



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Sol-jel yöntemiyle üretilen alümina alkojelin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi

Effect of drying method on the physicochemical and structural properties of alumina alcogel produced by sol-gel method

Yazar(lar) (Author(s)): Dilek CANTÜRK ÖZ¹, Nihan KAYA²

ORCID¹: 0000-0002-1407-5631

ORCID²: 0000-0001-8676-6768

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Cantürk Öz D. ve Kaya N., “Sol-jel yöntemiyle üretilen alümina alkojelin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi”, *Politeknik Dergisi*, 23(3): 657-669, (2020).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.456871

Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Alümina Alkojelin Fizikokimyasal ve Yapısal Özellikleri Üzerine Kurutma Türünün Etkisi

Effect of Drying Method on the Physicochemical and Structural Properties of Alumina Alcolgel Produced by Sol-Gel Method

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Yüksek gözenekliliğe sahip alkojellerin üretiminde uygun kurutma tekniğinin belirlenmesi / Determination of proper drying technique in the production of high porosity alcohols
- ❖ Amorf yapıya sahip arojel, kriyojel ve ambijellerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri / Physicochemical and structural properties of aerogel, cryogel and ambigel with amorphous structure

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Başlangıç maddesi olarak Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit kullanılarak, sol-jel yöntemiyle alümina alkojeller hazırlanmıştır. Farklı kurutma koşullarında kurutulmuş bu jellerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri karakterize edilerek, en uygun kurutma türü belirlenmiştir. / Alumina alcohols were prepared by using sol-gel method using Aluminum-Tri-Sec-Butoxide as starting material. The physicochemical and structural properties of these gels, which were dried under different drying conditions, were characterized and the most suitable drying type was determined.



Şekil. Alümina alkojel sentezinin şematik gösterimi / Figure. Schematic representation of alumina alcolgel synthesis

Amaç (Aim)

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve farklı koşullarda kurutulmuş alkojellerin yapısal ve fiziksel özelliklerindeki değişimlerin belirlenerek, en uygun kurutma yönteminin tespit edilmesidir. / It is the determination of the most appropriate drying method by determining the changes in the structural and physical properties of the alcohols synthesized by the sol-gel method and dried in different conditions.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Farklı kurutma koşullarında (süperkritik şartlarda, ön işlem yapılarak ve yapılmadan iki farklı koşulda dondurarak ve atmosfer basıncında) hazırlanan jellerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri XRD, TGA/DSC, FT-IR ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. / The physicochemical and structural properties of the alcohols prepared in different drying conditions (under supercritical conditions, at atmospheric pressure, freezing in two different conditions with and without pretreatment) were characterized by XRD, TGA/DSC, FT-IR and BET analysis.

Özgünlük (Originality)

Alkojellerin hazırlanmasında en önemli aşama ıslak jellerin kurutulması olup, ıslak jelin gözenekliliğinin korunması için en uygun kurutma tekniğinin seçilmesi büyük önem arz etmektedir. / The most important step in the preparation of the alcohols is the drying of the wet gels, and it is of great importance to choose the most suitable drying technique to maintain the porosity of the wet gel.

Bulgular (Findings)

Islak jelin ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulmasıyla daha yüksek spesifik yüzey alanı değerine ulaşılmıştır. Bu sonuç ıslak haldeki jelin yapısındaki mikro ve makro gözeneklerin kurutma işlemi sonrasında da bozulmadan kaldığına ve gözenekli dokunun korunduğuna işaret etmektedir. / By freezing the wet gel without pretreatment, a higher specific surface area value was achieved. This result indicates that the micro and macro pores in the wet gel structure remain intact after drying and the porous tissue is preserved.

Sonuç (Conclusion)

Islak alkojellerin kurutulmasında en uygun kurutma tekniğinin ön işlem yapılmadan dondurarak kurutma olduğu sonucuna ulaşılmıştır. / It is concluded that the most appropriate drying technique for drying wet alcohols is freeze drying without pretreatment.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Alümina Alkojelin Fizikokimyasal ve Yapısal Özellikleri Üzerine Kurutma Türünün Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Dilek CANTÜRK ÖZ, Nihan KAYA*

Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye

(Geliş/Received : 03.09.2018 ; Kabul/Accepted : 14.07.2019)

ÖZ

Üstün termal ve mekanik özellikleri sebebiyle başta uzay teknolojisi olmak üzere pek çok alanda kullanılmakta olan alkojeller, düşük yoğunluğa ve yüksek gözenekliliğe sahip süper yalıtkan ve çevre dostu malzemeler olarak bilinmektedir. Genel olarak inorganik tuzlar ya da metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonu olarak bilinen sol-jel tekniği kullanılarak, üç aşamada üretilmektedirler. Son aşama hazırlanan ıslak jellerin kurutulması olup, ıslak jelin gözenekliliği ve jel ağının korunması için en uygun kurutma tekniğinin seçilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina alkojellerden süperkritik şartlarda, atmosfer basıncında ve dondurarak olmak üzere üç farklı kurutma koşullarında elde edilen gözenekli malzemelerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri XRD, TGA/DSC, FT-IR ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Farklı kurutma koşullarında aerojel, kriyojel ve ambijel ismini alan amorf yapıya sahip bu jellerin fizikokimyasal özellikleri ve ısıl davranışlarındaki değişimler dikkate alındığında, ıslak jellerin kurutulmasında en uygun kurutma tekniğinin ön işlem yapılmadan dondurarak kurutma olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

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

Effect of Drying Method on the Physicochemical and Structural Properties of Alumina Alcolgel Produced by Sol-Gel Method

ABSTRACT

Because of its superior thermal and mechanical properties, alcogels, which are mainly used in space technology, are known as super insulation and environment friendly materials with low density and high porosity. Generally, they are produced in three stages using sol-gel technique known as hydrolysis and condensation of inorganic salts or metal alkoxides. The final stage is the drying of the wet gel, and it is of great importance to select the most suitable drying technique to protect the porosity and structure of wet gel. In this study, the physicochemical and structural properties of porous materials obtained by using sol-gel technique under three different drying conditions which are supercritical conditions, atmospheric pressure and freezing, were characterized by XRD, TGA/DSC, FT-IR and BET analyzes. Taking into account the physicochemical properties and thermal behavior of these gels, which have amorphous structure and named aerojel, cryogel and ambigel in different drying conditions, it is concluded that the best drying technique for drying wet gels is freeze drying without pretreatment.

Keywords: Sol-gel method, alumina alcolgel, aerojel, ambigel, cryogel.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Alkojeller ya da yaygın olarak bilinen ismiyle aerojeller, düşük yoğunluğa, düşük ısıl iletkenliğe ve düşük dielektrik sabitine sahip olmanın yanı sıra yüksek özgül yüzey alanına sahip nano gözenekli, üç boyutlu, ağ yapılı katı maddelerdir. Sol-jel teknolojisi ve özel kurutma yöntemleri kullanılarak, farklı başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler. Günümüzde çok çeşitli aerojeller (silika aerojel, karbon aerojel, alümina aerojel, titanya aerojel, zirkonya aerojel, egzotik aerojel vb.) üretilmekte olup, katalizör ve katalizör dolguları, kimyasal sensörler, sorbent, termal ve akustik yalıtım malzemeleri ve yakt

hücreleri gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Gerek kullanım alanlarının her geçen yıl artması gerekse aerojel olarak üretilen malzemelerin kimyasal bileşiminin çeşitlendirilebilmesi nedeniyle aerojeller konusunda yapılan araştırmalar son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır [1, 2]. Ancak bu konuda literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, genellikle silika aerojeller [3-7] üzerine yapılan araştırmaların yoğunlukta olduğu görülmektedir. Alümina aerojeller ile ilgili literatürde yer alan sınırlı sayıda çalışmada ise özellikle sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina aerojelin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle, endüstriyel alanda geniş bir kullanım alanına sahip alümina formuna dönüştürülmesi amaçlanmış ve yüksek saflıkta, homojen alümina üretiminin mümkün olabileceği gösterilmiştir

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : nihankaya@hiit.edu.tr

[8-12]. Bu kapsamda düşünüldüğünde ve hali hazırda boksit cevherinden Bayer prosesi kullanılarak üretilen alüminanın üretim maliyetlerinde, son yıllarda boksit rezervlerinin hızla azalması sonucu ciddi artışlar yaşandığı göz önüne alındığında, boksit dışı kaynaklardan yani alümina alkojellerden alümina üretimi konusunun önümüzdeki yıllarda büyük bir ilgi odağı olacağı aşikardır [13]. Dolayısıyla farklı başlangıç maddelerinden farklı yöntemlerle alümina alkojellerin hazırlanması ve üretilen jellerin karakterize edilmesi oldukça önemlidir.

