sürece amorf formda kalmaktadır. Yaşlandırmada dönüşümlerin hızlandırılması için hidrotermal koşullar kullanılmaktadır [4].

Yaşlandırma kristalizasyonu sağladığı gibi sol-jel prosesinin kurutma aşamasına da etki etmektedir. Kurutma aşamasında meydana gelen kapiler basınç jelin ara yüz alanı ile orantılıdır. Bu ara yüz alanı olgunlaşma ile azalırsa kurutma aşamasında oluşacak basınç azalır. Bu sayede daha güçlü jel ağları oluşur ve kurutmada oluşabilecek çatlamanın önüne geçilir.

Yaşlandırma aşamasındaki faz dönüşümü maddenin kalsinasyon aşamasına da etki etmektedir [44].

Yaşlandırma zamanı, faz kristalizasyonu, faz transformasyonu, kristal boyutu buna bağlı olarak da yüzey alanı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Aynı zamanda yaşlandırma süresince yapıdan uzaklaşan bir takım maddeler de son ürünün özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Örneğin, fotokatalitik özelliğe sahip  $TiO_2$  sentezinde artan yaşlandırma zamanı ile anataz kafesindeki hidroksil iyonlarının varlığının azaldığı ve buna bağlı olarak da kalsinasyon sonrasında oluşan oksijen boşluk konsantrasyonunun azaldığı raporlanmıştır. Yeterince yaşlandırılmayan numunelerde kalsinasyon sonrasında hidroksil iyonlarının desorpsiyonundan dolayı kafes içerisinde oksijen boşluklarının oluşumu buna bağlı olarak da fotokatalitik etkinliği olumsuz yönde etkileyen  $Ti^{3+}$  yapılarının oluştuğu gözlenmiştir [17,44-46].

Morpurgo ve ark.' ı kuru ve ıslak şekillerde oda sıcaklığında yaşlandırma matris özelliklerinin zamanla değişimini araştırmışlardır. Islak formda uzun süreli jel yaşlandırılması depolama sırasında kararlı olan kuru matrisin elde edilmesinde temel olup herhangi bir pratik uygulama için de temel bir gerekliliktir. Hibrit matris elde edilmesi durumunda reaksiyon komponentlerinin eklenme sırası da sonuçtaki kuru jelin özelliklerini belirlemede önemlidir.

Son kurutmadan önce uzun süreli ıslak jel yaşlandırması, depolamada stabil olan xerogel' lerin elde edilmesi için önemlidir. Şimdiye kadar, ıslak yaşlandırma zamanı, xerogel' lerin çıkış özelliklerini etkileyebilir bir değişken olarak kabul edilmemiş ve bu parametre literatür verilerinde sıklıkla ihmal edilmiştir. Morpurgo ve ark.' ı gerçekte bu parametrenin önemli olduğunu ve yaşlanmanın bir noktaya kadar gerçekleşmezse muhtemelen daha ileri kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleşmeyeceğini ve son ürünün özelliklerinin öngörülebilir olmayan bir şekilde önemli ölçüde değişeceğini belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında yaşlandırma oldukça yavaş bir süreçtir ve hızı formülasyona bağlıdır. Yaşlandırma prosesinin hızlandırılması için katalizör ilavesi yapılabilir. Jelleşme karışımına bir katalizör ilavesi uygulama zamanı içerisinde stabil özelliklerde matrisin elde edilmesine imkan verebilir, ki bu pratik kullanımlarla da uyumludur [21].

Jelleşmenin son aşamasında, cam boşluklarından su ve organik çözücü buharlaşır ve katı matrisin hacmi gitgide büzülür. Kurutma aşamasında, daha küçük gözenekler çözücü ile ıslanmış kalırken, bazı büyük gözenekler boştur. Son ürün olarak gözenekli cam benzeri "xerogel" denilen bir katı elde edilir [8].

