

KARBON AEROJEL ÜRETİMİNDE PİROLİZ VE AKTİVASYONUN ETKİSİ

Derya BALKABAK, Burak ÖZTÜRK, H. Canan CABBAR*

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Maltepe, 06570, Ankara, Türkiye

*hcabbar@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 19.12.2012; Kabul/Accepted: 11.07.2013)

ÖZET

Karbon aerogeller (KA) yüksek yüzey alanı, gözenek yapısının kontrol edilebilirliği, düşük elektriksel iletkenliği, termal ve mekanik özellikleri gibi cazip özelliklerinden dolayı oldukça fazla kullanım alanına sahiptirler. Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle Resorsinol-Formaldehit (RF) aerogeller sentezlenmiştir. Daha sonra süper kritik şartlarda (SKŞ) karbondioksit gazı ile kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen RF aerogel, azot gazı ile piroliz edilerek KA üretilmiştir. Yüzey alanını arttırmak amacıyla piroliz safhasında farklı sürelerde karbondioksit gazı ile aktifleştirme yapılmıştır. En iyi aktifleştirmenin 7 saat 20 dakika azot gazı ile pirolizden sonra 40 dakika karbondioksit gazı ile aktifleştirme olduğu tespit edilmiştir. Resorsinol/Formaldehit (R/F) oranı sabit tutularak, Resorsinol/Katalizör (R/K) ve Resorsinol/Su (R/S) oranları değiştirilerek yapılan deneylerden, en iyi aktifleştirme şartlarında elde edilen KA'nın (R/S=0,125 ve R/K=50) yüzey alanı 1112 m²/g olarak bulunmuştur. RF aerogellerin SKŞ'de karbondioksit ile kurutma süresi oldukça uzundur. Bu süreyi kısaltmak amacı ile kurutma işlemi karbondioksit ve etanol karışımı kullanılarak yapılmıştır. Bu sayede kurutma süresi yaklaşık olarak yarı yarıya azaltılmıştır.

Anahtar kelimeler: Gözenekli malzemeler, karbon aerogel, sol-jel.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CARBON AEROGELS

ABSTRACT

Carbon aerogels can be used in various different study areas thanks to their attractive features such as high porosity, its easily controlled pore structure, low electric resistance, high electrical conductivity, and its thermal and mechanic aspects. In this study, Resorcinol-Formaldehyde (RF) gels were synthesized by using the sol-gel technique. Then, the drying process was carried out with carbon dioxide gas under the supercritical conditions. A carbon aerogel was produced by pyrolysis of RF gel obtained in previous step by using nitrogen gas. Activation process was carried out with carbon dioxide gas at pyrolysis stage at different times in order to increase surface area. It is found that the best activation is activation with carbon dioxide gas for 40 minutes after the pyrolysis process with nitrogen gas for 7 hours and 20 minutes. The surface area of carbon aerogel obtained from experiments under the best activation conditions at a fixed resorcinol/formaldehyde (R/F) ratio and by changing resorcinol/catalyst (R/C) and resorcinol/water (R/W) was found 1112 m²/g. Drying period of RF aerogels under the super critical conditions is quite long. In order to reduce this period, the drying process was conducted by using carbon dioxide and ethanol mixture. Therefore the drying period was reduced by nearly half.

Keywords: Porous materials, carbon aerogel, sol-gel.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nüfusun hızla artması, tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu insanların ihtiyaçlarını karşılayacak, hayatını kolaylaştıracak farklı malzemeler üretilip geliştirilmektedir. Gözenekli malzemeler çok amaçlı kullanıldığı için çeşitli proseslerde tercih edilmektedir. Bu malzemeler

katalizör olarak, destek maddesi olarak, gazların ve sıvıların adsorpsiyon prosesinde vb. birçok alanda kullanılmaktadır [1-3]. Kullanım alanının genişliğinden dolayı her geçen gün farklı üretim çalışmaları üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Karbon kökenli malzemeler en çok kullanılan gözenekli malzemelerden biridir. Yüksek yüzey alanına sahiptirler ve genelde doğada bulunan organik

malzemelerden (fındık, ceviz kabuğu vb.) üretilmektedir. Son zamanlarda aktif karbondan farklı olan karbon aerojelin (KA) üretimi ve kullanımının geliştirilmesi oldukça yaygınlaşmıştır.

