



Production of zirconia aerogel powder from zircon sand

Emine Gizem Yıldız*^{ID}, Demet Taşel^{ID}, Sertaç Sökesoğlu^{ID}, Nil Toplan^{ID}

Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 54050, Sakarya, Türkiye

Highlights:

- Production of zirconia-based aerogel by sol-gel method using zircon raw material
- Effect of acid type and concentration on zirconia-based aerogel production
- Characterization of the produced zirconia-based aerogel

Keywords:

- Zircon
- Sol-gel,
- Aerogel,
- Zirconia

Article Info:

Research Article

Received: 02.10.2024

Accepted: 02.04.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1560376

Acknowledgement:

The project, which was supported under the title of “Zirconia Based Aerogel Powder Production from Zircon Sand Raw Material” within the scope of TÜBİTAK 2209-A UNIVERSITY STUDENTS DOMESTIC RESEARCH SUPPORT PROGRAM in 2020, was completed in 2021. Demet Taşel, Emine Gizem Yıldız, Sertaç Sökesoğlu

Correspondence:

Author: Emine Gizem Yıldız
e-mail: emine.yildiz20@ogr.sakarya.edu.tr
phone: +90 531 920 9100

Graphical/Tabular Abstract

The Figure A shows the process from zirconium sand in the acid solution to the aging stage, filtration after aging, gel remaining in the filter after filtration, the gel after the washing process, and the dried powder.

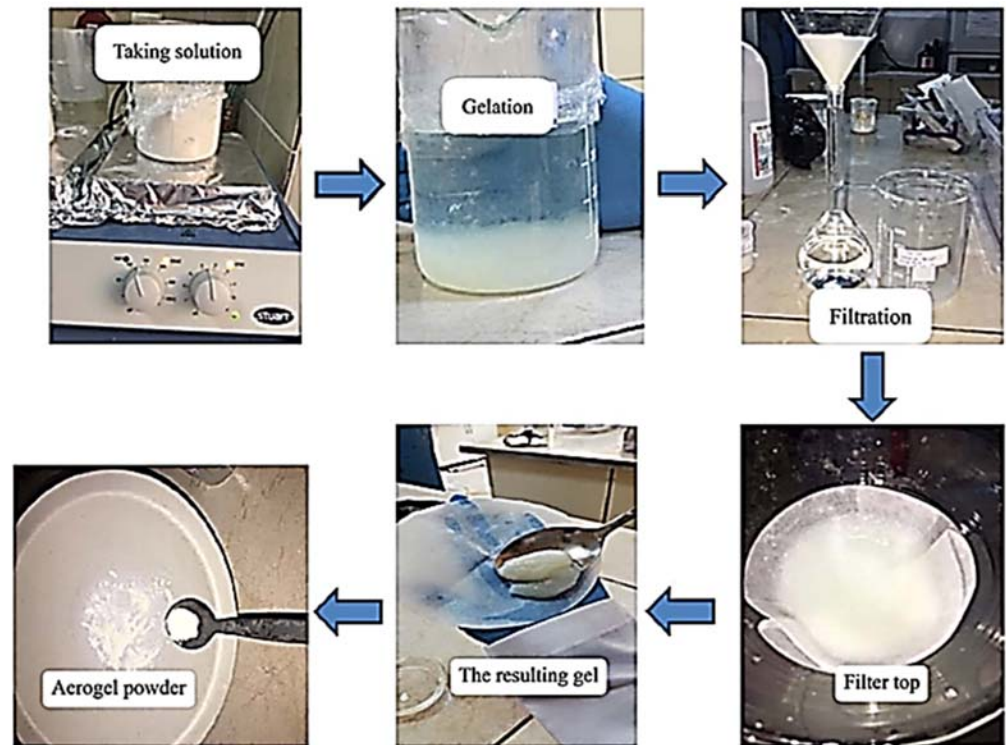


Figure A. Production process of zirconia aerogel powder with all its stages

Purpose:

The study aims to produce zirconia-based aerogel powder using zircon raw material.

Theory and Methods:

The materials were dissolved in the prepared acid/pure water solutions by mixing and temperature, and then filtration was performed to obtain zirconia-rich liquid solutions. The pH of the solutions was neutralized with base/pure water solution, and then the solutions were placed in a closed environment for the aging process. After the aging process, the filtered zirconia-rich solutions were dried under atmospheric conditions at different temperatures for a specified period of time, and zirconia-based aerogel powders were obtained. The obtained powders were characterized by XRD, EDS, SEM, and FESEM analyses.

Results:

The synthesized powders have a porous and amorphous structure. It was found that using a higher concentration of nitric acid in the synthesis of powders resulted in increased zirconia content in the aerogel powder.

Conclusion:

Zirconia sand was used as a zirconia source in the production of zirconia-based aerogel powder. Zircon sand is a more economical alternative raw material source compared to zirconia powder.



Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi

Journal of The Faculty of Engineering
and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Zirkon kumundan zirkonya esaslı aerojel tozu üretimi

Emine Gizem Yıldız*, Demet Taşel, Sertaç Sökesoğlu, Nil Toplan

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54050, Sakarya, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Zirkon hammaddesi kullanarak sol jel yöntemiyle zirkonya esaslı aerojel üretimi
- Asit türü ve derişiminin zirkonya esaslı aerojel üretimine etkisi
- Üretilen zirkonya esaslı aerojelin karakterizasyonu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 02.10.2024

Kabul: 02.04.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1560376

Anahtar Kelimeler:

Zirkon,
sol-jel,
zirkonya aerojel,
atmosferik kurutma

ÖZ

Zirkon hammaddesi zirkonyadan daha ucuz bir malzemedir. Literatürde zirkonya esaslı aerojel üretiminde zirkonyum (IV) peroksit ($Zr(OC_3H_7)_4$), zirkonil klorür oktahidrat, zirkonyum (IV) klorür ve zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat gibi pahalı kimyasalların yerine zirkon kullanılması daha çevreci ve ekonomik üretim sunmaktadır. Zirkonya esaslı aerojellerin yalıtım, dış dolgu malzemesi, biyo-uyumlu malzemeler, iyonik iletkenliğin istendiği uygulamalar, nano kompozitler ve katalizör olarak birçok uygulama alanı mevcut olduğundan; zirkon gibi ucuz bir hammaddenin katma değeri çok daha yüksek nano boyutta zirkonya toz formuna dönüştürülmesi ekonomi anlamında değerli bir alternatiftir. Zirkon hammaddesi kullanarak zirkonya esaslı aerojel tozunun üretilmesi bu çalışmada zirkonya esaslı başlangıç malzemelerinin, hazırlanan asit/saf su çözeltilerinde karıştırma ve sıcaklık etkisi ile çözümleri sağlanmış, takiben filtrasyon ile zirkonyaca zengin sıvı çözeltilere ulaşılmıştır. Çözeltilerin pH'ı baz/saf su çözeltisiyle nötrlenmiş ve çözeltiler yaşılandırılmıştır. Yaşılandırma işlemi sonrasında süzülen zirkonyaca zengin çözeltiler, belirlenen sürelerde farklı sıcaklıklarda atmosferik koşullarda kurutulmuş ve zirkonya esaslı aerojel tozları elde edilmiştir. Elde edilen tozlar XRD, SEM, SEM-EDS ve FESEM ile karakterize edilmiştir. XRD analizi zirkonya esaslı aerojel tozlarının amorf yapıda olduğunu, FESEM analizleri ise aerojel tozlarının tane boyutlarının ortalama 20-60 nanometre olduğunu göstermiştir. Zirkon hammaddesinin HNO_3 ve H_2SO_4 kullanılarak çözeltiye alındığı deneysel çalışmalar sonucunda HNO_3 asit konsantrasyonu arttıkça daha verimli üretimlerin gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.

Production of zirconia aerogel powder from zircon sand

HIGHLIGHTS

- Production of zirconia-based aerogel by sol-gel method using zircon raw material
- Effect of acid type and concentration on zirconia-based aerogel production
- Characterization of the produced zirconia-based aerogel

Article Info

Research Article

Received: 02.10.2024

Accepted: 02.04.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1560376

Keywords:

Zirkon,
sol-gel,
zirconia aerogel,
atmospheric pressure drying

ABSTRACT

Zirkon raw material is cheaper than zirconia. In the literature, instead of expensive chemicals such as zirkonyum (IV) peroxide ($Zr(OC_3H_7)_4$), zirkonil chloride octahydrate, zirkonyum (IV) chloride and zirkonyum (IV) oxynitrate hydrate, the use of zirkon in the production of zirkonia-based aerogels provides a more environmentally friendly and economical production. Since zirkonia-based aerogels have many application areas such as insulation, dental filling material, biocompatible materials, applications where ionic conductivity is desired, nanocomposites and catalysts; the conversion of a cheap raw material such as zirkon into a much higher added value nano-sized zirkonia powder form is a valuable alternative in terms of economy. In this study, the production of zirkonia-based aerogel powder using zirkon raw material was carried out by dissolving the zirkonia-based starting materials in the prepared acid/pure water solutions with the effect of mixing and temperature, and then zirkonia-rich liquid solutions were obtained by filtration. The pH was neutralized with a base/pure water solution and the solutions were aged. After the aging process, the filtered zirkonia-rich solutions were dried at different temperatures under atmospheric conditions for the specified times and zirkonia-based aerogel powders were obtained. The obtained powders were characterized by XRD, SEM, SEM-EDS and FESEM. XRD analysis showed that zirkonia-based aerogel powders were amorphous, while FESEM analysis showed that the grain sizes of the aerogel powders were 20-60 nanometers on average. The experimental results in this study where zirkonia raw material was taken into solution using HNO_3 and H_2SO_4 provided that more efficient productions were realized as the concentration of HNO_3 acid increased.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / *Corresponding Author/Authors: *emine.yildiz20@ogr.sakarya.edu.tr, demet21739@gmail.com, sertac.sokesoglu@ogr.sakarya.edu.tr, toplan@sakarya.edu.tr / Tel: +90 531 920 9100