Islak jel içindeki sıvı bileşenin katı mikro yapıya zarar vermeden havayla yer değiştirilmesi sebebiyle "aerojel" (hava+jel) olarak adlandırılan bu gözenekli malzemeler, sol-jel yöntemi kullanılarak 3 aşamada sentezlenmektedirler. İlk aşama sol çözeltisinin hazırlanmasıdır. Nano yapıdaki sol parçacıklar çözelti içerisindeki hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile kendiliğinden ya da katalizör ilave edilerek oluşturulur. İkinci aşama jelleşme basamağıdır. Bu aşamada sol partiküller çapraz bağlar oluşturarak kararlı bir ağ ile ıslak jeli meydana getirir. Son aşama ise kurutma basamağı olup, ıslak jel içindeki çözücünün hava ile yer değiştirmesi sağlanır [14]. Alümina alkojel gibi inorganik oksitlerin yaş jelleri tipik olarak, alkoksitlerinin veya inorganik tuzlarının hidrolize edilmesi ve yoğunlaştırılması ile hazırlanır ve böylece üç boyutlu bir ağ oluşturulur [15]. Son basamakta kurutma koşullarının değiştirilmesi ise nihai ürünün niteliğini belirler.

Aerojellerin hazırlanmasındaki en büyük zorluk, hali hazırda mevcut nano gözenekli yapıyı bozmadan sıvı çözücüyü jelden uzaklaştırmak ve böylece kurutulmuş jelin daha sonraki büzülme ve çatlamasını önlemektir. Islak jelleri kurutmak ya da çözücüyü jelden uzaklaştırmak için dört temel yaklaşım kullanılabilir. Bunlar;

- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile kurutma,
- Dondurarak kurutma,
- Atmosfer basıncı altında kurutma,
- Buharlaştırma ile kurutma [16].

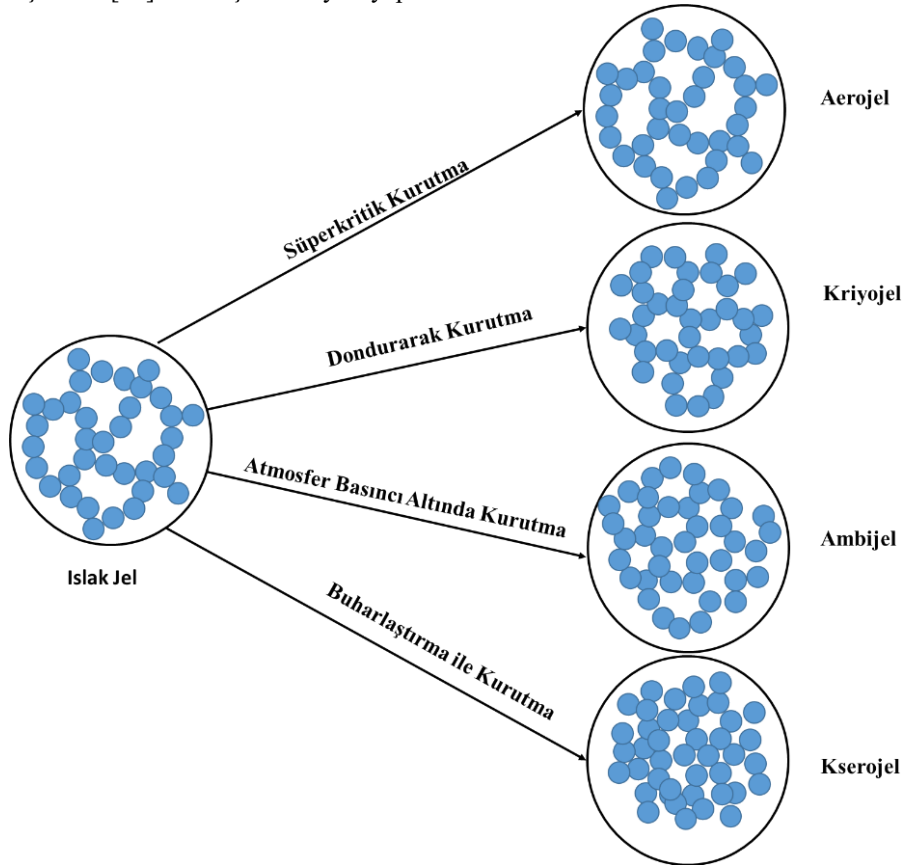
Islak jellerin nasıl kurutulduğuna bağlı olarak, yoğunluk sistematik olarak değiştirilebilir ve kurutma koşulları değiştirilerek; aerojel, kserojel, kriyojel ve ambijel üretilebilir (Şekil 1). Kurutma koşullarının değiştirilmesi ile sadece gözenekli malzemelerin isimleri değişmez aynı zamanda kurutma gerilmesi, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu, gözenek morfolojisi veya yığın yoğunluğu gibi bir takım özellikleri üzerinde de önemli değişiklikler gözlemlenir [17]. Bu nedenle elde edilen jellerin kurutulmasında, bu jellerin kullanım alanlarına ve bu kullanım alanlarında sahip olması istenilen yapısal özelliklere bağlı olarak en uygun kurutma yönteminin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Çünkü her bir kurutma tekniği birbirine göre avantaj ve dezavantajlara sahip olmakla birlikte jellerin yapısal özellikleri üzerinde de büyük değişimler yaratabilmekte ve özellikle

yoğunluk ve gözenek özellikleri ile mikro yapılarını etkileyebilmektedir.

Kurutma işlemi için yukarıda bahsi geçen yöntemler arasında maliyet ve uygulanabilirlik açısından en avantajlı olan yöntem hiç şüphesiz atmosfer basıncı altında kurutma tekniğidir ve bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin Wu ve Fu tarafından 2008 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, karbon aerojellerin hazırlanmasında ortam basıncında kurutmanın etkisi incelenmiş ve kurutma sırasında oluşan gerilmelerin ve kurutma küçülmesinin azaltılmasında yüzey aktif maddelerin rolü değerlendirilmiştir [18]. Hwang ve ark. (2010), çalışmalarında cam suyundan (sodyum silikat çözeltisi) mezo gözenekli silika aerojeller üretmek ortam basıncında kurutmuşlar ve yüzey modifikasyonunun aerojelin hidrofobikliğine etkisini incelemişlerdir [19]. Bir diğer çalışmada Zhu ve ark. (2009), süper hidrofobik silika ve silika/titanya aerojel üretmek üzere sol-jel prosesini ve ortam basıncında kurutma yöntemini kullanmışlar ve üretilen jelleri karakterize etmişlerdir [20]. Cao ve ark. (2015) ise çalışmalarında ortam basıncında kurutarak yüksek dayanıma sahip alümina aerojeller üretmeye çalışmışlardır. Ancak bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, katalizör olarak 1 M HCl ve jelleşme tetikleyici madde olarak ise propilen oksit kullanılmıştır [21]. Verilen örneklerden görüldüğü üzere, her ne kadar farklı başlangıç maddelerinden hazırlanabilecek çeşitli aerojellerde (karbon, silika, titanya, alümina vb.) ortam basıncında kurutma tekniği yaygın olarak kullanılsa da, kurutma işlemi sırasında jellerin büzülmesini önlemek, mikro ve makro gözenekli yapıyı koruyabilmek ve özellikle kurutma süresini kısaltabilmek için farklı tekniklerin araştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu teknikler süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve dondurarak kurutma yöntemleridir. Şüphesiz bu yöntemler ortam basıncında kurutma yöntemine göre daha maliyetli ve zahmetli yöntemler olmakla birlikte, jellerin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerinde de önemli farklılıklar yaratabilmektedirler. Örneğin Bono Jr. ve ark. (2010), hızlı süperkritik ekstraksiyon ile yüzey alanları 460 ile 840 m^2/g arasında, yığın yoğunlukları 0,025 ile 0,079 g/cm^3 arasında değişen alümina aerojeller hazırlamışlardır [22]. Ganesan ve ark. (2016) ise hiyerarşik gözenek yapıları selüloz aerojeller, kserojeller ve kriyojeller üretmek amacıyla mikro kristalin selüloz kullanmışlar ve sentez sonucu elde ettikleri jellerden aerojel elde etmek üzere saf karbon dioksit ile süperkritik kurutma işlemine tabi tutmuşlardır. Benzer şekilde kriyojel elde etmek amacıyla da önce -20 °C' de 24 saat, daha sonra da -50 °C' de 48 saat dondurarak kurutma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri aerojellerin BET özgül yüzey alanları yaklaşık 300 m^2/g iken, kriyojellerde bu değer 20 m^2/g ' ın biraz üzerindedir. Buharlaştırma yöntemi ile kurutulan kserojellerin ise BET özgül yüzey alanı değeri yaklaşık 100 m^2/g olarak kaydedilmiştir. Gözeneklilik değerleri ise aerojel için %96, kriyojel için %94 ve kserojel için %80'dir. Elde edilen numunelerin mekanik özellikleri

karşılaştırıldığında ise kserojellerin çok daha yüksek dayanım gösterdiklerini bildirmişlerdir [23]. Bir diğer çalışmada ise He ve ark. (2015) ürettikleri alümina-selüloz aerojelleri, dondurarak kurutma metodunu kullanarak kurutmuşlardır. Elde ettikleri jeli $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ve $\sim 25\text{ Pa}$ vakum altında 2-3 gün kurutmuşlardır ve jellerin gözenek özelliklerini ve mikro yapılarını karakterize etmişlerdir [24]. Sonuç itibariyle yapılan

literatür araştırmasında gerek başlangıç maddesi gerekse üretim/kurutma yöntemi değiştirilerek farklı yapısal özelliklerde jellerin üretilebileceği görülmüş olup, özellikle farklı kurutma yöntemleri kullanılarak jellerin yoğunluk ve gözenek özelliklerini iyileştirmenin ve mikro yapılarını korumanın mümkün olabileceği belirlenmiştir.