KA'lar, üç boyutlu ağda düzenlenmiş kovalent bağlı nanometre ebatlı adsorbent malzemelerdir. Düşük yoğunluğa ($0,1 \text{ g/cm}^3$), yüksek gözenekliliğe (% 50'nin üzerinde), 100 nm 'den daha küçük gözenek çapına ve yüksek yüzey alanına ($300\text{-}3000 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptirler. Gözenekleri kontrol edilebilir özelliktedir. Bu yüzden katı şekillerde, toz ve yaprak formlarında üretilebilirler [4].

Aerojeller inert, zehirli olmayan, çevre dostu malzemeler olduğundan, son zamanlarda bilim insanları özellikle farklı deneysel uygulamalarda aerojel gözenek yapısını optimize edilebilmenin mümkün olmasından dolayı aerojel araştırmaları üzerine yoğunlaşmıştır [4].

KA farklı şekillerde olmaktadır. Monolitik KA'larda monolitik yapı yüksek yüzey alanı ($400\text{-}1100 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek elektriksel iletkenliği ($25\text{-}100 \text{ S/cm}$) sağlar. KA'nın kimyasal kompozisyonu, mikro yapısı ve fiziksel özellikleri büyük ölçüde kontrol edilebilir. Diğerleri ise yüksek yüzeyli KA tozlarıdır. Aktif karbon tozlarından farklı olarak, KA'nın yüksek yüzey alanı sol-jel yönteminde uygulanan parametrelere bağlıdır. Bununla birlikte kullanılan piroliz işlemi ile KA tozlarının yüzey alanının $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yaklaşması sağlanır [5]. Ayrıca, KA kompozit kağıtları da üretilmektedir. Bu kompozit kağıtlar işlenmiş karbon kağıtlarının KA'ya emdirilmesinden oluşur[4].

KA üretimi dört basamakta gerçekleşmektedir. Bunlardan herhangi biri KA'nın gözenekliliğini etkiler. İlk olarak sol-jel yöntemi ile resorsinol ve formaldehitin (RF) polikondenzasyon reaksiyonu sonucu RF aerojel oluşur [6, 7]. Sol-jel yönteminde üç reaksiyon meydana geldiği yapılan araştırmalarda ifade edilmektedir [6-9].

1. Hidroksimetil türevlerinin oluşumu ($-\text{CH}_2\text{OH}$) gerçekleşir.
2. Hidroksimetil kondenzasyon reaksiyonlarıyla metilen ($-\text{CH}_2-$) ve metilen eter köprüleri ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) oluşumu gerçekleşir.
3. Metil eter köprülerinin fazlalaşması ve bu köprülere formaldehitin eklenmesiyle büyük miktarda çapraz bağ içeren bir son ürün oluşur.

RF aerojeller (polimer kimyasal açıdan fenol formaldehit reçinelerine benzer) çoğu zaman; KA'ların üretimi için ön ürün (precursor) olarak ya da büyük yüzeye sahip organik izolatör olarak kullanılır [5].

Oluşan RF aerojellere büzülme olmadan kurutma yapabilmek için yapısındaki suyla yer değiştirecek

olan organik bir çözücü ilave edilir (aseton, etanol gibi) [10]. Ardından aerojel süper kritik şartlarda (SKŞ) karbondioksit gazı ile kurutulur. Jelde farklı gözenek hacim dağılımı üzerindeki farklı basınç, gözenek yapısında bir çöküşe sebep olur. Jel ağ bütünlüğünü korumak için kılcal basıncın azaltılması gerekir. Bunun için SKŞ'de karbondioksit gazı ile RF aerojel yapısında kalan su uzaklaştırılmaktadır. Son olarak kurutulan RF aerojel yüksek sıcaklıkta piroliz edilir. Üretimde farklı hammaddeler ve farklı piroliz sıcaklıkları kullanılabilir [6, 7].