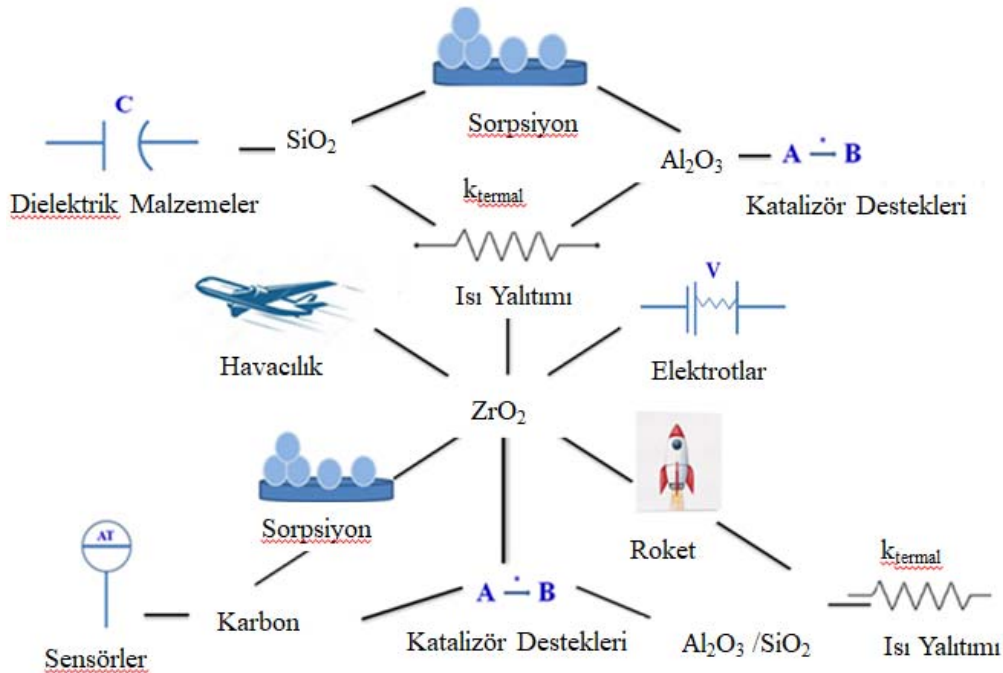
1. Giriş (Introduction)

Aerogelleri ilk tanımlayan Kistler, sıvı maddenin hava ile yer değiştirmesi sürecinden meydana gelen katı malzemeler olarak belirtmiştir [1]. Aerogeller şeffaf, oldukça gözenekli, açık hücreli, düşük yoğunluklu, poroziteli [2] malzemeler olup; sahip oldukları düşük ısı iletkenliği, düşük dielektrik sabiti, düşük ses iletim hızı, yüksek özgül yüzey alanı, yüksek kırılma indisi değeri, düşük bağlı yoğunluk ve yüksek gözeneklilik gibi özellikleri sayesinde termal yalıtım, akustik yalıtım, uzay ve havacılık uygulamaları, katalizör ve katalizör dolguları, yakıt hücreleri, kimyasal sensörler, ilaç salınım sistemleri, pencere uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır [3, 4]. Aerogel üretiminde ilk olarak silika kullanılmıştır fakat günümüzde aerogel üretiminde oldukça çeşitli başlangıç malzemeleri kullanılmaktadır. Silika aerogeller, alümina aerogeller ve karbon aerogeller başlıca aerogel çeşitleridir. Aerogeller farklı maddelerden elde edilebilmektedir ve özellikleri kullanılan başlangıç malzemesine bağlı olarak değişmektedir. Aerogeller üretildikleri madde ve üretim koşullarına bağlı olarak farklı üstün özellikler sergilemektedirler [5]. Şekil 1'de zirkonya (ZrO_2), silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), alüminosilikat (Al_2O_3/SiO_2) ve karbon aerogellerin uygulamaları görülmektedir.

Zirkonya'da (ZrO_2) aerogel üretiminde kullanılan bir başlangıç malzemesidir. Literatürde pek yaygın olmasa da zirkonya esaslı aerogel çalışmaları da bulunmaktadır. Zirkonya aerogelleri ilk olarak 1976 yılında Teichner ve arkadaşları tarafından organik çözücü içinde bir zirkonyum alkoksit öncüsü ve süperkritik kurutma ile sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu malzemeler, düşük termal iletkenlikleri ve artan termal kararlılıkları nedeniyle son zamanlarda yüksek sıcaklık uygulamaları için daha fazla araştırılmaya başlanmıştır. Zirkonya aerogeller 0,021 W/mK kadar düşük ve 0,180 W/mK kadar yüksek ısı iletkenliklerine sahiptir. Kurutulmuş zirkonya aerogeller 200 ila 900 m²/g arasında değişen spesifik yüzey alanı değerlerine sahiptir. Ayrıca %97'ye varan yüksek gözenekliliğe ve 0,05-0,45 g/cm³ arasında yoğunluğa sahiptirler [6]. Aerogeller

genellikle sol-jel yöntemiyle, inorganik tuzlar veya metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonu ile jelin oluşumu, jelin yaşlandırılması ve çözücünün uzaklaştırılması (kurutma aşaması) olmak üzere üç önemli adımla üretilmektedir [7, 8].

Stöcker vd. [9], asit katalizi altında zirkonyum n-bütoksit kullanan bir sol-jel işlemi ile zirkonya aerogellerinin hazırlandığını bildirmiştir. 500 m²/g'yi aşan çok yüksek yüzey alanlı zirkonya aerogelleri, Bedilo vd. [10], tarafından yüksek sıcaklıkta süper kritik kurutucu içeren bir sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Tyagi vd. [11], süper kritik sıcaklıkta (235-280°C) ve basınçta (48-252 bar) çözücü olarak n-propanol kullanarak sol-jel tekniği ve süper kritik kurutucu ile nanokristalin yapıda zirkonya aerogeli sentezlemiştir. Farklı sentez parametrelerinin zirkonya aerogellerinin özellikleri üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen sonuçlar, jelleşmenin asit konsantrasyonunu artırarak veya hidroliz oranını veya $Zr(OR)_4$ öncül konsantrasyonunu azaltarak daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, jelin yaşlanma süresindeki artış, yüzey alanının gelişmesine neden olmuş, ancak gözenek yapısını çok az etkilemiştir. Asit ve zirkonyum öncüllerinin konsantrasyonlarını değiştirerek gözenek büyüklüğü dağılımlarını kontrol etmek de mümkündür. Zirkonya aerogellerinin nihai özelliklerini etkileyen su miktarı da etkileyebilmektedir. Teoride, her $Zr(OR)_4$ molekülünü tamamen hidrolize etmek için dört su molekülü gerekir. Zirkonyum öncüsünün konsantrasyonunun da elde edilen aerogellerin nihai özelliklerinde önemli parametre olduğu bildirilmiştir. Öncü konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, ortalama gözenek yarıçapı o kadar düşük ve gözenek hacmi o kadar küçüktür. Alkojel yaşlanma, sol-jel sentez prosesinin önemli bir parametresidir. Zirkonya aerogellerde uzun yaşlanma zamanı tavsiye edilmektedir. Yaşlandırma süresini uzatmanın gözenek yapısına herhangi bir önemli etkisi olmadan nihai yüzey alanını yaklaşık 95'ten 111 m²/g artırabildiği bulunmuştur [12]. Zirkonyanın üstün özellikleri ile aerogelin özelliklerinin birleştirilip zirkonya esaslı aerogel üretilmek istenmesinin başlıca nedenleri şu şekildedir: Zirkonya yüksek ergime sıcaklığına, asidik kimyasallara ve cürufa karşı dayanıma, erozyon ve



Şekil 1. Zirkonya (ZrO_2), silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), alüminosilikat (Al_2O_3/SiO_2) ve karbon aerogellerin uygulamaları (Applications of zirconia (ZrO_2), silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), aluminosilicate (Al_2O_3/SiO_2) and carbon aerogels) [6]

aşınmaya karşı üstün mekanik dirence ve düşük termal genleşmeye dolayısıyla termal şok dayanımına sahiptir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik gösterir ve kırılma indisi yüksektir. Zirkonya, yer kabuğunda %0,02-0,03 aralığında ve Cu, Ni, Pb, Zn gibi metallere fazlaca bulunmaktadır ve zirkonyanın özelliklerini geliştirmek mümkündür [13]. Zirkonya yüksek termal genleşme katsayısına ($\alpha=11 \times 10^{-6}/K$, bazı çelik türlerine benzer genleşmeye sahip), mükemmel ısı yalıtımı/düşük ısı iletkenliği (2,5 ila 3 W/mK), çatlak ilerlemesine karşı çok yüksek dirence, yüksek kırılma tokluğuna sahip (6,5 ila 8 MPam^{1/2}) ve oksijen iyonlarını iletme kabiliyeti sebebiyle oksijen kısmi basınçlarının ölçümünde kullanılan en umut verici seramik malzemelerden biridir [14]. Zirkonya, yapısal seramikler, refrakter malzemeler, termal bariyer kaplamalar, katalizör destekleri/adsorbantlar ve katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler) olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, termal koruma sistemleri (TPS) için üç boyutlu gözenekli aerjel malzemeler olarak da geliştirilmektedir. Zirkonya aerjelleri 1000°C'yi aşan sıcaklıklarda hizmet verme potansiyeline sahiptir ve silika, alümina ve karbon aerjellerine göre üstün yalıtım performansı sergilemektedir. Zirkonyum oksiklorür gibi zirkonyum klorür bazlı tuzlar kullanılarak yapılan üretimler, klor safsızlıkları ile ekonomik ve çevresel açıdan sorunsuz bir sentezin geliştirilmesini engellemektedir. Dahası, aşırı hızlı faz ayrılma oranı kısa jelleşme süresine neden olarak büyük ölçekli aerjel kompozitlerin oluşturulmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca, ZrO₂ aerjellerinin yüksek sıcaklığa maruz kalmaya karşı kararlılıklarının daha da iyileştirilmesi gerekmektedir [15]. Doğal, sentetik veya hibrit malzemeler kullanılarak hazırlanan aerjeller, atık suların çeşitli kirlenmelerin uzaklaştırılması için de kullanılmaktadır. Gelecekteki araştırmalarda, genel verimliliği artırmak için yüzey mühendisliği ve işlevselleştirme için aerjellerin benzersiz yapısı araştırılmakta, ayrıca aerjel üretmek için atık malzemelerin kullanılması ile maliyetleri düşürebilir ve sürdürülebilirlik artabilir [16]. Arkan vd. [17], çalışmalarında atık döküm kumu kullanarak silika esaslı aerjel sentezlemişlerdir ve pek çok dökümhanede atık olarak bulunan döküm kumunun kullanımı sonrası silika aerjel malzeme üretimini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Karabulut vd. [18], kumu silisyum kaynağı olarak kullanılarak ultrason destekli sol-jel yöntemi ile ucuz ve kolay ulaşılabilir bir malzeme olan kumdan düşük yoğunluklu aerjel üretimi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak kum gibi düşük maliyetli bir hammaddeden yüksek performanslı aerjel üretiminin mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

Zirkon (ZrSiO₄) bol miktarda bulunan doğal bir yataktır ve işlevsel malzemeler olan silika ve zirkonya zirkondan reaksiyon 1'de görüleceği gibi elde edilebilir [19].