## 7. KURUTMA

Gözenekli bir materyalin kurutma prosesi bir kaç aşamaya bölünebilir. İlk olarak; gövde, buharlaşan sıvı hacmiyle eşit bir miktarda büzülür ve sıvı- buhar ara yüzeyi gövdenin dış yüzeyinde kalır. Gövde büzülmek için çok fazla katılaştığında ikinci aşama başlar ve sıvı, yüzeye yakın hava dolu gözenekleri terk ederek içe doğru geri çekilir. Havanın gözenekleri ele geçirmesi sırasında sürekli bir sıvı filmi dıştaki akışı destekler, böylece buharlaşma gövdenin yüzeyinden oluşmaya devam eder. Sonuç olarak, sıvı ceplere izole olur ve kuruma sadece dışarıdaki buharın difüzyonuyla ve gövde içerisindeki sıvının buharlaşmasıyla devam edebilir [4].

Jelin kurutulması sol-jelin kritik aşamalarından biridir. Kurutma kapiler basınçla kontrol edilir. Kurutma sırasında, kapiler basınçtan dolayı jelde büzülme (shrinkage) meydana gelir ve gözeneklerin içindeki kapiler basınçtaki değişim, mekaniksel zarara yol açabilir. Kurutma sırasında gelişen kapiler gerilim 100-200 MPa' a ulaşabilir. Bu durum da büzülme (shrinkage) ve çatlama ile sonuçlanabilir [7,18,22,40].

Oluşan jel malzeme, hidroksil ve organik kalıntılar içermektedir. Gerçek bir inorganik sistem hazırlamak için bu kalıntıların yok edilmesi gerekir. Oluşan gözenekleri yok edebilmek için gözenek içindeki uçucu maddelerin dışarı atıldığı sırada jel şişmeye başlar ve bu da jelin yapısının bozulmasına neden olur [47].

Ortam basıncında kurutmada, sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilmesinden kaçınılamaz. Jel içindeki gerilim, kurutma hızı ve gözenek sıvısının viskozitesiyle orantılı, ıslak jelin geçirgenliğiyle de ters orantılıdır. Önemli parametreler, ilk haldeki jel mukavemeti, ıslak jelin gözenek boyutu ve kurutmada kullanılan çözücüdür. Küçük gözenek boyutu, çok büyük miktardaki kapiler kuvvetten dolayı kurutma sırasında çatlama sebebi olabilir. Gözenek boyutu 200 Å' tan küçük olduğunda gözenek sıvısı çok büyük bir gerilim altındadır. Buna karşılık, gözenek boyutu 200 Å' tan daha büyük olduğunda büzülme (shrinkage) daha az meydana gelecek ve çatlamanın meydana gelme olasılığı daha az olacaktır. Buna karşın kaviteasyon teorisiyle açıklanan bazı durumlarda küçük gözenek boyutlu jeller (40 Å) büyük gözenek boyutlu olanlardan daha kolay kurutulurlar. Bu gözenek boyut dağılımında müdahale kurutma çözücüsüyle yapılabilir [18].

Jelde oluşan gözenekleri nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünürsek içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Kılcal bir tüpün çapı ne kadar küçükse sıvı, sıvı basıncından dolayı tüpte o kadar yükselir [47]. Jeldeki gözenek çapları nanometre boyutunda ise, içerdikleri sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacaktır. Dolayısıyla küçük gözeneklere sahip jeller daha çabuk kırılacaktır [4]. Ayrıca, bitişik olan iki farklı boyuttaki gözenek, basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olabilir [47].

Bu kırılmaları önlemek için çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Bunun yanı sıra çatlama ve kırılmaları önlemek için jelleşme, kurutma ve ısıtma hızı, solün katı madde içeriği ve bileşim geometrisi (örneğin, film kalınlığı) gibi birçok faktör hesaba katılmalıdır [22].

Katalizör olarak kullanılan asit, jelde küçük gözeneklerin, baz ise büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur [47]. Dolayısıyla katalizör kullanımıyla da jellerdeki çatlaklar önlenebilir.