Şekil 1. Islak jelin kurutma koşullarına göre isimlendirilmesi (Naming wet gel according to drying conditions)

Bu çalışmada ise; başlangıç maddesi olarak Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit (ATSB) kullanılarak, sol-jel yöntemiyle alümina alkojel hazırlanmıştır. Süperkritik şartlarda, ön işlem yapılarak ve yapılmadan iki farklı koşulda dondurarak ve atmosfer basıncında olmak üzere farklı kurutma koşullarında kurutulan ve sırasıyla; aerjel, kriyojel ve ambijel ismini alan bu jellerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri XRD, TGA/DSC, FT-IR ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Kurutma türünün, üretilen jellerin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiş ve üretilen alümina alkojel için en uygun kurutma türü belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Bu çalışmada kullanılan, Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit- $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ (ATSB), Etanol- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (EtOH), Metanol- CH_3OH (MetOH), Glasiyel Asetik

Asit- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (AA) ve Aseton- CH_3COCH_3 (A) sentez saflığında olup, Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Alümina Alkojelin Hazırlanması (Preparation of Alumina Alcolgel)

Sol-jel yöntemiyle alümina alkojel sentezinde jelin hazırlanmasında, 2001 yılında Poco ve Hrubesh tarafından patenti alınan reçete kullanılmıştır [25]. İlk aşama; sol oluşumu yani alüminanın hidrolizidir. Bunun için Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit, etanol ve ultra saf sudan oluşan ve ATSB:EtOH:H₂O 1:16:0,6 molar oranında alınan karışım $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye ısıtılarak 45 dakika karıştırılmış ve kontrollü olarak hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta karışım, beyaz (bulanık) renkte ve viskoz iken, hidroliz tamamlandıkça şeffaf ve akışkan kıvama geldiği görülmüştür. Jelleşme aşamasına geçmeden önce sol çözeltisi oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Jelleşme için sol çözeltisine kütleli oranı, SOL:MetOH:H₂O:AA 1:0,2:0,003:0,03 olacak şekilde metanol, su ve asetik asit ilave edilmiştir ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözelti viskoz

bir kıvama gelmiş ve oluşan bu viskoz sıvının jelleşmesinin tamamlanması için kalıba dökülerek, 2 saat beklenilmiştir. Sonuç olarak şeffaf renkte ve oldukça kırılğan yapıda ıslak jeller elde edilmiştir.

Jelleşmenin tamamlanması ve güçlü bir ağ yapısının oluşması için jelleşme ve kurutma işlemi arasındaki ara adım olarak düşünülen yaşlanma süreci, jelin mikro yapı, gözeneklilik, yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacim daralması üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle hazırlanan alümina alkojelin yaşlandırılması için elde edilen ıslak jeller öncelikle 24 saat metanol banyosunda dinlendirilmiş ve sonrasında belirli periyotlarla değiştirilen taze aseton banyosunda 7 gün boyunca yaşlandırılmıştır. Metanol banyo süresi tamamlandığında jellerin şeffaflığını kaybettiği ve daha opak renkte ve daha az kırılğan bir yapı gösterdiği gözlenmiştir [26].

2.3. Alümina Alkojelin Kurutulması (Drying of Alumina Alcolgel)

Banyo süresi tamamlanan ıslak jeller; 45°C sıcaklık ve 100 bar basınçta CO₂ atmosferinde süperkritik koşullarda 4 saat kurutularak, su içerisinde -70° C' de dondurularak ön işlem yapıldıktan sonra ve herhangi bir ön işlem uygulanmadan iki farklı koşulda Christ marka Epsilon 2-4 LSC model liyofilizatörde dondurularak kurutulmuş ve atmosfer basıncında 5 gün süreyle kurutularak, jelin gözenekleri içerisindeki sıvı, jelin yapısına zarar verilmeden farklı kurutma yöntemleri ile çıkartılmaya çalışılmıştır.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Farklı kurutma koşullarında elde edilen jelleri karakterize etmek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller), FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), XRD (X-ışını kırınımı), TGA (Termogravimetrik analiz) ve DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) analizleri yapılmıştır.

2.4.1. BET analizi (BET analysis)

BET analizi Quantachrome marka IQ-Chemi model cihaz ile yapılmıştır. Numunelere analiz öncesinde 200 °C' de 12 saat degaz işlemi uygulanmış ve sonrasında 77,3 K' de sıvı N₂ ortamında, N₂ gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak çok noktalı BET analizi yapılarak, özgül yüzey alanı belirlenmiştir.

2.4.2. FT-IR analizi (FT-IR analysis)

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

2.4.3. XRD analizi (XRD analysis)

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

2.4.4. Eş zamanlı TGA-DSC analizi (Simultaneous TGA-DSC analysis)

Numunelerin ısıl davranışı, Mettler–Toledo/TGA/DSC 1 HT marka cihaz ile 10 °C/dk' lık ısıtma hızıyla, hava ortamında 25-1400 °C sıcaklık aralığında ölçülmüştür. TGA eğrisinden sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı ve DSC eğrisinden ısı akışına bağlı olarak faz geçişleri yorumlanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Sol-jel işlemi ile hazırlanan alkojellerin gözenekleri çözücü sıvı ile dolu olduğundan bu malzemeler ıslak jel olarak adlandırılır. Elde edilen bu ıslak jellerin gözeneklerindeki sıvının uzaklaştırılarak, kurutulması işlemi ise jel ağının büzülmesine neden olan kılcal kuvvetleri meydana getirebilmektedir. Bu nedenle jel ağının bozulmadan kalabilmesi ve jelin gözenekliliğini koruyabilmesi için jel yapısına zarar vermeyen uygun bir kurutma tekniği seçmek oldukça önemlidir. Bu noktada jellerin iskeletini korumak ve kuruma sırasında büzülmelerini en aza indirmek için, çözücüyü ıslak jelden süperkritik koşullar altında çıkarmak seçilebilecek kurutma yöntemlerinden biri olabilir. Çünkü kritik koşullarda, jel üzerinde yüzey gerilimi olmayacağı için bu durum jel yapısının büzülme olmadan yani bozulmadan kalmasını sağlayabilecektir [14]. Diğer bir kurutma yöntemi ise ıslak jelin yapısındaki çözücünün düşük basınçlarda süblimasyonu ile gerçekleştirilebilecek olup, bu yöntem dondurarak kurutma olarak bilinmektedir ve jellerin büzülmesini önleyebilmektedir [27]. Ancak her iki yöntem de maliyetli olup, bir o kadar da zahmetli proseslerdir. Bu nedenle üretim maliyetini önemli ölçüde azaltan ve üretim sürecini de büyük ölçüde kolaylaştıran atmosfer basıncında kurutma tekniği de ıslak jellerin kurutulmasında kullanılabilir bir diğer yöntemdir. Bu çalışmada aynı reçete ile sentezlenen fakat üç farklı kurutma tekniği kullanılarak üretilen jellerin karakterizasyonu gerçekleştirilerek, kurutma şekline bağlı olarak jellerin fizikokimyasal özelliklerindeki değişimler tespit edilmiş ve üç yöntemin birbirine üstünlükleri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında farklı kurutma koşullarında hazırlanan alümina jellere ait bilgiler Çizelge 1' de verilmektedir.

Çizelge 1. Numune kurutma koşulları (Sample drying conditions)

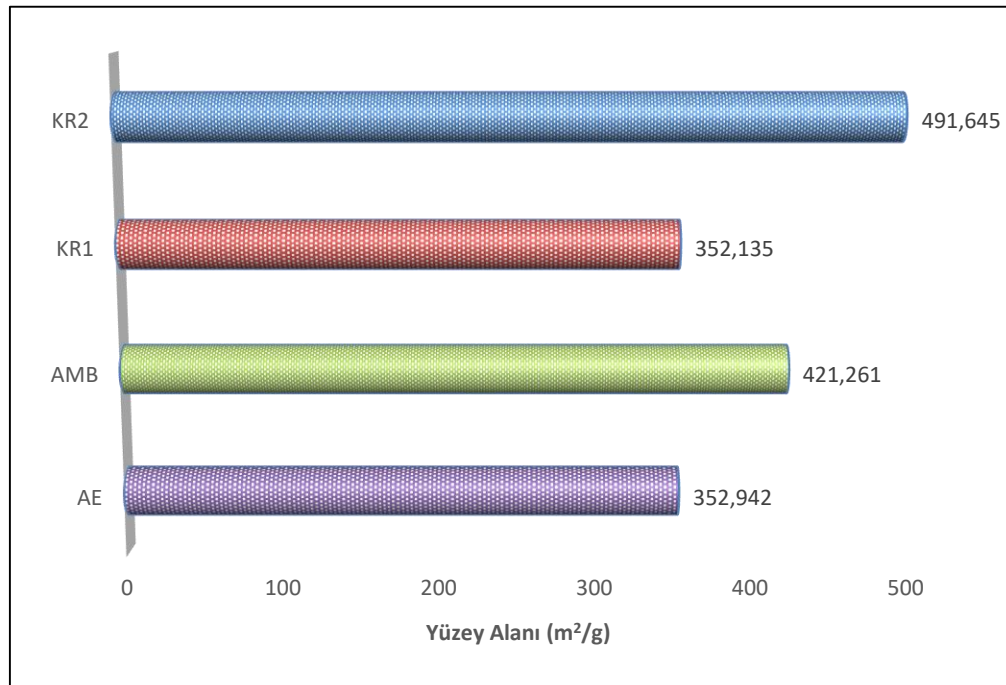
Numune Simgesi	Numune İsmi	Kurutma Şekli
AE	Aerojel	Süperkritik CO ₂ (45 °C - 100 bar) 4 saat
AMB	Ambijel	Atmosfer basıncında doğal kurutma (5 gün)
KR1	Kriyojel	Su içerisinde (- 70 °C - 24 saat) ön işlem sonrası dondurarak kurutma
KR2	Kriyojel	Ön işlem yapılmadan dondurarak kurutma (2 saat)