Zirkon kumu (ZrSiO₄) genellikle zirkonyum dioksit (ZrO₂), silisyum dioksit (SiO₂), titanyum dioksit (TiO₂) ve demir (III) oksit (Fe₂O₃) içerir, bu nedenle zirkon kumu iyi ve ucuz bir zirkonya kaynağı olarak kullanılabilir.

Zirkonyayı—zirkon kumundan sentezlemek için çeşitli yöntemler vardır, bunlar arasında sol-jel, sodyum hidroksit (NaOH) ile alkali füzyon, hidrotermal ve mekanokimya yöntemleri bulunur. Samin vd. [20], hammadde olarak zirkon kumu, NaOH, 4N HCl, NH₄OH ve deiyonize su kullanarak ZrO₂ elde etmişlerdir. Sol-jel işlemi yaygın ve eski bir yöntemdir. On dokuzuncu yüzyılın ortalarında, sol-jel yöntemini mineral seramikleri ve cam malzemeleri sentezlemek için kullanma eğilimi, Ebelman ve Graham gibi kişilerin çabaları ve silika jellerin incelenmesiyle başlamıştır. Sol-jel yöntemi, TiO₂, SiO₂ ve ZrO₂ gibi birçok mineral oksidi sentezleme yeteneğine sahiptir [21]. Mevcut çalışmada doğal hammadde olan zirkondan sol-jel yöntemi ile zirkonya aerjel üretilebilirliği araştırılmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Mevcut çalışmada, zirkon (ZrO₂.SiO₂) hammaddesi kullanarak zirkonya esaslı aerjel tozu sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Zirkonya aerjeller; zirkonil klorür oktahidrat, zirkonyum (IV) peroksit, zirkonyum (IV) klorür ve zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat dahil olmak üzere çeşitli kimyasal başlangıç öncülleri kullanılarak sentezlenmektedir. Bu çalışmada amaç zirkonyum oksit tozuna ve ticari olarak kullanılan başlangıç öncüllerine göre maliyeti daha düşük olan zirkon tozundan (Zirkon tozunun fiyatı 1,5\$/kg iken, Zirkonya 2,5\$/kg), yapısındaki silikayı ayırıştırarak zirkonya esaslı aerjel tozunu sol-jel tekniği ile üretmektir. Bu amaçla sol-jel yöntemi ile, kullanılan asit türü (HNO₃ ve H₂SO₄) ve miktarı değiştirilerek, pH değeri, yaşlandırma süresi sabit tutularak 3 farklı üretim aşamalarından geçilerek daha ekonomik olan zirkon (ZrSiO₄) hammaddesinden zirkonya (ZrO₂) esaslı aerjel üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı asit türü ve artan molaritenin zirkon hammaddesinden zirkonya esaslı aerjel tozu üretilebilirliğine etkisi incelenmiştir. Mevcut çalışmada sentezlenen aerjellerin yapısında bulunan fazların belirlenebilmesi için XRD analizleri (Rigaku Ultima X-ray diffractometer), zirkonya esaslı aerjel tozlarının genel yapısını, bölgesel ve genel EDS analizleri ile temel bileşimi belirlemek amacıyla SEM-EDS (JOEL JSM-6060 LV Model) ve tozların yüksek çözünürlük performansı ile yüzeylerinin görüntülenmesinde, parçacıkların morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla FESEM (Quanta 450 FEG) analizlerine başvurulmuştur. Deneysel çalışmalarda Sakarya ili sınırlarında bulunan Durovit firmasından temin edilmiş olan zirkon hammaddesi kullanılmış olup XRF analizi ile belirlenen (Bruker marka XRF cihazı) kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir. Üretim esnasında Merck marka sodyum hidroksit (NaOH-40g/mol), %95-97 saflıkta sülfirik asit (H₂SO₄), %65 saflıkta nitrik asit (HNO₃), ≥%99,9 saflıkta etanol (C₂H₅OH) ve saf su kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında zirkon hammaddesinden zirkonya esaslı aerjel tozu üretimine farklı asit türü ve artan asit molaritenin etkisinin de incelenmesi amacıyla Tablo 2'de görüldüğü gibi üç farklı çözelti elde edilmiştir.

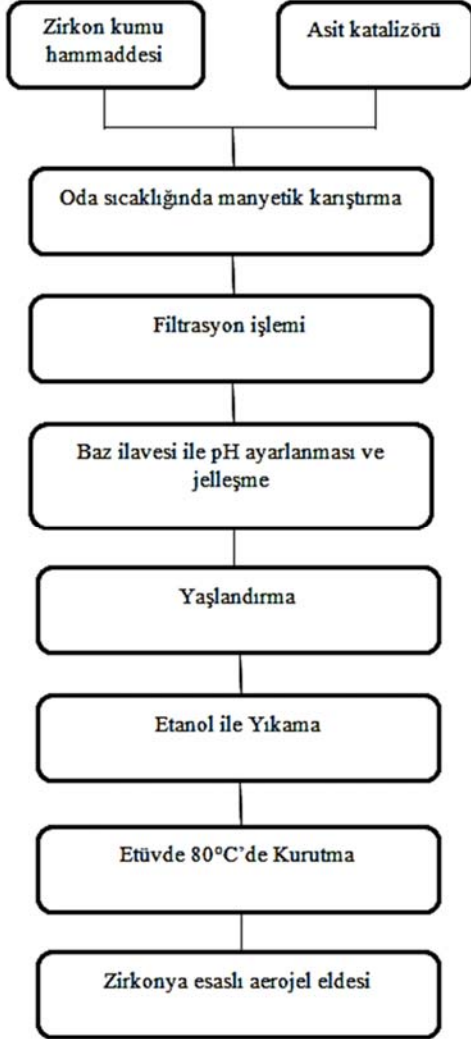
Çözelti 1 için, 20 g zirkon tozu, 250 ml saf su ve 1M'lık HNO₃ ilave edilerek saf su/HNO₃ çözeltisine eklenmiştir. Asit türünün toz verimine etkisini incelemek amacıyla çözelti 2'de 20 g zirkon tozu tartılmış ve sonrasında hazırlanan 250 ml %10'luk H₂SO₄ (1 M) çözeltisi ile tartılan toz karıştırılmıştır. Çözelti 3'te asit konsantrasyonunun toz verimine etkisini incelemek amacıyla 20 g zirkon tozu, 250 ml saf su ve 2 M'lık HNO₃ ilave edilerek saf su/HNO₃ çözeltisine eklenmiştir. Şekil 2'deki akış şemasında görüldüğü gibi çözeltiler manyetik karıştırıcı ile 4 saat boyunca sabit hızda karıştırılarak zirkon tozu içerisindeki ZrO₂ çözündürülmüştür. Karıştırma işlemi boyunca ortalama sıcaklık 80°C olarak ayarlanmış ve 4 saat sonunda çözelti filtre edilmiştir. Filtrasyon işlemi sonucu filtrenin altında kalan sıvı çözelti farklı bir behere alınmıştır (Filtre üstünde kalan kısım kurutularak toz haline getirilmiştir). Farklı bir beherde 10 g NaOH ve saf su kullanılarak bazik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan saf su/NaOH çözeltisi diğer çözelti (asidik çözelti) üzerine eklenerek pH 7'e sabitlenmiştir. Hazırlanan çözeltiler 1 hafta boyunca yaşlandırılmak üzere oda sıcaklığında yaşlandırma aşaması için bekletilmiştir. Çözeltiler yaşlandırma işlemi tamamlanınca saf su ile yıkama işlemi tatbik edilmiştir. Yıkama işleminin ardından %20 saf su %80 etanol çözeltisi hazırlanıp elde edilen jel içerisine eklenerek etüvde 80°C'de 24 saat süreyle bekletilmiştir. Etüvden alınan jel tekrar süzülerek %100 etanol içerisinde 80°C'de 24 saat daha etüvde bekletilmiştir. Etüvden toz olarak alınan numuneler, neminin uzaklaştırılması amacıyla 100°C'de 24 saat kurutulmuştur.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan zirkon hammaddesinin kimyasal analizi (ağ.%) .%)
(Chemical analysis of zircon raw material used in experimental studies (wt %).)

Bileşenler	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Ağırlıkça (%)	60-67	30-34	1-3	0.05-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5	0.01-0.1	0.01-0.1	0.01-0.1	0.01-0.1

Tablo 2. Sol-jel yönteminde kullanılan çözeltilerin asit türleri ve derişimleri
(Acid types and concentrations of solutions used in the sol-gel method)

	Çözelti 1	Çözelti 2	Çözelti 3
Asit türü	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Asit derişimi	1M	1 M	2 M

**Şekil.2.** Atmosferik şartlarda üretilen zirkonya esaslı aerjel akış şeması
(Schematic of zirconia based aerogel produced under atmospheric conditions)

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Sentezlenen Zirkonya Esaslı Aerjellere Yapılan Analizler (Analyses of Synthesized Zirconia Based Aerogels)

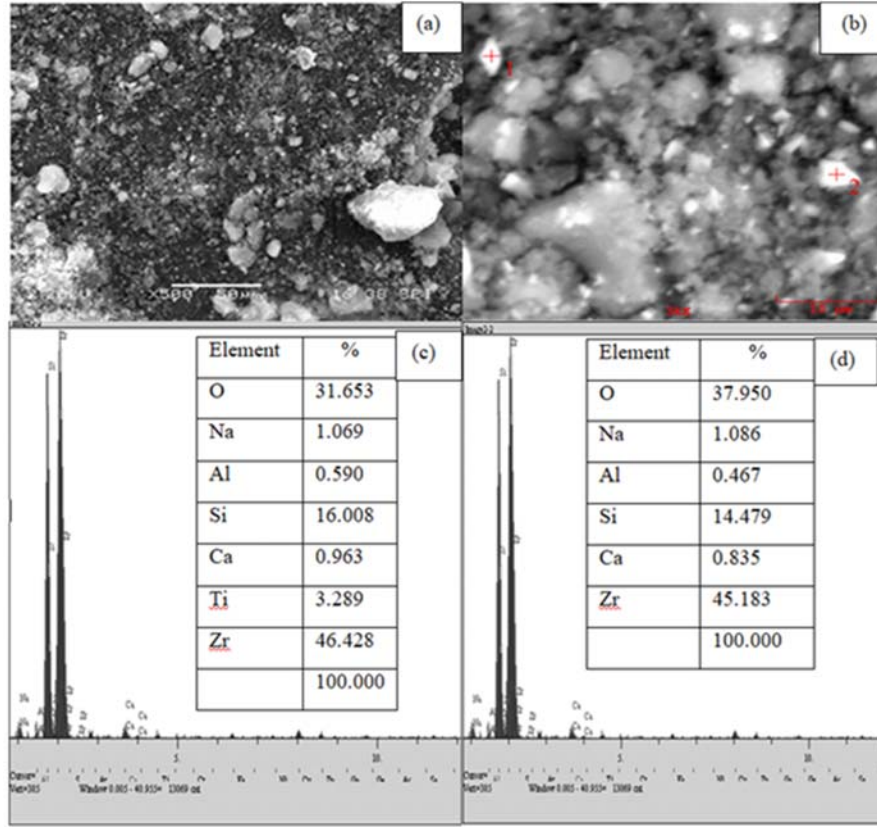
3.1.1. SEM-EDS (Mikroyapı) analizi (SEM-EDS (Microstructure) analysis)

Üç farklı çözeltiden elde edilen tozların SEM-EDS analizleri gerçekleştirilerek üretilen tozların mikroyapıları detaylandırılmıştır.