Kurutma sırasında, büyük gözeneklerin bazıları boşalırken, küçük gözenekler çözücü ile ıslak kalır ve bu büyük bir iç basınç farkı yaratır. Bu gerilim büyük monolitlerde çatlamalara neden olur. Literatürde, çatlakların önlenmesi için sol- jel ön başlatıcısına Triton- X ve formamid gibi yüzey aktif kurutma kontrol kimyasallarının eklenmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Setilpiridinyum bromit gibi katyonik yüzey aktif maddelerinin eklenmesi jelleşme sırasında ve tekrarlanan ıslak kuru döngülerde çatlama önlemek için önerilmektedir. Bu bileşikler bir takım gruplarla elektrostatik bağ oluşturarak gözeneklerin içinde kalırlar ve hatta sulu çözeltilerle muameleden sonraki kuruma çatlaklarını da önlerler.

PEG (poli etilen glikol)' in filmlere ilavesi çatlama karşı filmlerin mukavemetini geliştirir. PEG, muhtemelen yaşlandırma sırasında filmlerin daha iyi hidrasyonu ve bunun sonucu olarak da rehidrasyon sırasında hidrasyon stresinin daha düşük bir ölçüde gerçekleşmesinden dolayı mukavemet gelişimini sağlar. PEG ilavesiyle yüzey alanında büyük azalma gözlenmiş, ama gözenek boyutunda saptanabilir bir değişim raporlanmamıştır [12].

Jelin kurutma hızını ayarlamak için alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkılar eklenmektedir. Eklenen bu kimyasallar gözenekler içindeki buhar basıncını, gözenek boyutlarının dağılımını ve kurutma sırasındaki zorlanmayı ayarlarlar. Bunlar formamid ( $\text{NH}_2\text{CHO}$ ), gliserol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), oksalik asit ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) olarak sayılabilir ve çözeltiliye eklendiklerinde gözeneklerin daralmasını, jel oluşumu esnasında jel yoğunluğunun ve jel dayanıklılığının artmasını sağlarlar [47].

Sol- jel prosesinde kritik öneme sahip olan kurutma aşamasının, gerçekleştirilme yöntemine bağlı olarak jel; aerogel, xerogel ve kriogel şeklinde temelde 3 farklı ara ürün olarak ortaya çıkar. Süperkritik kurutma ile elde edilen aerogeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıdaki materyallerdir [48]. Xerogeller ise yaklaşık olarak ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçlarda kurutma ile elde edilirler. Bu iki materyalin üretimini ve etkinliklerini kıyaslayan makaleler literatürde mevcuttur [49-51].

Geleneksel kurutmadan farklı olarak süper kritik kurutma dışında dondurarak kurutma ve mikrodalga kurutma da jellerden çözücünün uzaklaştırılmasında kullanılan alternatif yöntemlerdendir. Genellikle dondurarak kurutma ile çözücüsü uzaklaştırılan kurutulmuş jellerin konvansiyonel evaporasyonla kurutulanlara göre daha büyük gözenek hacmine sahip oldukları bilinmektedir [40]. Mikrodalga fırında yapılan kurutma yöntemini inceleyen çalışmalar da literatürde yer almaktadır [52].

## **8. SİNERLEME**

Sinterleme ara yüzey enerjisi ile yürüyen bir yoğunlaşma prosesidir. Materyal, katı-buhar ara yüzey alanı azalarak ve gözeneklilik ortadan kalkacak şekilde viskoz akış ya da difüzyonla hareket eder. Jellerde, bu alan çok büyüktür, bu yüzden itici güç, son derece düşük sıcaklıklarda (taşınma prosesi nispeten yavaş olan) sinterleme üretmek için yeterince büyüktür.

Jellerin yoğunlaşma kinetikleri yapısal gevşeme ve dehidroksilasyon proseslerinin eş zamanlığıyla komplikedir. Bu, hızlı ısıtmanın düşük bir sıcaklıkta tamamlanan yoğunlaşmaya izin vermesi olarak dikkate değer sonuçlara neden olur. Kristalin jeller için faz transformasyonu ve tanecik büyümesi karışıklıklarından daha başkaları da söz konusudur. Bilgilerden ortaya çıkan genel bir sonuç, jelin kristalizasyonundan önce sinterlemenin tamamlanmasının bir avantaj olmasıdır. Bu, özellikle eğer jel bir kompozitin matrisi ise doğrudur.