Aktif karbon üretiminde yüzey alanı değerlerini yükseltmek için karbondioksit ile aktivasyon işlemi yapılır. Fiziksel aktivasyon, piroliz edilmiş malzemenin kısmi gazlaştırılmasından ibarettir. Bu süreç için kullanılan gaz aktifleyiciler su buharı, karbondioksit, hava ya da bunların bileşimidir. Gazlar tane içlerine kadar difüzyonlanır. Bu sırada gözenek çeperlerindeki karbon atomlarının yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddeler oksijenle birleşerek ortamdaki uzaklaşır ve gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanır [11].

Bu çalışmada KA üretiminde, farklı katalizör ve su oranlarında elde edilen RF aerojellerin azot gazı ile yapılan pirolizine ilave olarak karbondioksit gazı ile aktifleştirme işleminin yüzey alanına etkisi gözlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca SKŞ'de kurutma süresini kısaltmaya yönelik çalışma yapılmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

KA üretimi 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sol-jel yöntemiyle RF aerojel oluşturulmuş ve bu jele çözücü değişimi uygulanmış, ardından RF aerojel SKŞ altında kurutulmuş ve son olarak piroliz yapılarak KA üretilmiştir. Üretim aşamaları ve bu aşamalarda kullanılan deneysel şartlar sırasıyla alt başlıklar halinde anlatılacaktır.

2.1. Sol-Jel Yöntemi ile Resorsinol-Formaldehit Aerojel Hazırlanması ve Çözücü Değişimi (Preparation of Resorcinol-Formaldehyde Aerogel with Sol-Gel Method and Solvent Exchange)

RF aerojeller resorsinolün (Aldrich marka) formaldehit (Aldrich marka) ile Na_2CO_3 (Merck marka) katalizöründe polikondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir. RF çözeltisindeki resorsinolün (R) formaldehite (F) mol oranı (0,50) tüm deney çalışmalarında sabit tutulmuştur. Piroliz aşamasında anlatılacak olan ve en yüksek yüzey alanı değerini veren piroliz sıcaklığı ve aktivasyon işlemi seçilerek, resorsinolün katalizöre (K) ve resorsinolün suya (S) mol oranları değiştirilerek bu oranların etkisi incelenmiştir. Bu amaçla R/S mol oranları 0,125 ve 0,25 alınarak R/S mol oranları 50, 75 ve 100 için deneyler yapılmıştır.

Sol hazırlama aşamasında reaktiflerin birbirlerine karıştırılmasında öncelikle resorsinol, su ve

formaldehitin, en son katalizörün eklenmesi gerektiği deneysel çalışma esnasında gözlemlenmiştir. Çünkü aksi durumda reaksiyon erken başlamakta ve hatta katalizör üzerine formaldehit ilavesinden sonra katalizörün sertleşip çözünmemesi gibi bir durum ortaya çıkmaktadır. Hazırlanan çözelti (sol) 24 saat oda sıcaklığında, 24 saat 50°C'de, 72 saat 90°C'de bekletilerek yaşlandırma (aging) aşaması gerçekleştirilmiştir.

Gözlemsel olarak sol aşamasında; katalizör oranı yüksek olan numunelerin daha erken reaksiyona girdiği ve turuncumsu bir renk oluştuğu, katalizör oranı düşük olan numunelerin ise daha geç reaksiyona girdiği için sarı-beyaz renkte kaldığı belirlenmiştir. Yukarıda anlatılan yaşlandırma işleminden sonra jel oluşumu gerçekleşmiş ve oluşan jeller koyu kırmızı renge dönüşmüştür.

2.2. Süper Kritik Şartlarda Kurutma (Supercritical Drying)

Yaşlandırma süreci sonunda oluşan koyu kırmızı renkteki jel oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 10 gün boyunca oda sıcaklığında aseton (Lab-Scan marka) ilave edilerek çözücü değişimi gerçekleştirilmiştir. Çözücü değişimi işlemin yapılmasının nedeni gözeneklerdeki suyun aseton ile yer değiştirmesidir. Jel içerisindeki suyun yeterince uzaklaştırılması, iyi bir gözenek yapısı için şarttır. Hazırlanan RF aerogelin yapısında bulunan suyun ve suyun uzaklaştırılmasında kullanılan asetonun SKŞ altında karbondioksit gazı ile uzaklaştırılması yani kurutma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla Applied Separation Spe-ed SFE marka cihaz kullanılmıştır. Karbondioksit gazının SKŞ'si 31°C ve 75 atm'dir. Ancak bu çalışmada daha iyi bir kurutma amacıyla 45°C sıcaklık, 100 atm basınçta çalışmalar yapılmıştır. Kurutma işlemi 8 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