SEM analizlerinde, sentezlenen aerjel tozlarının tane boyutlarının ortalama 1-50 mikrometre gibi geniş toz boyut aralığında olması tozların aglomerasiyona maruz kalması ile açıklanabilir. Çözelti 1 kullanılarak sentezlenen aerjel tozunun Şekil 3.(a)'da SEM, Şekil 3 (b, c, d)'de SEM-EDS analiz sonuçları görülmektedir. Elde edilen tozların tane boyutu küçüktür. Geniş toz boyut aralığındaki toz tane yapısı ve aglomere olan büyük tanelerin mevcut olduğu yapıda; Zr elementi ile birlikte zirkon yapısındaki silikadan kaynaklı Si pikinin varlığı üretim parametrelerinin geliştirilmesinin gerekliliğine işaret etmektedir. Zr'nin çözeltiye alma işlemi başarılı olmakla birlikte; ilave edilen NaOH'den kaynaklı Na piki çözeltinin toz yapısında tespit edilmesi yıkama işlem adımlarının artırılması gerektiğinin bir göstergesi olarak belirtilebilir. Şekil 3b.'deki SEM görüntüsünde 1 ve 2 kodlu olarak işaretlenen açık renkli bölgelerin Zr'ca zengin bölgeler olduğu belirtilebilir. Ticari zirkon ağ. %67,22 ZrO₂ ve %32,78 SiO₂ içermekle birlikte; Ti, Ca, Al gibi safsızlıkları da bünyesinde bulundurduğu EDS analizlerinde gözlenmiştir.

Şekil 4.(a)'da çözelti 2 kullanılarak elde edilen tozun SEM görüntüsü Şekil 4.(b,c)'de SEM-EDS analiz sonuçları verilmiştir. Homojen bir toz tane boyut dağılımı yoktur. Boyutların homojen olmaması doğru şekilde öğütülmemesinden ya da tozun içinde nemin tamamen uzaklaştırılmamasından kaynaklanabilir. Yapıda ince ve kaba tanelerin yanı sıra düzensiz şekilli sivri köşeli taneler de bulunmaktadır. Çözelti 2 ile elde edilen tozun EDS analiz sonuçları incelendiğinde yapıda Zr'den başka O, Si, Al elementlerinin de bulunduğu görülmektedir. Fakat ağırlıkça yaklaşık %50 Zr elementi mevcuttur. Diğer safsızlıklar yıkama işlem sayısının yetersizlikten dolayı yapıda kalmış olabilir. Çözelti 2'de yapı daha fazla miktarda Zr elementi ve daha az Si ihtiva ettiği için (EDS analizine göre), çözelti 1'den daha verimli bir sonuç elde edilmiştir. Çözelti 2'de zirkon hammaddesi H₂SO₄ çözeltisi ile çözeltiye alındığından kullanılan bu asitin daha etkili olduğu da söylenebilir. EDS analizinde tespit edilen Na ve S elementleri kullanılan asit ve baz içeriklerinden kalmıştır ve çözeltinin yıkama işlem sayısının artırılması ile yapıdan uzaklaştırılabilecektir.

Şekil 5(a)'da çözelti 3 ile elde edilen tozun SEM görüntüsü Şekil 5(b, c)'de SEM-EDS analiz sonuçları mevcuttur. Zirkon hammaddesinden zirkonya aerjel tozunun üretiminin hedeflendiği çalışmada her 3 üretim parametresi ile benzer morfolojiye sahip toz tane şekilleri üretilmiş olmakla birlikte; EDS analiz sonuçlarına göre Zr elementinin ağırlıkça %55 olduğu görülmektedir. Yapıdaki diğer safsızlıklar çözeltinin yıkama işlem sayısının artırılması gerektiğinin göstergesidir. Yeliz [22], farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerjel ve silika aerjel sentezi ve karakterizasyonu adlı çalışmasında silis kumu ve feldspattaki safsızlıkları gidermek için diğer çalışmalarda olduğu gibi yıkama işlemi uygulamıştır ve yıkama işlemini her bir numune için 3 defa tekrarlamıştır. Nayak vd. [23], çalışmalarında TEOS/etanol çözeltisini jelden uzaklaştırmak için jeli birkaç kez n-heptan ile yıkamışlardır. Shewale vd. [24], silika aerjellerde 24 saatlik sililleme sonrasında



Şekil 3. Zirkon tozundan sentezlenen çözelti 1 ile elde edilen zirkonya esaslı aerogel tozunun (a) 500X SEM mikroyapı görüntüsü (b,c,d) SEM-EDS analizi

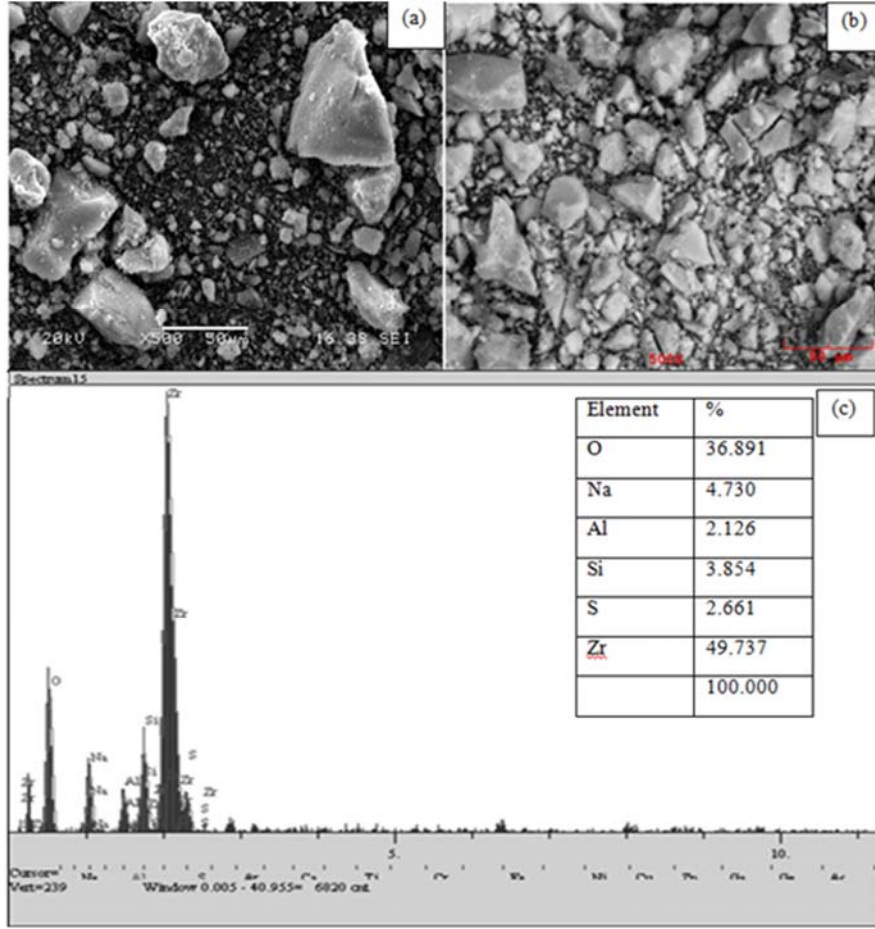
((a) 500X SEM microstructure image (b,c) SEM-EDS analysis of the zirconia-based aerogel powder obtained by solution 1 synthesized from zirconia powder)

tepkimeye girmeyen sililleme maddesini uzaklaştırmak için jelleri iki kez yıkamıştır. Gerçekleştirilen üretim parametrelerinden Zr elementi miktarı en fazla çözelti 3 ile elde edilmiş olmakla birlikte; 2 nolu çözeltiden elde edilen tozlarda ise Si miktarının en düşük olması zirkon hammaddesinden silikanın ayrıştırılmasında H_2SO_4 çözeltisinin daha etkili olması ile açıklanabilir. Zirkonya aerogellerin zirkonil klorür oktahidrat, zirkonyum (IV) peroksit, zirkonyum (IV) klorür ve zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat dahil olmak üzere çeşitli öncüler kullanılarak sentezlendiği çalışmalarda; prekürsör seçimi, yüzey alanı, gözenek hacmi ve yoğunluk dahil olmak üzere aerogelin nihai özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olabilir. Zirkonya aerogelleri oluşturmak için süperkritik ve ortam basıncında kurutma dahil olmak üzere kurutma teknikleri kullanılmakta olup; kurutma şeklinin, zirkonya aerogellerin morfolojisi üzerinde sol-jel işleminin koşullarından daha fazla etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [25]. Özetle SEM görüntülerinin aerogellerin gözenekli yapısını ortaya çıkardığı, aerogelin kaba partiküllerden oluştuğu, bunun da aglomere nanopartiküllerden kaynaklandığı belirtilebilir. Bu tür partiküller, çok sayıda bağlantının olduğu sert bir ağ oluşturmaktadır ve çok sayıda makro gözenek yapıda gözlemlenebilmektedir.