Alkoksit türevli xerogel'lerde sinterleme prosesi hidroksil-hidroksil içeriği ve yapıdaki değişikliklerle eş zamanlıdır, bu yüzden kinetikleri çok daha karmaşıktır.

Xerogel'lerin yapıları hidroliz sırasında hâkim olan koşullara son derece bağlıdır. Baz katalizörlü yapılar daha az organik materyal tutan ve tanecikli tekstürde jeller üretirler. Asit katalizörlü, tanecikli olmayan yoğun yapıda, fakat nispeten çizgisel, hafif çapraz bağlanmış polimerik kümeler içeren ince jellere neden olur. Asit katalizörlü jellerin çözeltide tamamen hidrolize olmasına rağmen, kuru jeller kurutma işlemi sırasındaki re-esterleşmeden dolayı kimyasal olarak bağlı alkoksit gruplarını büyük bir sayıda içerebilirler. Jeller ısıtıldığı zaman, alkoksit ve hidroksil grupları kondenzasyon reaksiyonlarıyla uzaklaşırlar, bu büyük bir ağırlık kaybına neden olur. Bu reaksiyonlar yeni çapraz bağlanmış ve sertleşmiş yapı üretirler.

Bir xerogel' i ısıtma sırasında meydana gelen kondenzasyon ve piroliz reaksiyonları büyük bir hacimdeki gazı serbest bırakır, bu durum, ağdaki küçük gözeneklerin düşük geçirgenliğinden dolayı yüksek bir basınç oluşturabilir. Sonuç olarak; xerogel'ler oda sıcaklığı ve ~400°C arasında ısıtıldığı zaman çatlayabilir, genellikle bu zarar yavaş ısıtma hızı ya da birkaç basamakta ısıtma ile önenebilir. Aerogel ve dumanlı silikadan (fumed silica) meydana gelmiş partiküllü jellerin ısıtılmasında daha az sorunla karşılaşılır, çünkü daha küçük hacimde gaz üretilir ve daha büyük gözeneklerde akış göreceli olarak daha kolaydır [4].

Sinterleme sıcaklığı, hızı, ortamı son ürünün yapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir [53,54]. Literatürde her bir materyalin sentezi için bu etkiler incelenmiştir [55]. Bu çalışmalardan biri Porkodi ve Arokiamary' e aittir. Nano boyutlardaki titanya kristallerini sol-jel metoduyla hazırlayarak 300°C, 400°C, 500°C' lerde kalsine etmişlerdir. Son kristaller, XRD, TGA/DSC, FT-Raman, SEM/EDX analizleri ile karakterize edilmiştir [56].

Klasik kalsinasyon yöntemlerinden farklı olarak, son dönemlerde mikrodalga kalsinasyonu yapılan çalışmalarda öne çıkmaktadır. Bunun nedeni geleneksel ısıtma yöntemlerinde materyallerin sadece dış yüzeyden ısıtılırken, mikrodalga ile hem içten hem de dıştan ısıtılıp fotokatalitik aktivite özelliklerinin geliştirilebilmesidir. Mikrodalga ile ısıtmanın ısıtılacak materyalin absorpsiyon kapasitesine bağlı olduğu belirtilen verilerdendir [52, 57-62].

## 9. SOL-JEL YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

Sol- jel prosesinin birçok avantajı vardır. Hem materyallerin oksit bileşimlerine olanak sağlar hem de yeni hibrit organik- inorganik materyallerin üretimine izin verir [11]. Bu proses diğer birçok avantaja da sahiptir:

- ❖ Yoğunlaşma dışındaki tüm basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar düşüktür, çoğunlukla oda sıcaklığına yakındır. Böylece malzemenin termal bozunma riski minimize edilmiş olur ve yüksek saflık ve stokiometri elde edilebilir [11,19,63,64].