3.1. Kurutma Yönteminin YüzeAlanına Etkisi (Effect of Drying Method on Surface Area)

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve farklı kurutma yöntemleriyle elde edilen alümina aerojel, ambijel ve kriyojelin yüzey alanı üzerine kurutma tekniğinin etkisini belirlemek amacıyla numunelere çok noktalı BET analiz yöntemi ile özgül yüzey alanı ölçümü yapılmış ve sonuçlar Şekil 2’ de verilmiştir.

Genel olarak bakıldığında yüzey alanlarının oldukça yüksek olduğu ve KR1 ve AE numunelerinde oldukça yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir. En yüksek yüzey alanı değeri ön işlem yapılmadan dondurularak kurutulan KR2 numunesinde ve en düşük yüzey alanı değeri ise su içerisinde dondurulmak suretiyle ön işlem yapıldıktan sonra kurutulan KR1 numunesinde elde edilmiştir. Literatürde alümina esaslı monolitik

aerojellerin oluşumunu tarif eden çalışmalarda en yüksek gözeneklilik derecesinde elde edilen alümina aerojel için BET yüzey alanı 376 m²/g olarak belirlenmiştir [25]. Başta uzay teknolojileri olmak üzere pek çok farklı alanda her geçen gün kullanımı artan bu gözenekli sentetik malzemelerde, yüzey alanının önemli bir fiziksel özellik olduğu göz önüne alınırsa, sadece kurutma tekniği değiştirilerek literatüre kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip jelin üretilebiliyor olması büyük bir avantajdır. Özellikle dondurarak kurutma ve atmosfer basıncında kurutma yöntemleri ile elde edilen kuru numunelerde oldukça yüksek çıkan spesifik yüzey alanları, bu malzemelerin ıslak evrelerinde olduğu gibi yine oldukça gözenekli bir dokuya sahip olduklarına işaret etmektedir.

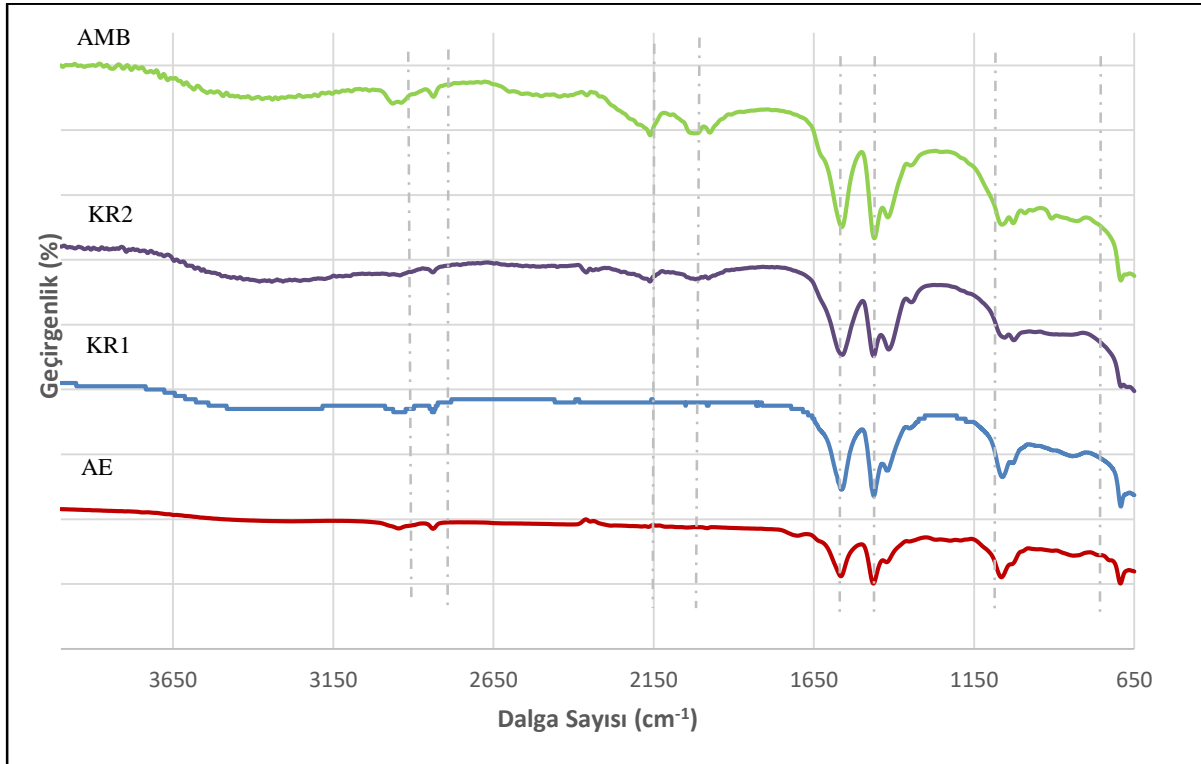
**Şekil 2.** Farklı yöntemlerle kurutulan jellerde, kurutma yönteminin yüzey alanına etkisi (Effect of drying method on surface area in gels dried by different methods)

3.2. Kurutma Yönteminin Yapısal Özelliklere Etkisi (Effect of Drying Method on Structural Properties)

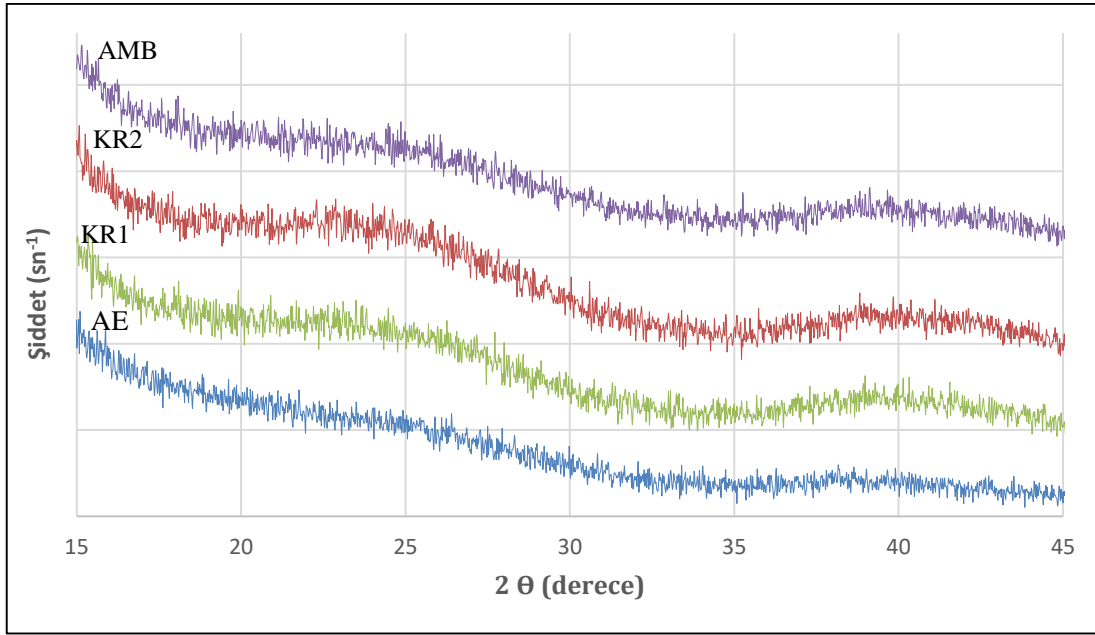
Farklı kurutma yöntemleriyle kurutulmuş elde edilen aerojel, ambijel ve kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 3’ de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda gerek parmak izi bölgesindeki gerekse fonksiyonel grup bölgelerindeki piklerin aynı kaldığı ancak şiddetlerinin değiştiği görülmüştür. Spektrumun fonksiyonel grup bölgesinde yer alan 3500 cm^{-1} ’deki geniş emilim, neme duyarlı alümina alkojellerin yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerinden kaynaklanan hidroksil gruplarına ait (O-H) karakteristik germe titreşimidir [28]. Ayrıca 1630 cm^{-1} ’deki pikler yapıdaki serbest su moleküllerine ait H-O-H gerilme bandını göstermektedir [29]. Bu bilgiler ışığında; grafikten de görüldüğü gibi süperkritik şartlarda kurutulmuş olan aerojel içerisindeki nem miktarının en az, ortam basıncında kurutulmuş olan ambijel içerisindeki nem miktarının ise en fazla olduğu anlaşılmaktadır. $2150\text{ cm}^{-1} - 2175\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında, O-H grupları ile birlikte C-O komplekslerine ait ve 2850 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} ’de ise C-H gerilimine ait pikler bulunmaktadır [30, 31]. Bu pikler süperkritik şartlarda kurutma işleminde jel içerisindeki C-O, H-O ve C-H içerikli kalıntıların en az, atmosfer basıncında kurutulmuş jel içerisinde ise daha fazla olduğunu

göstermektedir. 2000 cm^{-1} ile 2500 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki absorpsiyonlar, saçılmadan kaynaklanan ışık kaybını ve yaklaşık 1800 cm^{-1} ’de yoğunlukta keskin bir azalma dağılım sorununu göstermektedir [32]. Sonuç olarak her ne kadar sentez aşaması aynı olsa da kurutma tekniklerinin farklı olması elde edilen jel ürünlerin yapısında ve var olan kimyasal gruplarda temelde herhangi bir değişime sebep olmamıştır.