3.1.2. FESEM analizi (FESEM analysis)

Sentezlenen zirkonya esaslı aerogellerin tane boyutu, boyut dağılımı ve tane şekli hakkında bilgi edinebilmek amacıyla FESEM analizi yapılmıştır. Şekil 6'da zirkon tozundan sentezlenen çözelti 1 ile hazırlanan zirkonya aerogelin (a) 5.000X ve (b) 400.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Zirkon tozundan sentezlenen çözelti 1 ile hazırlanan zirkonya aerogelin farklı

büyütmelerdeki FESEM mikroyapı görüntülerine bakıldığında, tane boyutunun nano boyutta olduğu görülmektedir. FESEM görüntüsünden tane boyutunun ortalama 30-60 nm aralığında süngerimsi, gözenekli ve küresele yakın bir mikroyapıya sahip olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 7'de zirkon tozundan sentezlenen çözelti 2 ile hazırlanan zirkonya aerogelin (a) 5.000X ve (b) 400.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Bedilo vd. [26], zirkonya aerogel sentezlerinde jelleşmeden önce öncül çözeltiye sülfürik asit eklemiştir. H_2SO_4 ilavesinin jel süreleri üzerinde etkisinin az olduğunu belirtmiştir. Zirkon tozundan sentezlenen çözelti 2 ile hazırlanan zirkonya aerogelin FESEM görüntülerinde; tane boyutunun düştüğü ancak tane boyut aralığının büyüdüğü tespit edilmiştir. Tane boyutunun çözelti 1 ile elde edilen toza kıyasla düştüğü gözlemlenmektedir. Mikroyapı incelendiğinde tanelerin birinci üretime kıyasla küresel morfolojideki yapıdan daha farklı köşeli, düzensiz tane yapısında tozların mevcudiyetinin olduğu söylenebilir. Şekil 8'de zirkon tozundan sentezlenen çözelti 3 ile hazırlanan zirkonya aerogelin (a) 5.000X ve (b) 400.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Çözelti 1'de kullanılan asitin iki katı oranında HNO_3 çözeltisi kullanarak gerçekleştirilen çözelti 3 ile hazırlanan tozun FESEM görüntülerine bakıldığında ve Şekil 6 ile kıyaslandığında tanelerdeki aglomerasyonun daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Farklı başlangıç hammaddeleri kullanılarak benzer üretim aşamalarından geçerek üretilen silika, alümina ve alümina-silika esaslı aerogel çalışmalarında toz tane boyutları (silika aerogellerde 15-102 nm, alümina aerogellerde 15-127, alümina-silika aerogellerde 24-45 nm) ve gözenek boyutları (sırası ile 7.4-19 nm, 4.2-13 nm ve 1.87-2nm) BET (Brunauer, Emmet ve Teller) analizi ile belirlenmiştir [27-29].



Şekil 4. Zirkon tozundan sentezlenen çözelti 2 ile elde edilen zirkonya esaslı aerogel tozunun (a) 500X SEM mikroyapı görüntüsü (b,c) SEM-EDS analiz sonucu ((a) 500X SEM microstructure image (b,c) SEM-EDS analysis result of zirconia-based aerogel powder obtained by solution 2 synthesized from zirconia powder)

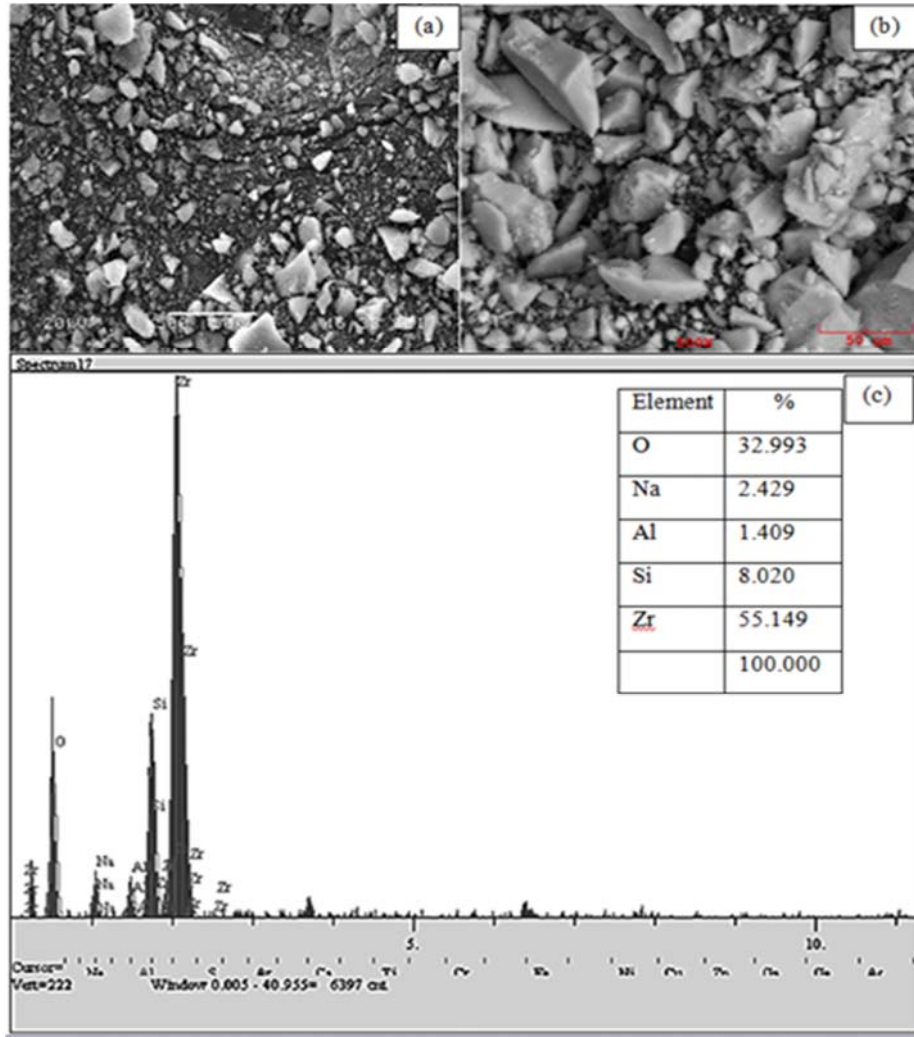
Aerogel üretiminde kullanılan asitin türü ve konsantrasyonu, elde edilen aerogel malzemelerin fiziksel özelliklerini, mikro yapısını ve performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bangi ve arkadaşları zirkonyum n-propoksit ve nitrik asit kullanarak üretilen zirkonya aerojellerde Zr^{+4} ve H_2O arasındaki molar oranı ayarlarken, sulu nitrik asit konsantrasyonu ve pH değeri değiştirilerek dört farklı aerogel bileşimi elde etmişlerdir ve dört bileşim arasında gözenek yapıları, parçacık boyutları ve yüzey pürüzlülüğü açısından belirgin farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir [30, 31]. Bedilo ve Klabunde, zirkonya aerojellerinde gözenek boyutlarının ve gözenek hacimlerinin artan öncül konsantrasyonuyla azaldığını belirtmiştir [26]. Esquivel-Castro vd. [32], HNO_3 asit katalizörü kullanarak ürettikleri ZrO_2 aerojellerde HNO_3 'ün aglomeraların ortalama boyutunu doğrudan etkilediğini, asit katalizörü eklenmeden ve yüzey aktif madde olmadan sentezlenen aerojellerin mikroyapılarında gözlenen aglomeralarla karşılaştırıldığında bunların daha küçük olduğunu belirtmişlerdir.

Torres-Rodriguez vd. [33], inorganik bir asidin kullanımını göstermek için nitrik asit katalizli sol-jel yöntemi ile zirkonya ve yitriya stabilize edilmiş zirkonya aerojelleri sentezlemiştir. Southon vd. [34], nitrik asitte zirkonyum karbonatın kontrollü hidrolizi yoluyla zirkonya jelleri sentezlemiştir. Kumar M.R. vd. [35], sentezledikleri zirkonya aerojellerde asidik katalizör kullanılarak daha küçük parçacık boyutuna sahip aerojeller üretildiğini belirtmiştir. Stöcker ve arkadaşları, sentezledikleri zirkonya aerojellerde asit seçiminin nihai aerogelin morfolojik özellikleri üzerinde etkisini araştırmışlardır.

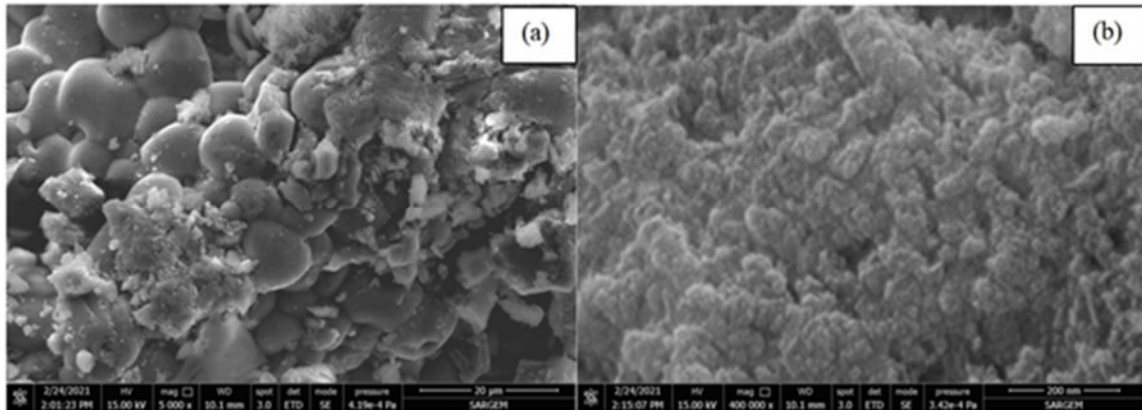
Nitrik asit kullanılarak sentezledikleri aerojellerin düzenli, küresel parçacıklar ve tek modlu gözenek boyut dağılımına sahipken, asetik asit kullanılarak ürettikleri zirkonya aerojellerin düzensiz parçacıklar ve iki modlu gözenek boyutu dağılımına sahip olduğunu belirtmişlerdir [36]. Han. vd. [37], sentezledikleri ZrO_2-SiO_2 aerojelde asit katalizör olarak hidroklorik asit, baz katalizör olarak amonyum hidroksit çözeltisi (NH_4OH) kullanmıştır. Üretilen tozların tane boyutu küçüldükçe özgül yüzey alanlarında ve birbirleriyle birleşerek aglomera olma eğilimleri artacak, ayrıca havadaki suyu kolayca adsorbe edeceklerinden ortamın nem miktarı aglomerasyon sürecini hızlandıracaktır. Mevcut çalışmada üretilen tozlar kilitli poşetlerde muhafaza edilmiş ve bu durum rutubetli iklime sahip Sakarya ili için yeterli koruma sağlamamıştır. Kilitli poşet yerine rutubeti geçirmeyen numune kapları sonraki çalışmalar için tavsiye edilmektedir. Ayrıca karakterizasyon çalışmaları öncesi tozlardaki rutubetin etüvde kurutularak giderilmesi de tercih edilebilecek seçenekler arasındadır.