- ❖ Metal alkoksitler ve karışım alkil/alkoksitler gibi ön başlangıç maddeleri çoğunlukla uçucudur ve mikroelektronik endüstrisi için geliştirilen teknikler kullanılarak kolayca çok yüksek seviyelerde saflaştırılabilirler (örneğin: destilasyon ya da süblimleşme). Bu da yüksek saflıkta ürün elde edilmesini sağlar.

- ❖ Farklı metaller içeren organometalik ön başlangıç malzemeleri çoğunlukla karıştırılabilirliğinden, homojen bir şekilde kontrollü katkılandırma kolayca yapılır [5,19].

- ❖ Prosesin kimyasal şartları ılımlıdır. Hidroliz ve yoğunlaşma asit ve bazlar ile kataliz edilir. Belirli yöntemlerle pH hassasiyeti olan organik yapılar ve hatta enzim içeren biyolojik türler ve bütün hücreler tutulabilir ve hala fonksiyonlarını sürdürebiliyor durumda olurlar.



- ❖ Bu prosesle yüksek poroziteli materyaller ve nanokristalin materyaller hazırlanabilir.
- ❖ Ön başlangıç maddesinin uygun kimyasal modifikasyonu ile hidroliz ve yoğunlaşmanın hızı, kolloidal partikül boyutu ve gözenek boyutu ve son ürünün gözeneklilik ve gözenek yüzey kimyası kontrol edilebilir [11,19,64]
- ❖ Fonksiyonel ön başlangıç malzemeleri kullanılırken, gözenekli silikat cam yapılara organik ve biyolojik türlerin kovalent bağlanması mümkün olabilir.
- ❖ Yaşlandırma ve kurutma koşulları kontrol edilerek, ayrıca gözenek boyutu ve mekanik mukavemet kontrol edilebilir.
- ❖ Polimerize organik ligandlar ihtiva eden organometalik ön başlangıç maddeleri kullanılarak, hem inorganik hem de organik polimer ağırları içeren malzemeler üretilebilir.
- ❖ Tutulmuş organik türler, kontrollü boyut ve şekle sahip gözenekleri oluşturmak için kalıp olarak iş görebilirler. Daha sonra bu türlerin uzaklaştırılması (örneğin; ısı ya da kuvvetli asit işlemiyle), katalizör bölge olarak potansiyele sahip “moleküler ayak izleri” bırakır.
- ❖ Sıvı ön başlangıç maddeleri kullanıldığından beri, işleme veya eritmeye ihtiyaç olmaksızın, seramik malzemeleri çeşitli kompleks şekillerde dökmek ve fiberler ya da ince filmler üretmek mümkündür. [5,19,63]
- ❖ Materyallerin optik kalitesi Optik parça uygulamalarında öncülük edecek kadar iyidir,
- ❖ Sol-jel prosesinin düşük sıcaklığı, çoğunlukla oksit materyallerin kristalizasyon sıcaklığının altındadır ve bu ürünün nadir amorf malzeme üretimine izin verir [19].

Tüm bu avantajlara rağmen, sol-jel ile üretilen malzemeler için de sınırlamalar yok değildir. Ön başlangıç maddeleri genellikle pahalı ve neme duyarlıdır [11,19]. Bu, optik kaplamalar gibi özel uygulamalar için büyük ölçeklerdeki üretimi sınırlar. Proses de zaman alıcı ve çok aşamalıdır ve yaşlandırma ve kurutma işlemlerinin dikkatli yapılmasını gerektirir. Tam olarak sınırlayıcı bir etken olmamasına rağmen uzun ve sürekli bir üretimin planlandığı durumlarda, süreçteki materyalin toplam hacmi, daha hızlı süreçlere göre önemli ölçüde daha fazladır. Sonuç olarak yoğunlaşma sırasındaki boyutsal değişimler, kurutma sırasındaki çekme ve gerilme çatlakları yoğun dikkat gösterildiği halde üstesinden gelinemeyecek problemler değildir [19].