Şekil 4’ de ise hazırlanan aerojel, ambijel ve kriyojel numunelerine ait XRD spektrumları verilmiştir. Kırınım desenlerinde beklenildiği gibi amorf yapı gözlenmiştir. Çünkü jeller, düzenli bir kristal yapıya sahip olmadıkları için amorf yapıdadırlar. Dolayısıyla düzensiz yapıda bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Bu nedenle amorf yapıların XRD spektrumlarında herhangi bir kırınım piki gözlenmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bu nedenle Şekil 4’ den görüldüğü üzere amorf yapıdaki numunelerin kırınım desenleri birbirine benzer olup, keskin bir pike sahip değildirler. Bu sonuç uygulanan farklı kurutma teknikleri ile jellerin amorf yapısının bozulmadığını göstermektedir [22].



Şekil 3. Farklı yöntemlerle kurutulmuş aerojel, ambijel ve kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of aerogel, ambijel and cryogel specimens dried by different methods)



Şekil 4. Farklı yöntemlerle kurutulan alümina aerojel, ambijel ve kriyojel numunelerine ait XRD deseni (XRD pattern of alumina aerogel, ambigel and cryogel specimens dried by different methods)

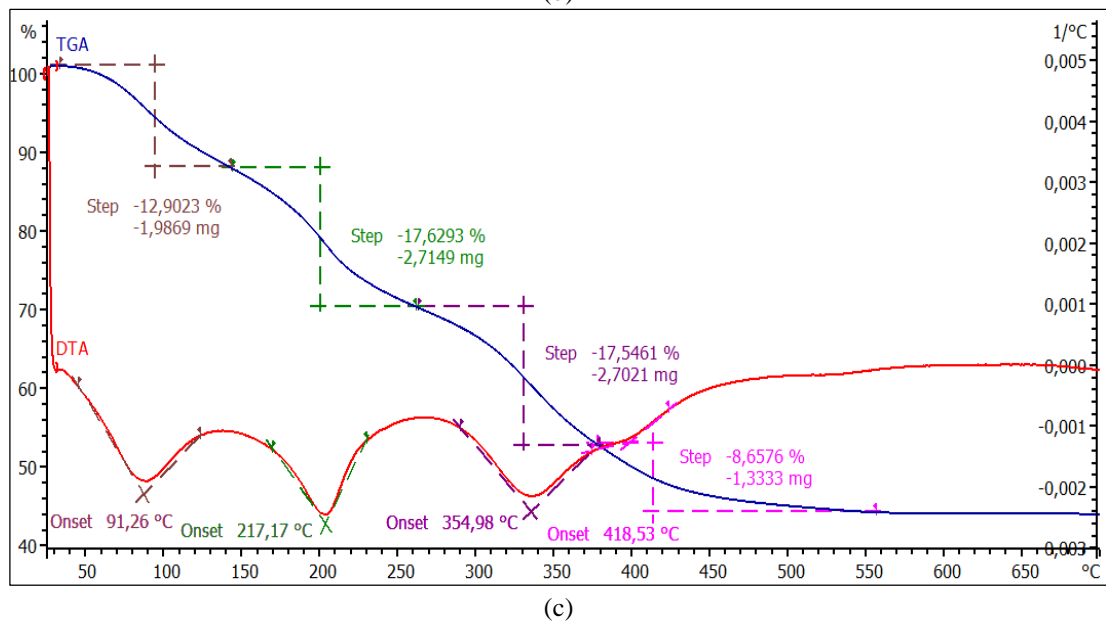
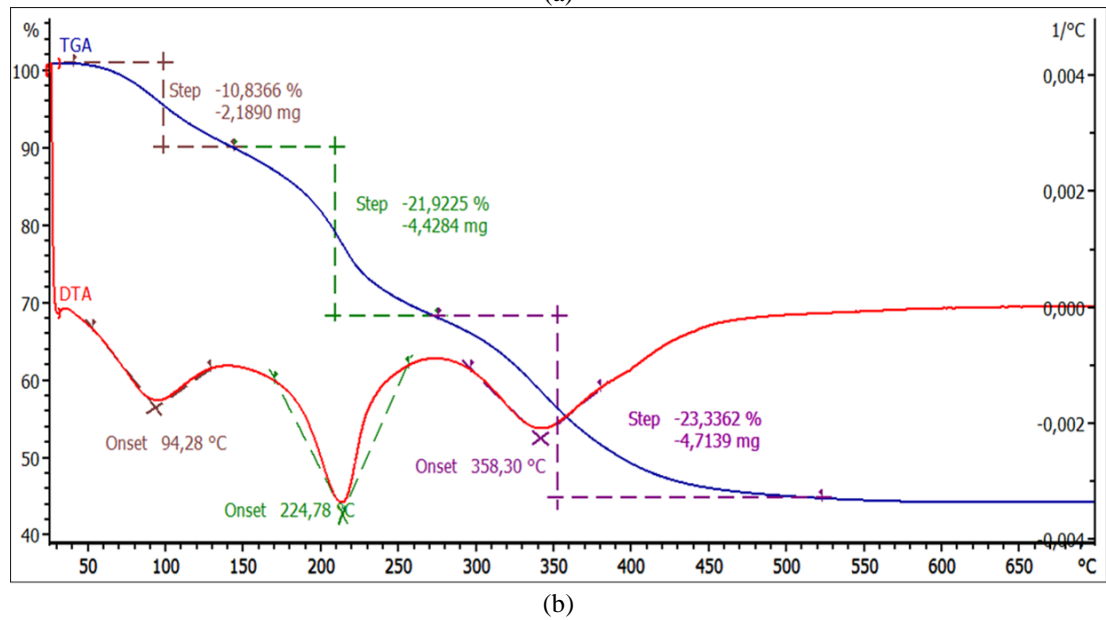
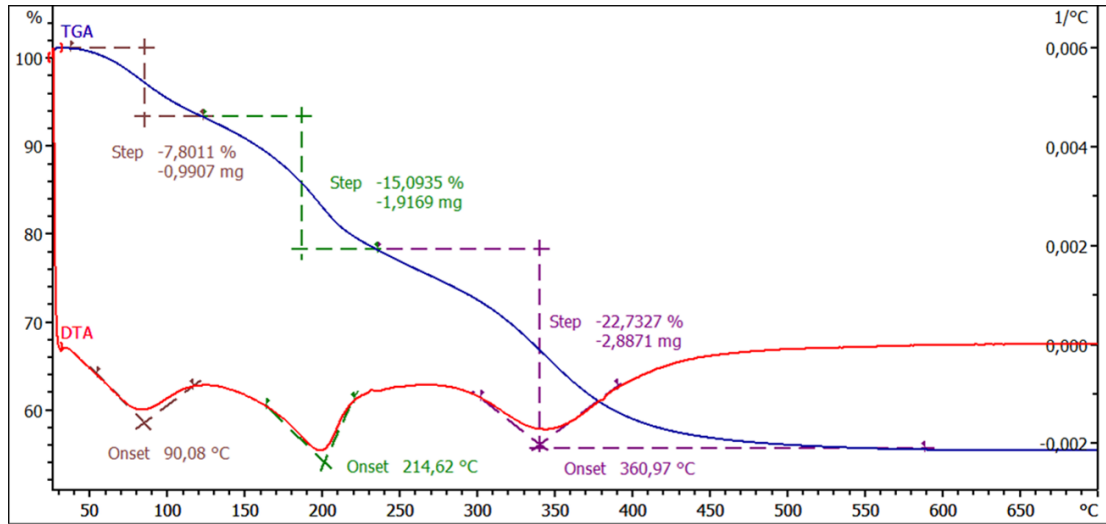
3.3. Kurutma Yönteminin Isısal Davranışa Etkisi (Effect of Drying Method on Thermal Behavior)