3.1.3. XRD (Faz) analizi (XRD (Phase) analysis)

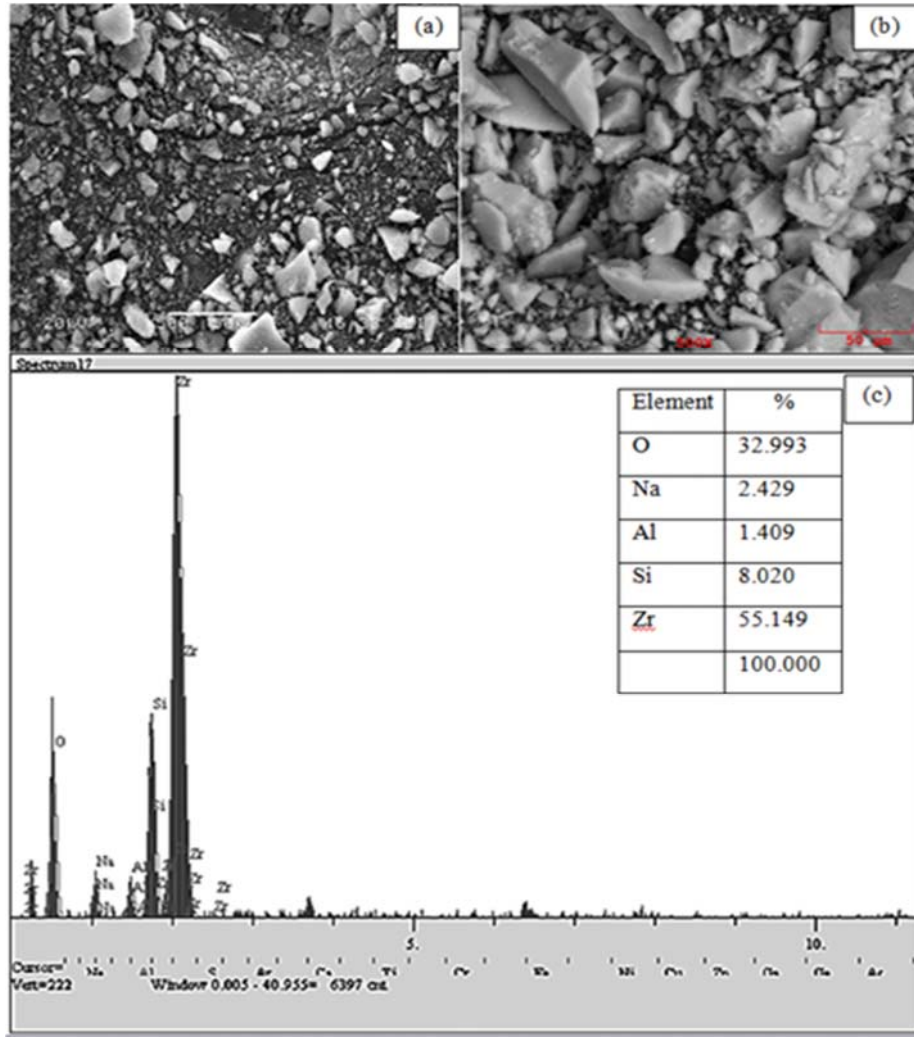
SEM-EDS analizi ile mikroyapı ve elementel analizi yapılan tozların XRD analizi ile faz yapısı incelenmiştir. Şekil 9'da zirkon tozundan sentezlenen birinci, ikinci ve üçüncü deneysel çalışma ile elde edilen zirkonya esaslı aerogel tozunun XRD analizleri görülmektedir. (XRD analizi, 40 KV ve 30 mA voltajda $Cu-K\alpha$ radyasyonu (0,154059 nm) ile 5°/dak tarama hızında gerçekleştirilmiştir.)



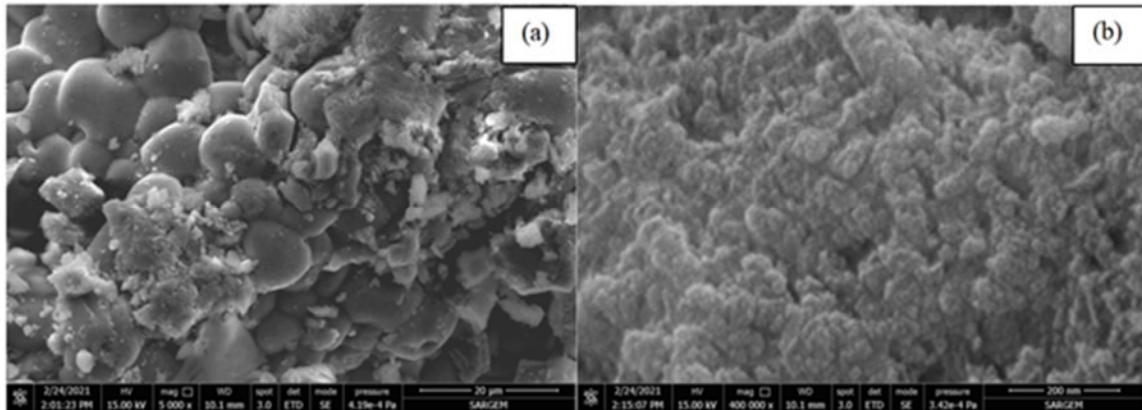
Şekil 5. Zirkon tozundan sentezlenen çözelti 3 ile elde edilen zirkonya esaslı aerogel tozunun (a)500X SEM mikroyapı görüntüsü (b,c) SEM-EDS analiz sonucu
 ((a) 500X SEM microstructure image (b,c) SEM-EDS analysis result of zirconia-based aerogel powder obtained with solution 3 synthesized from zirconia powder)



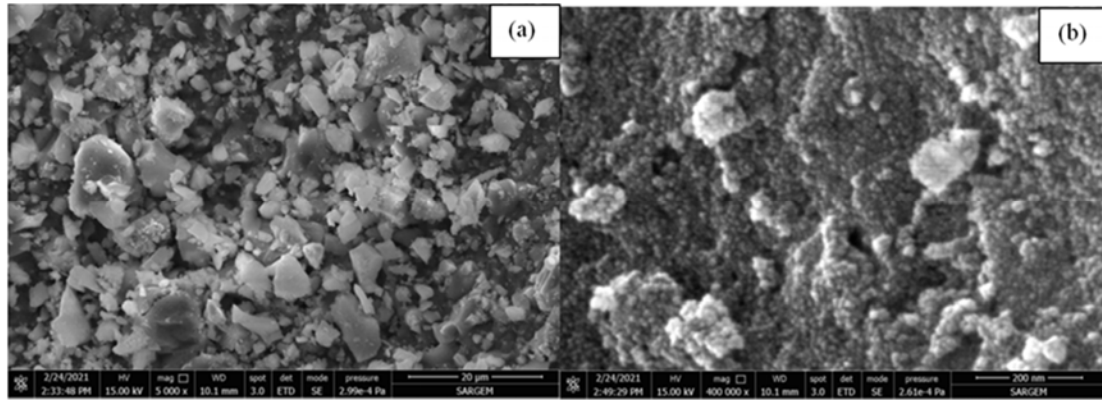
Şekil 6. (a) Zirkon tozundan sentezlenen 1M HNO₃ ile hazırlanan zirkonya aerogelin a. 5.000X ve b. 400.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri
 ((a) FESEM microstructure images of the zirconia aerogel prepared with 1M HNO₃ synthesized from zirconia powder at a. 5000X and b. 400,000X magnifications)



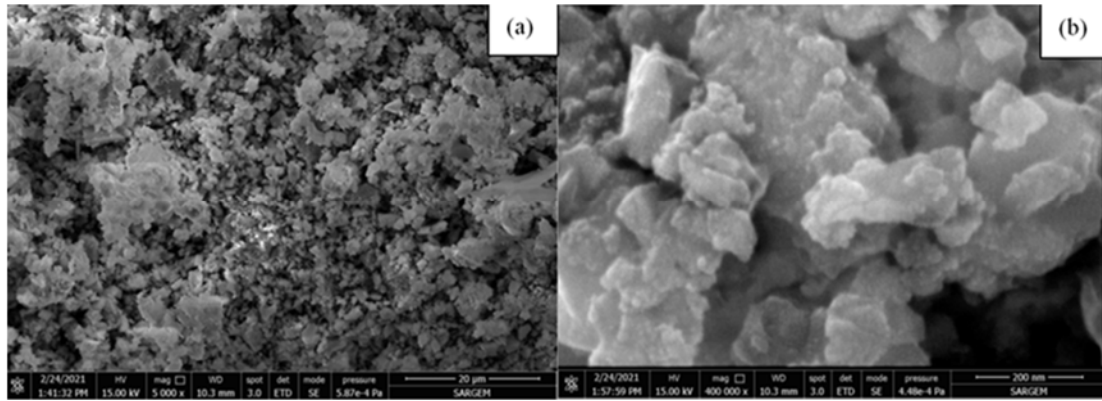
Şekil 5. Zirkon tozundan sentezlenen çözelti 3 ile elde edilen zirkonya esaslı aerogel tozunun (a)500X SEM mikroyapı görüntüsü (b,c) SEM-EDS analiz sonucu
 ((a) 500X SEM microstructure image (b,c) SEM-EDS analysis result of zirconia-based aerogel powder obtained with solution 3 synthesized from zirconia powder)



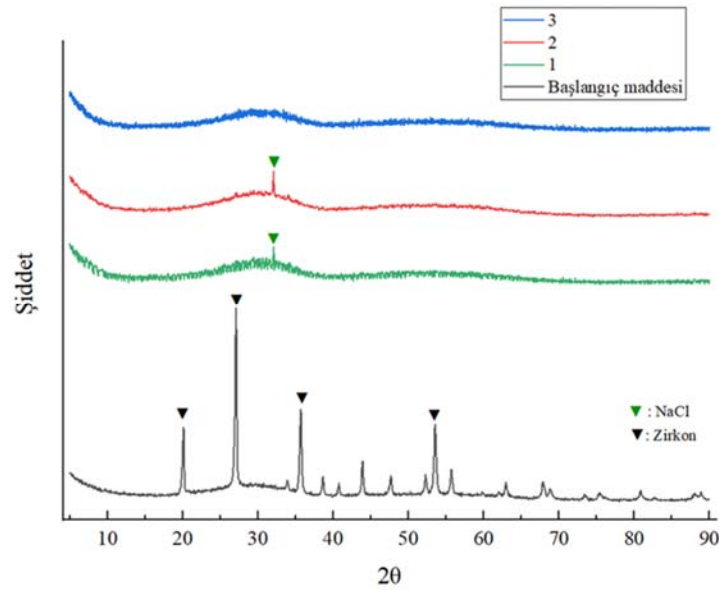
Şekil 6. (a) Zirkon tozundan sentezlenen 1M HNO₃ ile hazırlanan zirkonya aerogelin a. 5.000X ve b. 400.000X büyütmedeki FESEM mikroyapı görüntüleri
 ((a) FESEM microstructure images of the zirconia aerogel prepared with 1M HNO₃ synthesized from zirconia powder at a. 5000X and b. 400,000X magnifications)



Şekil 7. Zirkon tozundan sentezlenen H_2SO_4 ile hazırlanan zirkonya aerogelin (a) 5.000X ve (b) 400.000X büyütmedeki FESEM görüntüleri
(FESEM images of zirconia aerogel prepared with H_2SO_4 synthesized from zirconia powder at (a) 5,000X and (b) 400,000X magnifications)



Şekil 8. Zirkon tozundan sentezlenen 2 M HNO_3 ile hazırlanan zirkonya aerogelin (a) 5.000X ve (b) 400.000X büyütmedeki FESEM görüntüleri
(FESEM images of zirconia aerogel prepared with 2 M HNO_3 synthesized from zirconia powder at (a) 5000X and (b) 400,000X magnifications)



Şekil 9. Zirkon hammaddesinin ve zirkon tozundan sentezlenen çözelti 1, 2 ve 3 ile elde edilen zirkonya esaslı aerogel tozunun XRD analizleri
(XRD analyses of zirconia-based aerogel powder obtained from the first, second and third solutions of zirconia raw material and zirconia powder)

Mevcut çalışmada hammadde olarak kullanılan zirkon tozuna ait XRD analiz sonucu incelendiğinde yapıda zirkon fazı ($ZrSiO_4$) mevcuttur ve kristalin pikler görülmektedir. Pikler JCPDS standart kart numarası 01-083-1374 olan Zirkon a aittir.