SKŞ'de kurutma işlemi oldukça uzun sürmektedir (8 saat). Bu çalışmada, kurutma süresini kısaltmak amacıyla literatürden farklı uygulama yapılmıştır. Applied Separation Spe-ed SFE marka cihaz etanol ve karbondioksiti aynı anda besleyebilme özelliğine sahiptir. R/S=0,125 ve R/K=50 olacak şekilde hazırlanan RF aerojellere karbondioksitin SKŞ'si altında, 3 ml/dk akış hızında kurutma süresinin etkisini incelemek amacı ile 4 saat ve 8 saat boyunca yalnızca karbondioksit ile kurutma yapılmıştır. Ayrıca aynı şekilde hazırlanan RF aerojeller karbondioksit-etanol karışımı ile 4 saat boyunca kurutmaya tabi tutulmuştur. Bu çalışmada 0,05 ml/dk etanol ve 3 ml/dk karbondioksit olacak şekilde karışım hazırlanmıştır.

2.3. Piroliz (Pyrolysis)

SKŞ'de kurutma işlemi sonucu elde edilen RF aerogel, ısıya dayanıklı 15 cm boyunda 1,5 cm çapında reaktörün orta bölgesine yerleştirilmiştir. Yüksek

sıcaklığa dayanıklı kuvars yün kullanarak maddenin taşınması engellenmiştir. Piroliz işleminde, kullanılan azot gazıyla temas alanının artırılması için numuneler reaktöre küçük parçalar halinde koyulmuştur. Reaktöre yerleştirilen RF aerogel Carbolite marka tüp fırına yerleştirilmiştir. Tüp fırın sıcaklığı kontrol panelinden 4°C/dk artış hızıyla piroliz edilecek sıcaklığa ayarlanmıştır. Azot gazı akış hızı 5 ml/dk'ya ayarlanarak belirlenen bekleme sürelerinde azot gazı geçirilerek piroliz edilmiştir.

Bu çalışmada yüksek yüzey alanına sahip KA elde etmek için literatürden farklı denemeler yapılmıştır. Bu denemelerden birisi azot gazı ile piroliz işleminin takibinde karbondioksit gazı ile aktifleştirme yapılmasıdır. Karbondioksit gazının geçiş süresi artırılarak yüzey alanındaki değişim belirlenmiştir. R/S=0,125 ve R/K=50 olacak şekilde hazırlanan numuneler SKŞ'de kurutulduktan sonra sadece azot gazıyla piroliz edildiği gibi aynı şartlarda elde edilen numuneler piroliz aşamasının sonrasında karbondioksit ile aktifleştirilmiştir.

2.4. Yapısal Karakterizasyon (Structural Characterization)

Ticari olarak Marktech firmasından alınan ve bu çalışmada sol-jel yöntemi ile sentezlenen KA'ların fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı Nova 2200e (Quantachrome Instruments) cihazı ile ölçülmüştür. KA'ların yüzey morfolojisi ve gözenekli yapısı (LV 6060 model) SEM cihazı ile incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla kütle kaybı (Seteram) TGA cihazıyla belirlenmiştir. Katı yapısı (Rigaku, D/MAX - 2200 Ultima +/PC model) X-Işınları difraktometresi (XRD) kullanılarak belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Sabit Sıcaklıkta Karbondioksit Gazı ile Aktifleştirme Süresinin Etkisi (The Effect of Activation Time with Carbon dioxide at Constant Temperature)