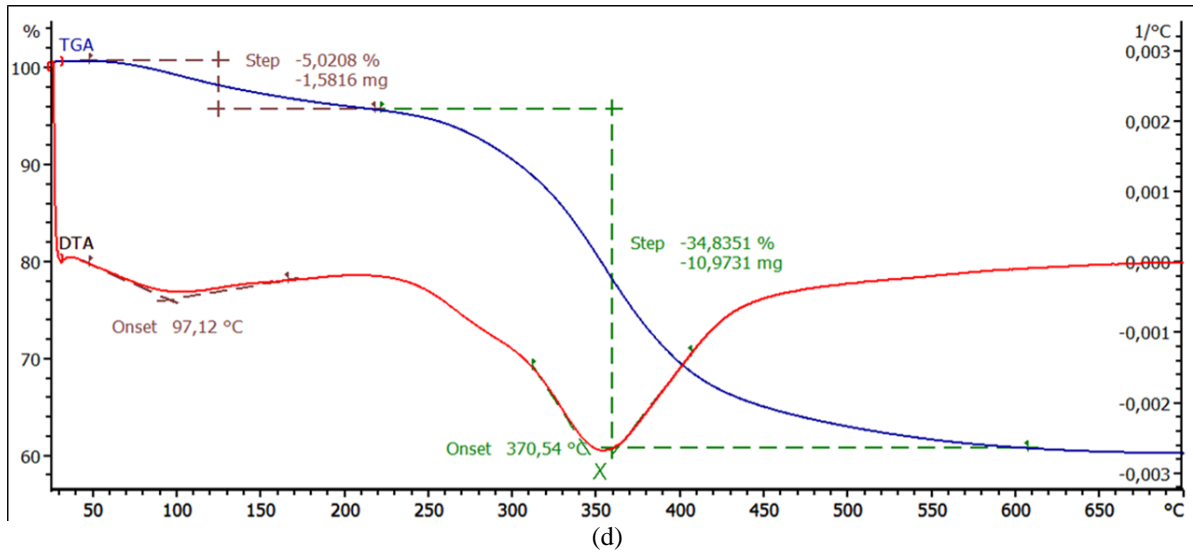
Farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan jel numunelerinde yapılan termal analiz sonucu elde edilen TGA-DTA eğrileri Şekil 5' de, DSC eğrileri ise Şekil 6' da verilmiş olup, deneysel sonuçlar Çizelge 2' de sunulmuştur.

TGA-DTA eğrileri incelendiğinde, kurutma yöntemlerine bağlı olarak jel numunelerde toplamda yaklaşık %39-57 arasında değişen kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Kütle kaybının AMB numunesinde iki aşamalı, AE ve KR1 numunelerinde üç aşamalı, KR2 numunesinde ise dört aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Tüm numunelerde birinci aşamada 90-108 °C arasında fiziksel olarak adsorbe edilen suyun ve fazla çözücünün desorpsiyonuna bağlı olarak yaklaşık % 5-13 arasında değişen kütle kaybı tespit edilmiştir. AMB numunesi hariç diğer numunelerde ikinci aşamada 212-224 °C arasında kimyasal olarak bağlanmış olan suyun yapıdan ayrılmasından ileri gelen yaklaşık %15-22 arasında değişen kütle kaybı tespit edilmiştir. 354-371 °C arasında görülen ve % 21-30 arasında kütle kaybının olduğu tespit edilen aşama ise AMB numunesi için ikinci aşamayı oluştururken, diğer numunelerde üçüncü aşama olarak karşımıza çıkmaktadır. KR2 numunesinde ise 651 °C' de % 8,7 kütle kaybı olan dördüncü aşamanın mevcut olduğu görülmektedir. 700 °C' den sonra numunelerde kütle kaybı gözlenmemiştir [24].

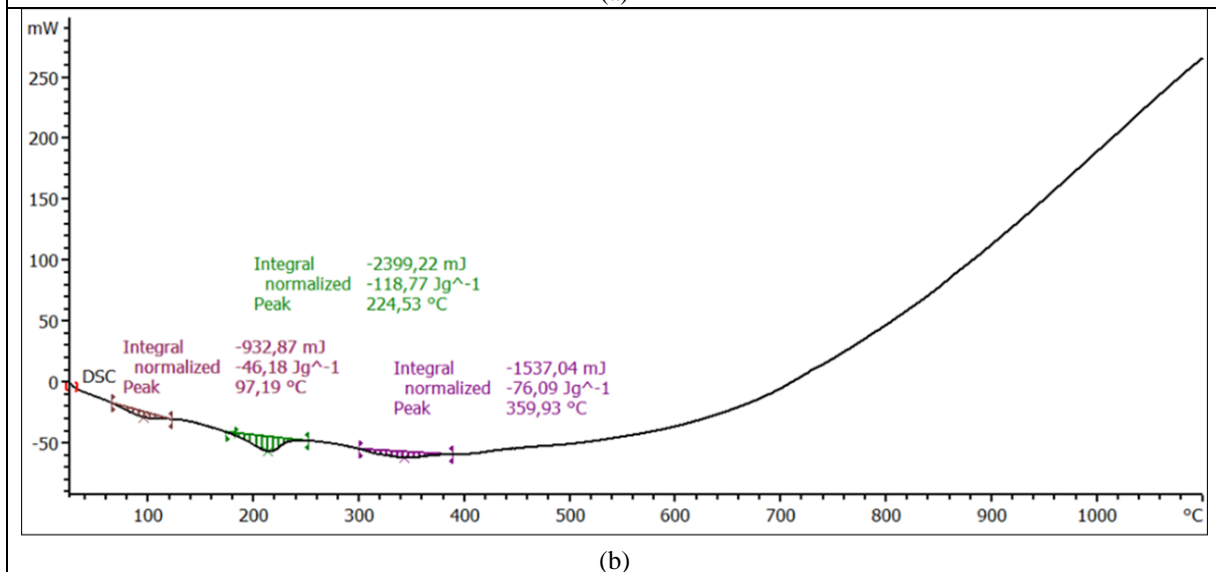
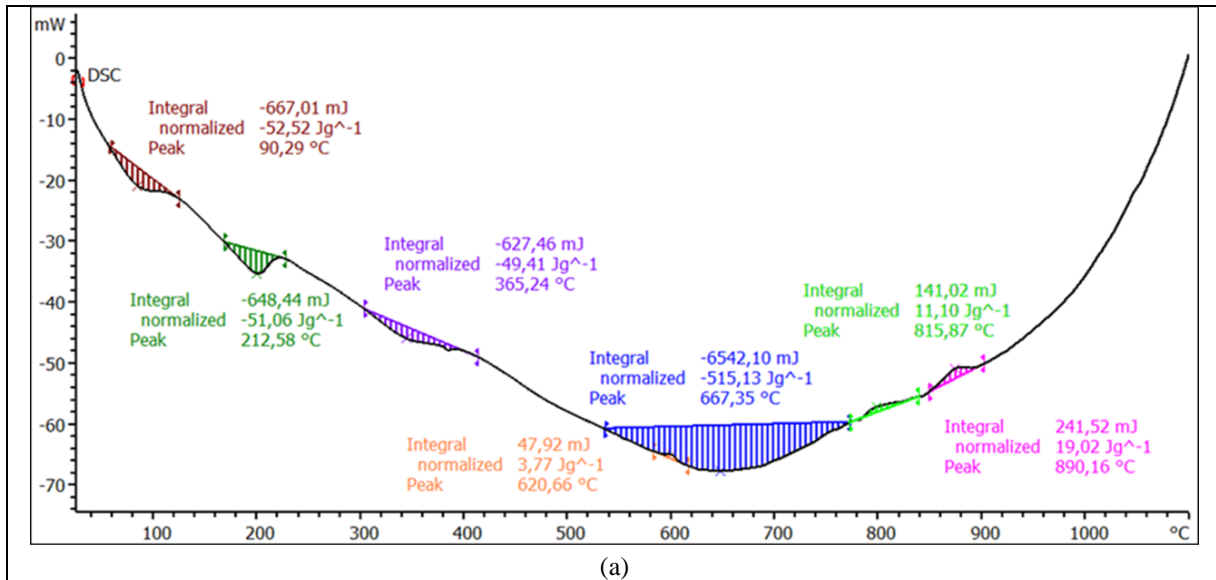
Farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan jel numunelerinin DSC eğrileri incelendiğinde ise, 25-1100