Çözelti 1, 2 ve 3 ile elde edilen zirkonya esaslı aerjel tozunun XRD analiz sonucu incelendiğinde çoğunlukla amorf yapıda olduğu görülmektedir. Chu vd. [38], üretmiş olduğu aerjellerde amorf fazın varlığını belirtmişlerdir. Yapının yüksek oranda amorf yapı sergilemesi tane boyutundan kaynaklanabilir. Çözelti 3 ile elde edilen tozun XRD faz analizi sonucu yorumlanacak olursa, tüm yapının amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bu üretimde asit derişimi çözelti 1’de kullanılan asit miktarının iki katıdır. Ayrıca $2\theta \approx 32^\circ$ ’lerde NaCl piki mevcut olup; yıkama işlem sayısının artırılması ile tuz kalıntılarının tozdan arındırılacağı düşünülmektedir.

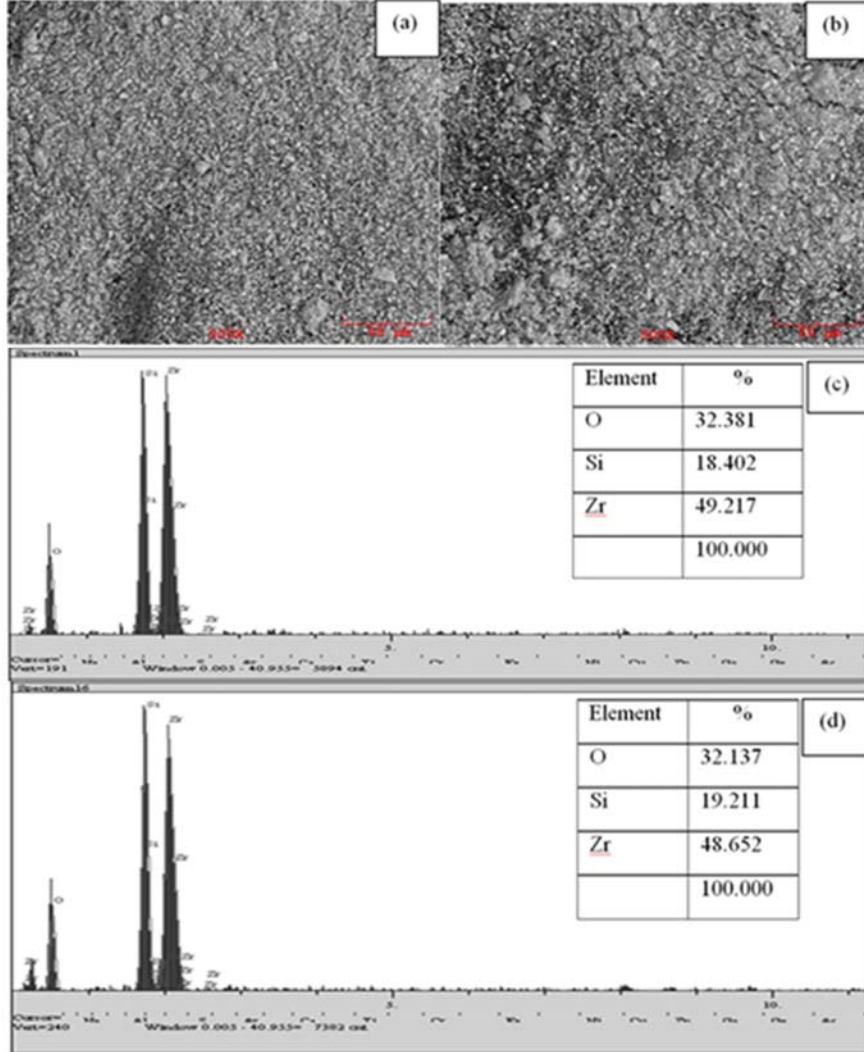
3.2. Süzme İşleminde Filtre Üstünde Kalan Toza Yapılan Analizler (Analyses of Dust Remaining on the Filter During the Filtration Process)

3.2.1. SEM-EDS analizi (SEM EDS analysis)

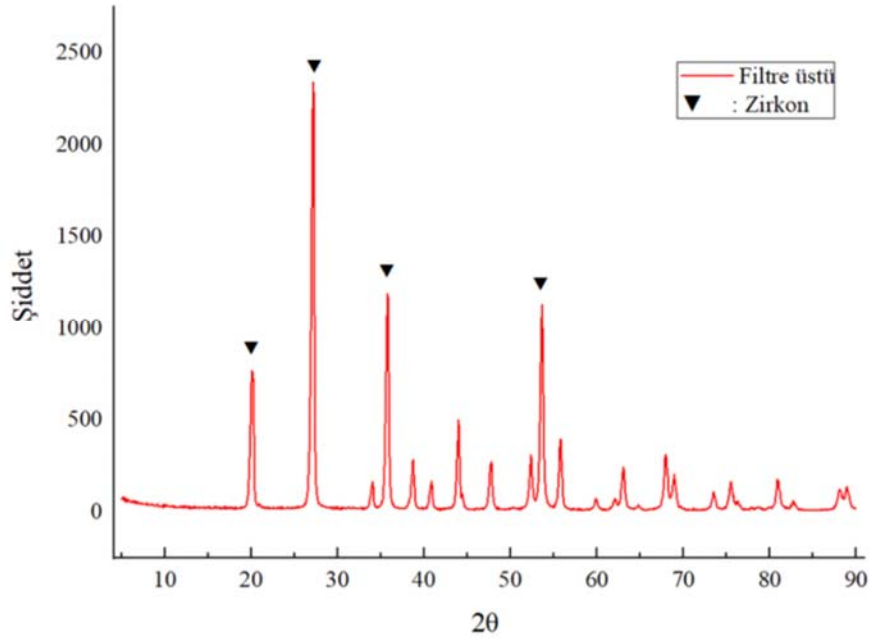
Çözelti 1 ve 3 ile elde edilen jellerin süzme işlemi esnasında filtre üzerinde kalan kısımların $100^\circ C$ ’ de etüvde kurutulduktan sonra

havanda ezilerek tane boyutu küçültülmüştür. Filtre üzerinde kalan toza SEM-EDS analizleri yapılmıştır.

Şekil 10’da verilen SEM görüntüsünde incelenen tozların 500x büyütmede tane boyutlarının oldukça ince hatta elde edilen aerjel tozlarından daha ince boyutta olduğu görülmektedir. Filtre üstü olarak adlandırılan tozlar zirkon hammaddesinin çözeltiye alınma işlem kademesinden sonraki süzme işlemindeki çözünmeyen tozlar olup (SEM-EDS, XRD analizleri zirkona ait olduğunu desteklemektedir) mikroyapı boyutlarının özellikle 500X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri dikkate alındığında üretilen aerjel tozlarından daha ince olduğu belirtilmiştir. Üretilen aerjellerin nano seviyelerde olduğunu FESEM görüntüleri desteklemektedir. SEM’deki görüntülerin ise aglomerasyon nedeni ile tozların toplanması sonucunda iri taneli olduğu belirtilebilir. Nano boyuttaki tozlarda aglomerasyon problemi yaşanmaktadır. Filtre üstü tozların mikroyapısal incelemede yaklaşık $5\mu m$ boyutlarında olduğu üretilen zirkonya esaslı aerjel tozlarının ise FESEM görüntülerinden hareketle ortalama tane boyutunun $10\mu m$ mertebelerinde olduğu belirtilebilir. Analiz sonuçlarına bakıldığında yapıda ağırlıkça %49,217 Zr fazı, ağırlıkça %18,402 Si fazı mevcuttur. Zirkonyumun tamamı çözeltiye alınamamıştır. Her iki EDS sonucunda da görüldüğü gibi içerisinde bulunan elementler



Şekil 10. (a) Çözelti 1, (b) çözelti 3’ten elde edilen filtre üstü tozun SEM görüntüsü (c,d) EDS analizleri (SEM images of the powder remaining on the filter after filtration from (a) solution 1, (b)solution 3. (c,d) EDS analysis)



Şekil 11. Çözelti 1 filtre üstü tozunun XRD faz analiz görüntüsü
(XRD phase analysis image of the powder remaining on the filter after filtration of solution 1)

hammadde olarak kullanılan zirkon ile aynı bileşimdedir. Bu üretimde filtre üstünde kalan Zr miktarı çözelti 1 ile elde edildenden daha azdır sonuç olarak bu üretimde daha fazla miktarda Zr çözeltiye geçmiştir. Zirkon kumunun çözeltiye geçme verimini arttırmak için tane boyut küçültme işlemi yapılabilir. Zirkon tozları mekanik olarak aktive edilerek (farklı devir ve sürelerde) çözeltiye alınabilir ya da işlem süresi artırılabilir.

3.2.2. XRD (Faz) analizi (XRD (Phase) analysis)

SEM-EDS analizi ile mikroyapı ve elementel bileşimine bakılan filtre üstü tozlarının XRD analizi ile faz yapısı incelenmiştir. Mevcut çalışmada sadece çözelti 1'in filtre üstü tozlarının XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 11'de görülen faz analizi sonucuna göre zirkona ait piklerin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Pikler JCPDS standart kart numarası 01-083-1374 olan Zirkon a aittir. İkincil pikler ise herhangi bir faz ile eşleşmemiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Farklı asit ve derişimleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle zirkon kumundan elde edilen jelin atmosferik şartlarda etüvde kurutulmasıyla sentezlenen zirkonya esaslı aerogel tozlarının karakterizasyonu ile elde sonuçlara göre endüstriyel alanda özelliklerinin geliştirilerek kullanılabilir nitelikte bir ürün ya da ara ürün olduğu, HNO_3 ve H_2SO_4 kullanıldığı deneysel çalışmalarda HNO_3 asit ile daha verimli üretimlerin gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Nitrik asit kullanılarak 2 farklı derişimde (1 M ve 2 M'lık) sentezlenen tozlarda asit konsantrasyonunun artışının üretilen aerogel tozundaki zirkonya miktarının daha yüksek olmasını sağladığı belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında zirkonya esaslı aerogel tozlarının, yüksek gözeneklilik, düşük termal iletkenlik katsayısı, geniş yüzey alanı, yoğunluğunun çok düşük olduğu ve bundan dolayı çok hafif olması gibi önemli özelliklere sahip olmasından dolayı kullanım alanlarının geniş olduğu belirtilmektedir.