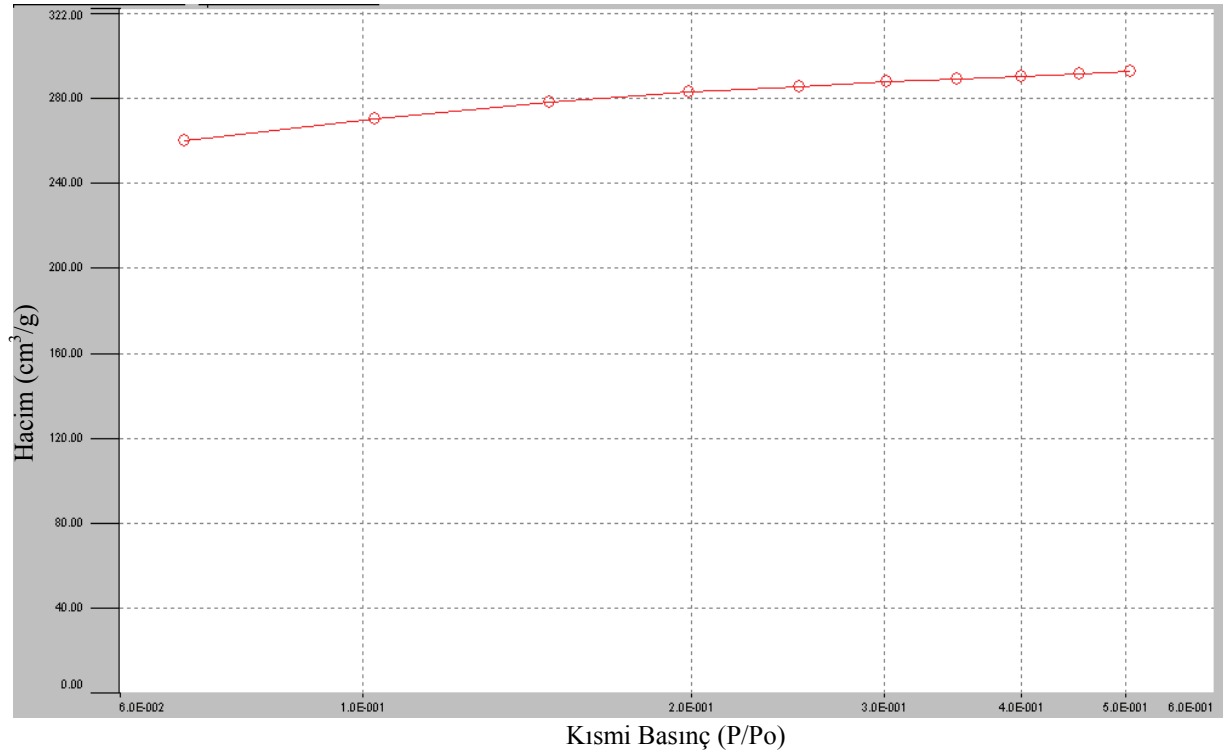
Bu çalışmada parametre olarak farklı sürelerde karbondioksit gazı ile aktifleştirmenin yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla piroliz ve aktifleştirmenin toplam süresi 8 saat olacak şekilde 950°C'de çalışılmıştır. Toplam 8 saat işleme tabi tutulan numunelerden farklı olarak 8 saat azot gazı ile yapılan pirolizin üzerine 40 ve 50 dk karbondioksit gazı ile aktivasyon yapılarak bu etki de incelenmiştir. Bu etkilerin incelenmesinde R/F mol oranı 50, R/S mol oranı 0,125 ve R/K mol oranı 50 olarak seçilmiştir.

Tablo 1. Deneysel parametreler ve sonuçlar (Experimental parameters and results)

Numune Kodu	R/F	R/S	R/K	N ₂ gazı ile piroliz süresi	Piroliz Sıcaklığı (°C)	CO ₂ gazı ile aktifleştirme süresi	Aktifleştirme Sıcaklığı (°C)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
N1	50	0,125	50	7 saat 40 dk	950	20 dakika	950	857	9,11
N2	50	0,125	50	7 saat 30 dk	950	30 dakika	950	903	9,31
N3	50	0,125	50	7 saat 20 dk	950	40 dakika	950	1112	11,05
N4	50	0,125	50	8 saat	950	40 dakika	950	650	9,94
N5	50	0,125	50	8 saat	950	50 dakika	950	466	9,65
N6	50	0,125	50	8 saat	950	-	950	500	9,3
N7	50	0,25	50	8 saat	950	-	950	300	8,58
N8	50	0,25	50	7 saat 20 dk	950	40 dakika	950	825	9,13