## 10. SONUÇ

Hibrit materyallerin gündeme gelmesiyle üzerindeki çalışmalar hız kazanan sol-jel prosesleri yaklaşık yirmi yıllık bir geçmişe sahiptir. Günümüzde sol-jel teknolojisi sadece materyal üretimini (cam, seramik, ince film, fiber, nanotüp vs.) değil aynı zamanda moleküler kimya, polimerik yapılar ve hatta biyolojik uygulamaları da kapsamaktadır. Bu çalışmada ince filmde fiberlere yoğun seramiklerden toz ürünlere kadar geniş yelpazede ürün çeşitliliği sağlayan sol-jel yönteminin ana basamaklarındaki kritik parametreler irdelenmektedir.

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile başlayan jelleşme; polimerleşme, sineriz, kabalaşma (coarsening) ve faz değişimi kademeleriyle yürüyen yaşlandırma süreci süresince de devam eder.

Prosesin diğer bir kademesi olan kurutma işleminin türü farklı morfolojik özelliklere sahip xerojel, aerojel ve cryojel gibi yapıların ve buna bağlı olarak monolitik yapılar, fiberler, kaplamalar ve toz materyeller gibi ürünlerin oluşmasını sağlar.

Kurutma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta geleneksel ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilebilen ısı işlem farklı atmosfer koşulları ve ısıtma hızı gibi seçeneklerle ürünün yapısı ve kararlılığını değiştirir.

İstenilen karakteristik özelliklerdeki ürün yukarıda ana basamakları belirtilen sol-jel yöntemi kullanılarak ve her bir basamaktaki kritik parametreler göz önüne alınarak hedeflenen boyut ve ölçekte üretilebilmektedir.

## REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Znaidi L., "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review", *Materials Science and Engineering B*, 174, 18-30, 2010.
- [2] Niederberger M., Pinna N., "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents", Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, 2009, 7-16.
- [3] Livage J., "Sol-gel processes", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138, 1997.
- [4] Brinker C.J., Scherer G.W., "Sol- gel science- the physics and chemistry of sol- gel processing", Academic, New York, 1989.
- [5] Li W., Fries D.P., Malik A., "Sol-gel stationary phases for capillary electro chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1044, 23-52, 2004.
- [6] Metroke T.L., Parkhill R.L., Knobbe E.T., "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials — a review", *Progress in Organic Coatings*, 41, 233-238, 2001.
- [7] Maruszewski K., Streck W., Jasiorowski M., et al., "Technology and Applications of Sol-Gel Materials", *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439-450, 2003.
- [8] Aurobind S.V., Amirthalingam K.P., Gomathi H., "Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis", *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1-7, 2006.
- [9] Livage J., Beteille F., Roux C., et al., "Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials" *Acta mater.*, 46, 3, 743-750, 1998.
- [10] Mackenzie J.D., Bescher E.P., "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process", *Acc. Chem. Res.*, 40 (9), 810-818, 2007.
- [11] Pierre A., C., "Introduction to Sol-Gel Processing", Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1998.
- [12] Gupta R., Chaudhury N.K., "Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects" *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387-2399, 2007.
- [13] Locher M., Romano V., Weber H.P., "Rare-earth doped sol-gel materials for optical waveguides", *Optics and Lasers in Engineering*, 43, 341-347, 2005.
- [14] Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., et al., "Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation", *Analytical Chemistry*, 40, 172-186, 2010.
- [15] Livage J., Ganguli D., "Sol-gel electro chromic coatings and devices: A review" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 365-381, 2001.
- [16] Thitinun S., Thanabodeekij N., Jamieson A.M., et al., "Sol-gel processing of spiro-silicates", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 417-427, 2003.
- [17] Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., ve diğerleri, "Yaşlandırma Zamanı Etkisinin İncelendiği TiO<sub>2</sub> Nanokristal Tozlarının Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları", II. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, 2012, 85-91.
- [18] Siouffi A.M., "Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures", *Journal of Chromatography A*, 1000, 801-818, 2003.
- [19] Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., "Sol-gel materials: chemistry and applications", Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001.
- [20] Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*, 2nd edition., Wiley Publishing, ISBN 978-0-471-59721-6, 1995.
- [21] Morpurgo M., Teoli D., Palazzo B., et al, "Influence of synthesis and processing conditions on the release behavior and stability of sol-gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds", *Il Farmaco*, 60, 675-683, 2005.
- [22] Keshmiri M., Troczynski T., Mohseni M., "Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol-gel TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings", *Journal of Hazardous Materials B*, 128, 130-137, 2006.