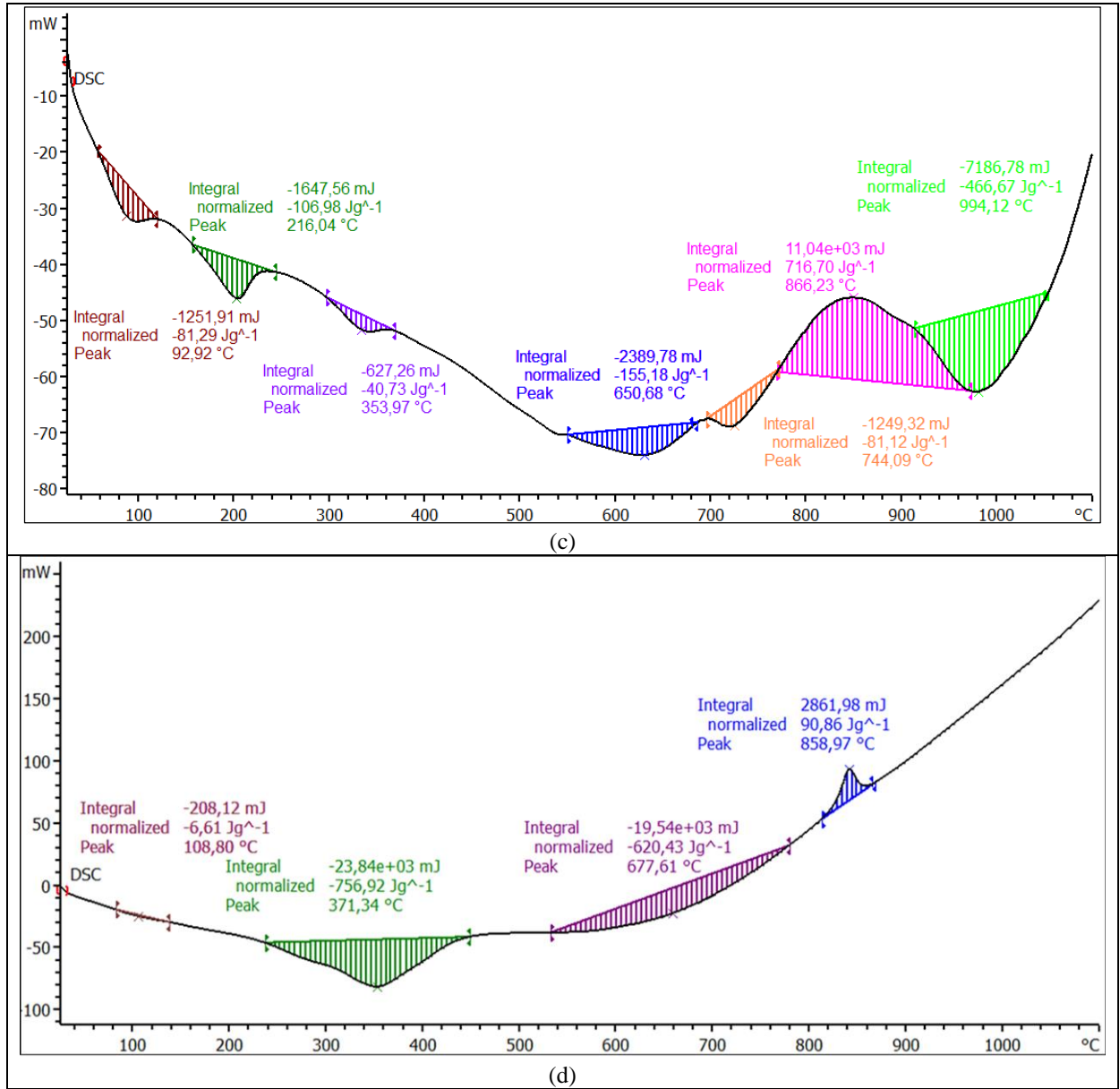
°C arasında hem endotermik hem de ekzotermik piklerin mevcut olduğu görülmektedir. Tüm numunelerde 50-110 °C arasında adsorbe edilen suyun ve fazla çözücünün uzaklaştırılması için 6-82 J/g arasında değişen endotermik pikler görülmektedir. AMB numunesi dışındaki numunelerde 150-250 °C arasında kimyasal bağlı suyun yapıdan ayrılmasından ve alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 51-119 J/g arasında değişen endotermik pikler mevcuttur. Tüm numunelerde 250-420 °C arasında alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 40-757 J/g arasında değişen endotermik piklerin olduğu tespit edilmiştir. KR1 numunesinde bunların dışında pik tespit edilmemiştir. 550-800 °C arasında, AMB ve AE numunelerinde sırasıyla 677 ve 515 J/g olan endotermik pik mevcuttur. KR2 numunesinde ise bir tanesi TGA eğrisinde kütle kaybı olarak tespit edilen olmak üzere 650 ve 744 °C' de 155,1 ve 81,1 J/g olan iki tane endotermik pik olduğu görülmektedir. Yalnızca KR2 numunesinde tespit edilen 651 °C' de 155,1 J/g endotermik pik olduğu görülmektedir. 800-1100 °C arasında AMB numunesinde bir adet 90,9 J/g ekzotermik pik mevcuttur. Bu sıcaklık aralığında AE numunesinde 11,1 ve 19 J/g olan iki adet ekzotermik pik olduğu tespit edilmiştir. KR2 numunesinde ise 866 °C' de 716,7 J/g ekzotermik ve 994 °C' de 466,7 J/g endotermik piklerin varlığı tespit edilmiştir. Tüm bu piklerin varlığı alümina alkojellerin kurutma yöntemlerinin değişmesinden ziyade özellikle ısı etkisi ile ortamda farklı formlarda alüminanın oluşması dolayısıyla numunelerin ısısal davranışında ve faz geçiş sıcaklıklarında farklılıkları beraberinde getirmiştir [33].





Şekil 5. Farklı yöntemlerle kurutulan jellere ait TGA-DTA eğrileri a) AE, b) KR1, c) KR2, d) AMB (TGA-DTA curves of gels dried by different methods a) AE, b) KR1, c) KR2, d) AMB)





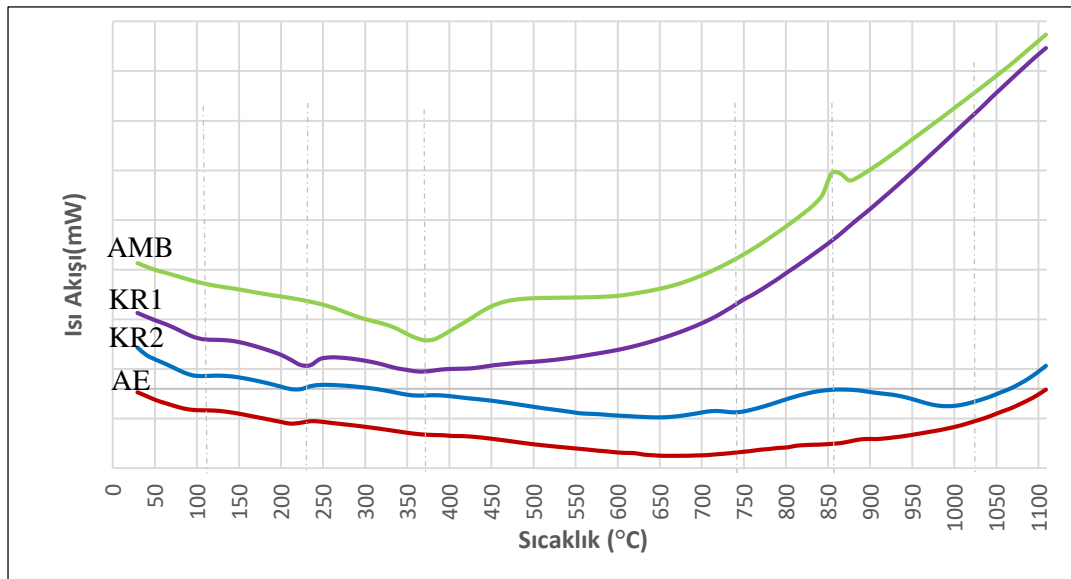
Şekil 6. Farklı yöntemlerle kurutulmuş jellere ait DSC eğrileri a) AE, b) KR1, c) KR2, d) AMB (DSC curves of gels dried by different methods a) AE, b) KR1, c) KR2, d) AMB)

Şekil 7’ de ise farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan alkojel numunelerinin DSC eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu spektrumda piklerin yerinin kaydığı noktalar açıkça görülmektedir. Bununla birlikte yapısal olarak ve faz geçişleri bakımından AE ve KR2 numunelerinin benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca AMB ve KR1 numunelerinin yaklaşık 700 $^{\circ}C$ ’den sonra kuvvetli şekilde oksidasyona uğradığı

görülmektedir. 850 $^{\circ}C$ ’de AMB numunesinde bir tane keskin ve KR2 numunesinde ise 710 $^{\circ}C$ ve 850 $^{\circ}C$ ’de daha geniş iki ekzotermik pik olduğu görülmektedir. Elde edilen tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde; alkojelin kurutma yönteminin numunelerin yapısal özelliklerinde, ısıl davranışında ve hatta oluşan alümina formu ve faz geçiş sıcaklıklarında etkili olduğu söylenebilir.