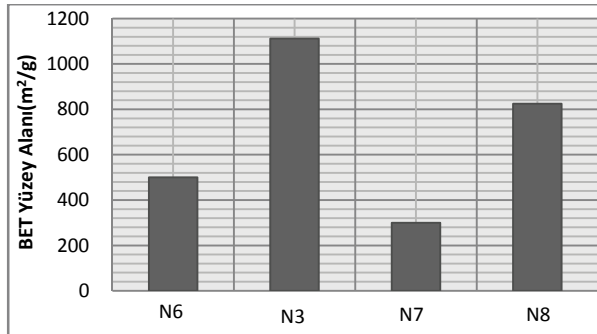
Sadece azot gazı ile piroliz yapılarak sıcaklığın etkisini belirlemek amacı ile yapılan çalışmada en yüksek yüzey alanı değeri 950°C'de 8 saat piroliz sonucu elde edilmiştir [5]. Bu yüzden piroliz ve aktifleştirme süresinin toplamı 8 saat olacak şekilde karbondioksit ile aktifleştirme süreleri (20-40 dakika) artırılmıştır. Aktivasyon süresindeki artış ile yüzey alanı değerlerinin arttığı görülmüştür. Ancak 8 saat azot gazı ile yapılan pirolizden sonra 40 ve 50 dk karbondioksit gazı ile aktivasyon yapılan örneklerin yüzey alanlarının azaldığı görülmüştür. Belli bir süre sonra aktifleştirme işlemi de uygulansa uzun süre

yüksek sıcaklığa maruz bırakılan RF aerojelin bağ dokularındaki çöküşten dolayı sinterleşme ve yüzey alanında azalma görülmektedir. Tablo 1'de karbondioksit gazı ile aktifleştirme süresinin yüzey alanına etkisi görülmektedir. Çalışma sonuçlarına dayanarak daha sonraki çalışmalarda 7 saat 20 dakika piroliz ve 40 dakikada karbondioksit gazı ile aktifleştirme (karbondioksit ile aktifleştirme süresinin toplamı 8 saat) yapılmasına karar verilmiştir. Bu şartlarda elde edilen KA'nın Nova 2200e (Quantachrome Instruments) cihazından alınan BET izoterm grafiği Şekil 1'de verilmiştir.

**Şekil 1.** N3 numunesinin BET izoterm grafiği (BET isotherm graph of sample N3)

Deneyin ikinci kısmında ise R/K mol oranı 50'de sabit tutulup R/S oranları iki katına çıkarılarak hazırlanan numunelere (N7 ve N8) Tablo 1'de belirtilen sürelerde piroliz ve aktifleştirme işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan karbondioksit ile aktifleştirme sonucunda yüzey alanlarında yakın yüzde artış görülmüştür (Tablo 1). R/S=0,125

şartlarında yüzey alanında yaklaşık iki kat artış görülürken R/S=0,25 iken ise iki katından daha fazla artış görülmüştür. Ayrıca R/S oranı yüksek olan numunelerin yüzey alanının daha düşük olduğu da tespit edilmiştir. Şekil 2'de bu durum daha net görülmektedir.

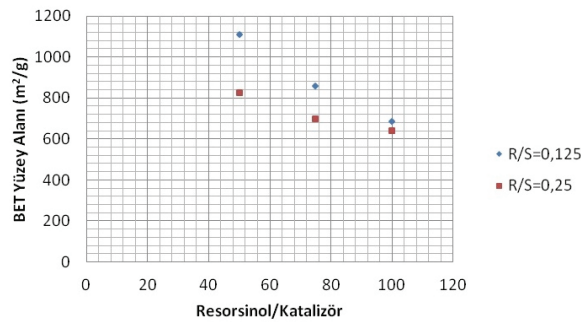


Şekil 2. R/S oranı ve piroliz işlemindeki değişikliklerin yüzey alanına etkisi (The effect of R/S ratio and pyrolysis parameters on surface area)

3.2. R/S ve R/K Oranlarının Yüzey Alanına Etkisi (The Effect of R/S and R/K Ratios on Surface Area)

Bu çalışmada katalizör oranındaki değişimin yüzey alanına etkisi incelenmiştir. R/S=0,125 oranı sabit tutulup R/K oranları 50, 75, 100 olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu şartlarda üretilen RF aerojellere daha önceki deneylerde en yüksek yüzey alanı değerini sağlayan sıcaklık şartında (950°C) 7 saat 20 dk azot gazı ile piroliz ve 40 dk karbondioksit gazı ile aktifleştirme uygulanmıştır. Deney sonucunda elde edilen KA'ların R/K oranının artışıyla yüzey alanlarındaki azalma Şekil 3'te görülmektedir.