- [23] Oye G., Glomm W.R., Vrålstad T., et al., "Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol-gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics", *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, 17-32, 2006.
- [24] Armelao L., Barreca D., Moraru B., "A molecular approach to RuO<sub>2</sub>-based thin films: sol-gel synthesis and characterisation", *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 364-371, 2003.
- [25] Aegerter M.A., "Sol- gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 401-422, 2001.
- [26] Carmona N., Herrero E., Llopis J., et al., "Chemical sol-gel-based sensors for evaluation of environmental humidity", *Sensors and Actuators B*, 126, 455-460, 2007.
- [27] Maduraiveeran G., Ramaraj R., "A facile electrochemical sensor designed from gold nanoparticles embedded in three-dimensional sol-gel network for concurrent detection of toxic chemicals", *Electrochemistry Communications*, 9, 2051-2055, 2007.
- [28] Pakizeh M., Omidkhan M.R., Zarringhalam A., "Synthesis and characterization of newsilica membranes using template-sol-gel technology", *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 1825 - 1836, 2007.
- [29] Park S.H., Park J.S., Yim S.D., et al., "Preparation of organic/inorganic composite membranes using two types of polymer matrix via a sol-gel process", *Journal of Power Sources*, 181, 259-266, 2008.
- [30] Yang Y., Wang P., "Preparation and characterizations of a new PS/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes by sol-gel process", *Polymer*, 47, 2683-2688, 2006.
- [31] Gutiérrez J.A. R., Domínguez M.D.P., Macías J.M.P., "Development of ionoselective electrochemical sensors by using the sol-gel process", *Analytica Chimica Acta* 524, 339-346, 2004.
- [32] Yun L., "High extraction efficiency solid-phase microextraction fibers coated with open crown ether stationary phase using sol-gel technique", *Analytica Chimica Acta* 486, 63-72, 2003.
- [33] Zeng Z., Qui W., Huang Z., "Solid-Phase Microextraction Using Fused-Silica Fibers Coated with Sol-Gel-Derived Hydroxy-Crown Ether", *Anal. Chem.*, 73, 2429-2436, 2001.
- [34] Jeronimo P.C.A., Araújo A.N., Conceição M., et al., "Optical sensors and biosensors based on sol-gel films", *Talanta* 72, 13-27, 2007.
- [35] Volkan M., Stokes D.L., Vo-Dinh T., "A sol-gel derived AgCl photochromic coating on glass for SERS chemical sensor application", *Sensors and Actuators B* 106, pp. 660-667, 2005.
- [36] Skaarup S., West K., Christiansen B.Z., et al., "Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes" *Electrochimica Acta*, 43, 10-11, 1589-1592, 1998.
- [37] Phani A.R., Passacantando M., Santucci S., "Synthesis and characterization of hafnium oxide and hafnium aluminate ultra-thin films by a sol-gel spin coating process for microelectronic applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 663-669, 2007.
- [38] Lebeau B., Sanchez C., "Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 4, 11-23, 1999.
- [39] Kumar A., Gaurav, Malik, A.K., et al., "A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications", *Analytica Chimica Acta*, 610, 1-14, 2008.
- [40] Dilsiz, N., Akovalı G., "Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina microspheres", *Materials Science and Engineering A*, 332, 91-96, 2002.
- [41] Li W., Fries D.P., Malik A., "Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography", *Journal of Chromatography A*, 1044, 23-52, 2004.
- [42] Quinson J. F., Tchiphkam N., Dumas J., et al., 'Non-crystalline solids', 99, 151-159, 1988.