Zirkon hammaddesinden sol-jel yöntemiyle zirkonya esaslı aerogel üretimi üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Mevcut literatürde

zirkonya içeren kompozit malzemelerin üretimine dair araştırmalar bulunmaktadır. Örneğin "Sol-jel yöntemiyle alümina-zirkonya-silika (AZS) kompozit malzeme üretimi" başlıklı çalışmada alümina, zirkonya ve silika içeren kompozit malzemelerin sol-jel yöntemiyle sentezi incelenmiştir. Zirkonya esaslı aerogeller düşük ısı iletkenlikleri sayesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında ısı yalıtım malzemesi olarak değerlendirilebilirler. Yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle katalizör taşıyıcıları olarak kullanılabilirler. Zirkon hammaddesi kullanılarak zirkonya esaslı aerogel tozu üretiminin artırılmasıyla ülke endüstrisine katkı sağlanabilir. Yapılan çalışmanın paralelinde çalışma yapacaklar; zirkon kumuna alternatif başka zirkonya kaynağı (atık da olabilir) kullanılabilir. Zirkon kumu sol-jel yönteminde mevcut çalışmada nitrik asit ve sülfürik asit ayrıca baz olarak sodyum hidroksit kullanılarak çözeltiye alınmış olup; çalışmalar farklı bir asit (asetik asit gibi) ve baz (NH_4OH , KOH gibi) seçimi ile de yapılabilir.

Bu çalışmada atmosferik şartlarda kurutma yapılmıştır. Süper kritik kurutma ya da dondurucu kurutma yöntemleri de kullanılabilir. Esquivel-Castro vd. [32] ZrO_2 aerogelleri CO_2 ile süperkritik kurutma ile elde etmiştir. Yapılan çalışmada zirkon kumu asit çözeltisi ile ısıtıcı karıştırıcı kullanılmasıyla 4 saat boyunca 80°C 'de çözündürülmesi işlemi yapılmıştır. Zirkon kumunun içerisinde bulunan ve çözeltiye geçmesi istenilen zirkonya verimini arttırmak için farklı sıcaklık ve çözücü kimyasal madde kullanılabilir. Sentezlenen zirkonya esaslı aerogellere atmosferik şartlarda kurutma işlemi; etüvde 80°C 'de 24 saat ve ardından 100°C 'de 1 gün boyunca bekletmek yerine, etüvde kurutma sıcaklık ve süresinin değiştirilmesiyle ya da dondurucu kurutucu kullanımı ile aerogel tozlarının özelliklerinde değişimler sağlanabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Destek Programı kapsamında 2020 yılında "Zirkon Kumu Hammaddesinden Zirkonya Esaslı Aerogel Tozu Üretimi" başlığı ile desteklenen proje Demet Taşel, Emine Gizem Yıldız, Sertaç Sökeoğlu araştırmacılar tarafından 2021 yılında tamamlanmıştır.

Kaynaklar (References)

- Gürsoy M., Bor atıklarının aerjel üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- Fricke, J., Tillotson, T., Aerogels: production characterization and applications, *Thin Solid Films*, 297 (1–2), 212–223, 1997.
- Köken, A., Kanik, M., Aerogellerle ısı yalıtımı ve tekstil uygulamaları, *Tekstil ve Mühendis*, 29 (128), 249–260, 2022.
- Saraç, N., Toplan, N., Dünyanın en hafif katı malzemesi: Aerogeller, *Metal Dünyası Dergisi*, 2016.
- Koçer, Ş., Alümina esaslı hammadde ve atıklardan alümina esaslı aerjel tozu üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- Walker, R. C., Potochniak A. E., Hyer A.P., Ferri J. K., Zirconia aerogels for thermal management: Review of synthesis, processing, and properties information architecture, *Advances in Colloid and Interface Science*, 295, 2021, 102464.
- Sonu, S., Rai, N., Chauhan, I., Multifunctional aerogels: A comprehensive review on types synthesis and applications of aerogels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 105 (2), 2023.
- Cantürk Öz D., Öz B., Kaya N., Alümina aerogellerin fiziksel özellikleri üzerine yaşlandırma ve kurutma süresinin etkisi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (1), 198–211, 2018.
- Stöcker, C., Baiker, A., Zirconia aerogels: Effect of acid-to-alkoxide ratio, alcoholic solvent and supercritical drying method on structural properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 223, 165–178, 1998.
- Bedilo, A. F., Klabunde, K. J., Synthesis of high surface area zirconia aerogels using high temperature supercritical drying, *Nanostructured Materials*, 8 (2) 119–135, 1997.
- Tyagi, B., Sidhpuria, K., Shaik, B., Jasra, R. V., Synthesis and characterization of nanocrystalline mesoporous zirconia using supercritical drying, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, 6, 1584–1593, 2006.
- Hammouda, L. B., Mejri, I., Younes, M.K., Ghorbel, A., Aerogels Handbook, Part III Materials and Processing: Inorganic -Non-Silicate Aerogels, Chapter 6, *ZrO₂ Aerogels*, Editors Aegerter M.A., 127–140, 2011. ISBN 978-1-4419-7477-8 e-ISBN 978-1-4419-7589-8.
- <http://www.kuark.org/2014/06/zirkonya-teknolojisi-ve-uretimi/> Erişim tarihi Haziran 09, 2024.
- <https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials/zirconium-oxide>. Erişim tarihi Haziran 11, 2024.
- Wang, X., Zhang, X., Ma, D., Guo, Z., Zhang, G., Zhu, L., Wang, X., High transmittance and ultra-low thermal conductivity ZrO₂ aerogel via zirconium hydroxyacetate precursor, *Ceramics International*, 50 (3), 4423–4432, 2024.
- Garg, S., Singh, S., Shehata, N., Sharma, H., Samuel, J., Khan, N. A., Show, P. L., Aerogels in wastewater treatment: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 105299, 2023.
- Arkan, T. and Gökmeşe, H. Atık döküm kum geri kazanımı ile silika aerjel sentezi ve karakterizasyonu, *GJES*, 8 (3) 439–446, 2022.
- Karamahmut Mermer N., Pişkin S., Synthesis of aerogel usage of sand by ultrasonically assisted sol-gel method, characterization and thermal insulation plaster application, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1253–1264, 2019.
- Musyarofah, M., Lestari, N. D., Nurlaila, R., Muwwaqor, N.F., Triwikantoro, Pratapa, S., Synthesis of high-purity zircon zirconia and silica nanopowders from local zircon sand, *Ceramics International*, 45 (6), 6639–6647, 2019. Elsevier BV.
- Samin, S., Astuti, W., Poernomo, H., Daulay, A., Rozana, K. Synthesis of environmentally friendly oxide zirconium from zircon sand. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 10, 903–913, 2024. Springer Science and Business Media LLC.
- Bokov, D., TurkiJalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., JavedAnsari, M., H.Shewael, I., Kianfar, E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021. Hindawi Limited.
- Yeliz Y., Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerjel ve silika aerjel sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- Nayak, J. P., Bera J., Preparation of silica aerogel by ambient pressure drying process using rice husk ash as raw material. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 68 (2), 91–94. 2009.
- Shewale M.P., Rao A.V., Rao P.A., Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels. *Applied Surface Science* 254, 6902–6907, 2008.
- Mrowiec-Białoń, J., Pająk, L., Jarzębski, A.B., Lachowski, A.I., Malinowski, J.J., Preparation effects on zirconia aerogel morphology, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 115–119, 1998.
- Bedilo A. F., Klabunde, K. J., Synthesis of catalytically active sulfated zirconia aerogels, *Journal of Catalysis*, 176 (2) 448–458, 1998.
- Saraç, N., Silika esaslı doğal hammadde ve atıklardan aerjel tozu üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2018.
- Koçer, Ş.Ş., Alümina esaslı hammadde ve atıklardan alümina esaslı aerjel tozu üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- Kılınç, Ö., et al. Doğal hammadde ve atıklardan alümina-silika esaslı aerjel üretimi: Alumina-silica based aerogel production from natural raw materials and wastes, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2024.
- Bangi, U.K.H., Park, C.-S., Baek, S., Park, H.H., Sol-gel synthesis of high surface area nanostructured zirconia powder by surface chemical modification, *Powder Technology*, 239, 314–318, 2013.
- Nie, L., Li, S., Cao, M., Han, N., Chen, Y., A brief review of preparation and applications of monolithic aerogels in atmospheric environmental purification. *Journal of Environmental Sciences*, 149, 209–220, 2025.
- Esquivel-Castro, A. T., Martínez-Luévanos, A., RobledoCabrera, A., García-Cerda, A., et al., ZrO₂ aerogels as drugs delivery platforms: Synthesis cytotoxicity and diclofenac delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 77, 1038372022, 2022.
- Torres-Rodríguez, J., Kalmar, J., Menelaou, M., Celko, L., Dvorak, K., Cihlar, J., et al. Heat treatment induced phase transformations in zirconia and yttria-stabilized zirconia monolithic aerogels, *The Journal of Supercritical Fluids*, 149, 54–63, 2019.
- Southon, P.D., Bartlett, J.R., Woolfrey, J.L., Ben-Nissan. B., Formation and characterization of an aqueous zirconium hydroxide colloid, *Chem Mater*, 14, 4313–9, 2002.
- Kumar, M.R., Revonda, V., Preparation of zirconia aerogel nanostructures by supercritical drying autoclave method, *Iraqi Journal of Applied Physics*, 17 (3) 23–28, 2021.
- Stöcker, C., Schneider, M., Baiker, A., Zirconia aerogels: Effect of acid used in the sol-gel process on morphological properties, *Journal of Pore Materials*, 4, 325–330, 1996.
- Han, Y., Wu, Y., Huang, S., Wang, Y., Guan, X., Liang, Z., Ye, X. Rapid ambient pressure drying preparation of bulk ZrO₂-SiO₂ aerogels with high thermal stability, *Ceramics International*. 2024. Elsevier BV.
- Chu, H., Xu, M., Liu, B., Pan, Z., Pan, H., Zhao, S., Li, D., Fabrication of amorphous nanoporous ZrO₂/SiO₂ aerogel enabling nonlinear optical properties, *Journal of Materials*, 10 (5) 1109–1116, 2024.