Aynı şekilde R/S oranı 2 katına çıkartılarak (R/S=0,25) katalizör oranındaki değişimin (50, 75, 100) yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada R/S oranındaki değer artışı ile yüzey alanında düşüş gözlenmiş ve bu düşme eğiliminin her iki sette (R/S=0,125 ve R/S=0,25) benzer olduğu belirlenmiştir. Ancak; burada dikkatten kaçmayacak sonuç R/S oranı düşük olan KA'ların yüzey alanlarının daha yüksek olduğudur. Elbette ki bu sonuç $25 \leq R/K \leq 100$ çalışma aralığı için geçerlidir. R/K oranı ile kıyaslama yapıldığında R/S oranı 0,125 olan çalışma ile R/S oranı 0,25 oranındaki çalışmada elde edilen yüzey alanındaki fark değişmektedir. Örneğin R/K oranı 50 iken yüzey alanındaki fark % 35 iken (1112-900 m²/g), R/K oranı 100 olduğunda yüzey alanındaki fark azalmakta ve % 6'ya (685-640 m²/g) düşmektedir.



Şekil 3. R/S oranı 0,125 ve 0,25 iken R/K oranındaki değişimin yüzey alanına etkisi (The effect of R/K ratio when R/S ratio equal 0,125 and 0,25)

R/K oranının düşüşüyle katalizör oranı artmaktadır. Katalizör oranındaki artışın reaksiyonda çapraz bağların iyi oluşumunu olumlu yönde tetiklediği düşünülmektedir. Bunun sonucunda daha kuvvetli çapraz bağ oluşumu, daha iyi bir gözenek yapısı ve buna bağlı olarak yüzey alanında artışın olduğu tahmin edilmektedir.

3.3. Süper Kritik Kurutma Koşullarının Yüzey Alanına ve Kurutma Süresine Etkisi (The Effect of Supercritical Parameters on Surface Area and Drying Time)

Belirli şartlarda hazırlan RF aerojel (R/S=0,125 ve R/K=50) SKŞ altında yapılan kurutmanın süresini kısaltmak amacıyla farklı uygulamaya tabi tutulmuştur. Hazırlanan RF aerojel karbondioksitin SKŞ'si altında, 3ml/dk akış hızında 4 saat ve 8 saat kurutulmuştur. Aynı şartlarda hazırlanan RF aerojel, karbondioksitin SKŞ'si altında 3 ml/dk karbondioksit gazı ve 0,05 ml/dk etanol karışımı kullanılarak 4 saat kurutulmuştur. Yapılan uygulamalar Tablo 2'de verilmiştir. Etanolla birlikte yapılan kurutma işleminde SKŞ'nin belirlenmesinde, karışımın kritik şartı belirlenip ona göre kurutma yapılmalıdır. Farklı yüzdelerde karışımın kritik şartları belirlenip yapılan deneylerde etanol yüzdesinin fazla olması sistemde numunenin çözülmesine ve gaz akımıyla birlikte uzaklaşmasına neden olmuştur. Uygun karışım yüzdesinin tespitinde pek çok deney gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmada kütlece % 0,66 etanol kullanılmasına karar verilmiştir. Etanol miktarı (% 0,66) çok az olduğundan karışımın kritik şartları yerine karbondioksitin kritik basınç ve sıcaklığı kullanılmıştır.