Çizelge 2. Farklı kurutma yöntemleriyle hazırlanan jel numunelerinin TGA-DSC sonuçları (TGA-DSC results of gel samples prepared by different drying methods)

Numune	TGA			DSC		
	T (°C)	Δm_p (%)	Δm_t (%)	T_p (°C)	Reak.	E(J/g)
AMB	25-230	5	39,8	108	Endotermik	6,6
	230-700	34,8		371	Endotermik	756,9
				677	Endotermik	620
				858	Ekzotermik	90,8
AE	25-130	7,8	45,5	90	Endotermik	52,3
	130-250	15		212	Endotermik	51
	250-700	22,7		365	Endotermik	49,4
				620	Ekzotermik	3,8
				667	Endotermik	515,1
				815	Ekzotermik	11,1
			890	Ekzotermik	19,16	
KR1	25-130	10,8	56	97	Endotermik	46,18
	130-250	21,9		224	Endotermik	118,8
	250-700	23,3		359	Endotermik	76,1
KR2	25-130	12,9	56,8	93	Endotermik	81,3
	130-250	17,6		216	Endotermik	107
	250-360	17,6		354	Endotermik	40,7
	360-700	8,7		651	Endotermik	155,1
				744	Ekzotermik	81,1
				866	Endotermik	716,7
			994	Endotermik	994,1	

**Şekil 7.** Farklı yöntemlerle kurutulmuş alkojel numunelerinin DSC eğrilerinin karşılaştırılması (Comparison of DSC curves of alkojel samples dried with different methods)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Sol-jel tekniği kullanılarak üretilen, yüksek gözenekliliğe sahip ıslak jellerin kurutulmaları sırasında gözenek içerisinde hapsolmuş sıvıların buharlaşırken gözeneklerde kapiler kuvvetlerin oluşmasına sebep olması nedeniyle kurutma işlemi sırasında jellerin hacimsel olarak küçülmesi ya da çatlakların oluşması kaçınılmazdır. Dolayısıyla ıslak jelin yapı iskeletinde çok fazla çökme meydana getirmeyecek uygun bir kurutma tekniğinin seçilmesi ve kullanılması oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında farklı kurutma koşullarında hazırlanan jel numunelerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri incelendiğinde, ıslak jelin ön işlem yapılmadan dondurarak kurutulmasıyla gerek süperkritik ekstraksiyonla gerekse atmosfer basıncında kurutulmasına göre daha yüksek spesifik yüzey alanı değerine ulaşılmıştır. Bu sonuç ıslak haldeki jelin yapısındaki mikro ve makro gözeneklerin kurutma işlemi sonrasında da bozulmadan kaldığına ve gözenekli dokunun korunduğuna işaret etmektedir. Bu nedenle en yüksek yüzey alanı değerini veren dondurarak kurutma yönteminin, jellerin büzülmesini önlemek için oldukça elverişli bir yöntem olduğu söylenebilir. Her ne kadar günümüzde jel üretiminde süperkritik koşullarda kurutma tekniği yaygın olarak kullanılsa da dondurarak kurutulan kriyojellerin yapısal özelliklerinin süperkritik koşullarda kurutulan aerogellere çok yakın olduğu da FT-IR ve XRD spektrumlarından görülmektedir. Bu nedenle uygulama sırasında pek çok mekanik zorluklar doğurabilecek süperkritik koşullarda kurutma işlemi yerine dondurarak kurutma yönteminin tercih edilmesi, jellerin üretim sürecini önemli ölçüde kolaylaştıracaktır. Bununla birlikte maliyet ve uygulanabilirlik açısından diğer iki yöntemle kıyaslandığında daha avantajlı gibi görünen atmosfer basıncında kurutma tekniğinde ise kurutma süresinin 5 gün gibi oldukça uzun bir süre olması, 2 saat içerisinde gerçekleştirilen dondurarak kurutma yönteminin etkinliğini ve önemini bir kez daha ortaya koymaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: MUH19004.16.002).

SİMGELER (SYMBOLS)

E	Enerji, J/g
T	Sıcaklık, °C
T _p	Pik noktası sıcaklığı, °C
Δm _p	Kütle kaybı, %
Δm _t	Toplam kütle kaybı, %

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Fricke J., Tillotson T.M., "Aerogels: Production, characterization, and applications", *Thin Solid Films*, 297: 212-223, (1997).
- [2] García-González C.A., Camino-Rey M.C., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I., "Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties", *Journal of Supercritical Fluids*, 66: 297-306, (2012).
- [3] Nadargi D.Y., Lathe S.S., Rao A.V., "Effect of post-treatment (gel aging) on the properties of methyltrimethoxysilane based silica aerogels prepared by two-step sol-gel process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49: 53-59, (2009).
- [4] Sarawade P.B., Kim J.K., Hilonga A., Kim H.T., "Influence of aging conditions on textural properties of water-glass-based silica aerogels prepared at ambient pressure", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(4): 1301-1309, (2010).
- [5] Omranpour H., Dourbash A., Motahari S., "Mechanical properties improvement of silica aerogel through aging: Role of solvent type, time and temperature", *AIP Conference Proceedings*, 1593(1): 298-303, (2014).
- [6] Iswar S., Malfait W.J., Balog S., Winnefeld F., Lattuada M., Koebel M.M., "Effect of aging on silica aerogel properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 293-302, (2017).
- [7] Graciano Bay de S., De Souza L.V., Hotza D., Rambo C.R., "Amorphous SiO₂ ambigels as hosts for simulated PWR multicomponent nuclear waste", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 461: 67-71, (2017).
- [8] Kim S.W., Iwamoto S., Inoue M., "Surface and pore structure of alumina derived from xerogel/aerogel", *Journal of Porous Materials*, 17: 377-385, (2010).
- [9] Rogoan R., Andronescu E., Ghițuică C., Ștefan Vasile B., "Synthesis and characterization of alumina nanopowder obtained by sol-gel method", *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73(2): 67-76, (2011).
- [10] Rajaeian A., Bagheri-Mohagheghi M.M., "Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α-Al₂O₃ nanoparticles", *Advances in Manufacturing*, 1: 176-182, (2013).
- [11] Tzompantzi F., Piña Y., Mantilla A., Aguilar-Martínez O., Galindo-Hernández F., Bokhimi X., Barrera A., "Hydroxylated sol-gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light", *Catalysis Today*, 220-222: 49-55, (2014).
- [12] Farahmandjou M., Golabiyan N., "Synthesis and characterization of alumina (Al₂O₃) nanoparticles prepared by simple sol-gel method", *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater*, 5(1): 73-77, (2016).
- [13] Erdemoğlu M., Birinci M., Uysal T. "Kil minerallerinden alümina üretimi: Güncel değerlendirmeler", *Politeknik Dergisi*, 21(2): 387-396, (2018).
- [14] Du A., Zhou B., Zhang Z., Shen J., "A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel", *Materials*, 6: 941-968, (2013).
- [15] Goksu E.I., Hoopes M.I., Nellis B.A., Xing C., Faller R., Frank C.W., Risbud S.H., Satcher J.H., Longo M.L., "Silica xerogel/aerogel-supported lipid bilayers:

- Consequences of surface corrugation”, *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1798: 719-729, (2010).
- [16] Sachithanadam M., Joshi S.C., “Aerogel Today, Silica Aerogel Composites Novel Factorian Methods”, *Springer Science+Business Media*, Singapore, (2016).
- [17] Schneider M., Baiker A., “Aerogels in catalysis”, *Catalysis Reviews*, 37(4): 515-556, (1995).
- [18] Wu D., Fu R., “Requirements of organic gels for a successful ambient pressure drying preparation of carbon aerogels”, *Journal of Porous Materials*, 15: 29–34, (2008).
- [19] Hwang S.W., Kim T.Y., Hyun S.H., “Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1–3): 295–302, (2010).
- [20] Zhu J., Xie J., Lu X., Jiang D., “Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 342(1–3): 97–101, (2009).
- [21] Cao F., Ren L., Li X., “Synthesis of high strength monolithic alumina aerogels at ambient pressure”, *Royal Society of Chemistry*, 5: 18025–18028, (2015).
- [22] Bono Jr. M.S., Anderson A.M., Carroll M.K., “Alumina aerogels prepared via rapid supercritical extraction”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53: 216-226, (2010).
- [23] Ganesan K., Dennstedt A., Barowski A., Ratke L., “Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures”, *Materials and Design*, 92: 345–355, (2016).
- [24] He F., Sui C., He X., Li M., “Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method”, *Materials Letters*, 152: 9-12, (2015).
- [25] Poco J.F., Satcher J.H., Hrubesh L.W., “Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1-3): 57-63, (2001).
- [26] Yoldas B.E., “Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃”, *Journal of Materials Science*, 10: 1856-1860, (1975).
- [27] Tamon H., Ishizaka H., Yamamoto T., Suzuki T., “Freeze drying for preparation of aerogel-like carbon”, *Drying Technology*, 19(2): 313-324, (2001).
- [28] Gondal M.A., Fasasi T.A., Mekki A., Saleh T.A., Ilyas A.M., Qahtan T.F., Chang X., “Phase transformation and structural characterization studies of aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticles synthesized using an elegant pulsed laser ablation in liquids technique”, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 8: 1-8, (2016).
- [29] Oréface R.L., Vasconcelos W.L., “Sol-gel transition and structural evolution on multicomponent gels derived from the alumina-silica system”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 9: 239-249, (1997).
- [30] Belskaya O.B., Danilova I.G., Kazakov M.O., Mironenko R.M., Lavrenov A.V., Likholobov V.A., “Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology: FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing The Surface Properties of Supported Pt(Pd) Catalysts”, *InTech Published*, Croatian, (2012).
- [31] Yang W., Dou X., Li Y., Mohan D., Pittman C.U., Ok Y.S., “Performance and mass transfer of aqueous fluoride removal by a magnetic alumina aerogel”, *RSC Advances*, 6(114): 112988-112999, (2016).
- [32] Bassan P., “Light Scattering During Infrared Spectroscopic Measurements of Biomedical Samples”, *Doktora Tezi*, University of Manchester Faculty of Engineering and Physical Sciences, (2011).
- [33] Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Zhao X.L., “Novel synthesis of Al₂O₃ nano-particles by flame spray pyrolysis”, *Journal of Materials Processing Technology*, 178: 270-273, (2006).