- [43] Iler R. K., 'The chemistry of silica', Wiley, New York, 1979.
- [44] Winkler J., "Titanium dioxide", European Coating Literature, Hannover, Vincentz, 2003.
- [45] Xingzhao D., Ju L., Zhenzhong Q., et al., "Effect of hydrolysis catalysts on structural evaluation of sol- gel derived titania nanocrystalline powders", Chinese Physics Letters, 12, 2- 123, 1995.
- [46] Hsiang H., Lin S. C., 'Effect of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO<sub>2</sub> gels', Materials Science and Engineering A, 380, 67- 72, 2004.
- [47] Jones R.W., "Fundamental Principles of Sol-Gel Technology", The Institute of Metals, London, 1989.
- [48] Clapsaddle B.J., Sprehn D.W., Gash A.E., Satcher Jr.J.H., Simpson R.L., "A versatile sol-gel synthesis route to metal-silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase", Journal of Non-Crystalline Solids 350, 173-181, 2004.
- [49] Hirashima H., Kojima C., Kohama K., Imai H., Balek V., Hamada H., Inaba M., "Oxide aerogel catalysts", Journal of Non-Crystalline Solids 225, 153-156, 1998.
- [50] Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., "Synthesis, pore texture and surface acid-base character of TiO<sub>2</sub>/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives", Applied Catalysis A: General 203, 151-159, 2000.
- [51] Jones S.M., "Gradient composition sol-gel materials", Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology Pasadena, CA 91 109-8099.
- [52] Zabova H., Sobek J., Církva V., Šolcova O., Kment S., Ha'jek M., "Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> and V/TiO<sub>2</sub> thin layers using microwave drying and/or microwave calcinations technique", Journal ofSolidStateChemistry182, 3387-3392, 2009.
- [53] You X., Chen V., Zhang J., "Effects of Calcination on the Physical and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by Sol-Gel Template Method", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 34, 181-187, 2005.
- [54] Luis A.M., Neves M.C., Mendon M.H., et al., "Influence of calcination parameters on the TiO<sub>2</sub> photocatalytic properties", Materials Chemistry and Physics, 125, 20-25, 2011.
- [55] Othman M.R., Mustafa N.N.N., Ahmad A.L., "Effect of thermal treatment on the microstructure of sol-gel derived porous alumina modified platinum", Microporous and Mesoporous Materials, 91, 268-275, 2006.
- [56] Porkodi K. Arokiamary S., "Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst", Materials Characterization, 58, 495-503, 2007.
- [57] Bayrakçeken, A., 'Platinum and Platinum-Ruthenium Based Catalysts on Various Carbon Supports Prepared by Different Methods for Pem Fuel Cell Applications' In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, 2008.
- [58] Borkar S.A., Dharwadkar S.R., "Effect of microwave processing on polymorphic transformation of TiO<sub>2</sub>", Ceramics International 30, 509-514, 2004.
- [59] Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., David B., "Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye", Applied Clay Science 44, 201-205, 2009.
- [60] Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., David B., "Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye", Applied Clay Science 45, 98-104, 2009.
- [61] Jung S., Kim J.H., "Sintering characteristics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by microwave processing", Korean J. Chem. Eng., 27(2), 645-650, 2010.
- [62] AddamoM., Bellardita M., Carriazo D., Paola A.D., Milioto S., Palmisano L., Rives V., "Inorganic gels as precursors of TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by low temperature

- microwave or thermal treatment”, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 742–748, 2008.
- [63] Mohammadi M.R., Fray D.J., “Sol–gel derived nanocrystalline and mesoporous barium strontium titanate prepared at room temperature”, *Particuology*, 9, 235–242, 2011.
- [64] Hamadani M., Reisi-Vanani A., Majedi A., “Sol-Gel Preparation and Characterization of Co/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Application to the Degradation of Methyl Orange” *J. Iran. Chem. Soc.*, 7, 52-58, 2010.