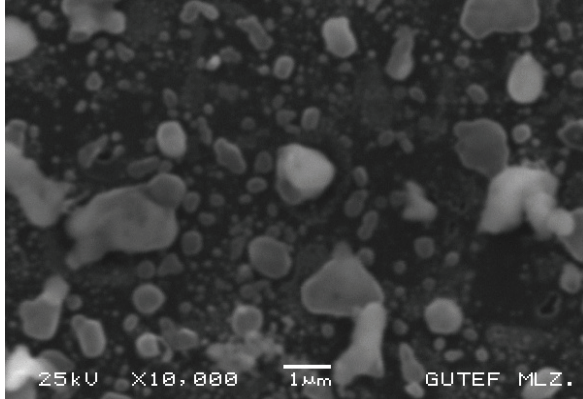
SKŞ altında kurutma süresinin yüzey alanına etkisi 4 saat ve 8 saat çalışma şartlarında elde edilen sonuçtan (Tablo 2) açıkça görülmüştür. Bu sürenin daha az olması için karbondioksit ve etanol karışımı (% 0,66 etanol) ile 4 saat kurutma yapılmıştır. Karbondioksit ve etanol karışımıyla 4 saat kurutulan numune ile sadece karbondioksit gazıyla 8 saat kurutulan numunenin BET yüzey alanı değerleri yakın çıkmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. SKŞ'deki değişikliklerin yüzey alanına etkisi (The effect of supercritical parameters on surface area)

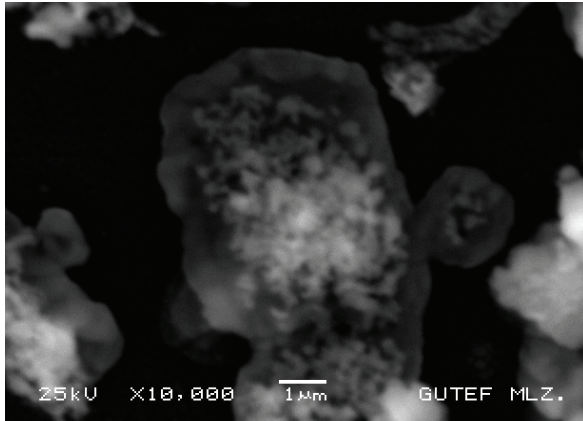
Nu mu ne	C O 2	Et an ol	Süre (saat)	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
N9	+	-	4	825	9,78
N3	+	-	8	1112	11,05
N10	+	+	4	1100	11,00

En yüksek yüzey alanına sahip fakat farklı SKŞ'de elde edilen KA'nın SEM görüntüleri Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir. Üretilen KA SEM görüntülerinde

görüldüğü gibi gözenekli bir yapıya sahiptir. Literatürde Baumann ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile [11] kıyaslandığında benzerlik olduğu görülmektedir.



Şekil 4. N10 numunenin SEM fotoğrafı (SEM image of the N10 sample)

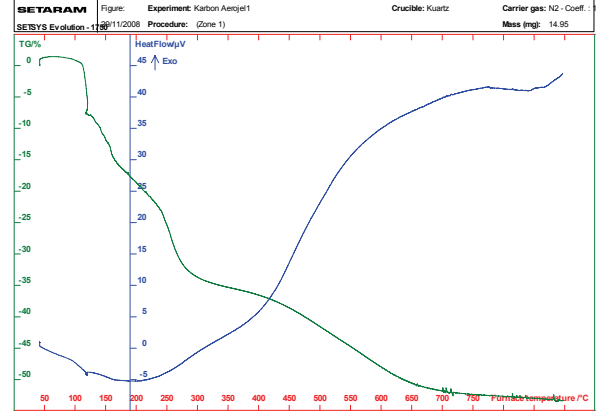


Şekil 5. N3 numunenin SEM fotoğrafı (SEM images of the N3 sample)

3.4. Pirolizde Isıtma Hızının Kütle Kaybına Etkisi (The Effect of Heating Rate on Weight Loss at Pyrolysis)

Yapılan çalışmalarda en yüksek yüzey alanına sahip olan KA'dan (R/S=0,125 R/K=50) RF aerojeller hazırlanmıştır. Hazırlanan jeller 4°C/dk ısıtma hızı ile TGA cihazında (Seteram marka) azot gazı geçirerek işleme tabi tutulmuştur ve sıcaklık değişimi ile kütledeki kayıp incelenmiştir. Cihazın programından alınan grafikten de (Şekil 6) anlaşılacağı gibi 100°C'ye kadar birden kütle kaybı olmuştur. Bu aşamada yapıda bulunan su uzaklaşmıştır. Daha sonra 300°C'ye kadar kristal su uzaklaşmıştır. Son olarak ise karbonatlı bileşikler ve uçucu bileşikler uzaklaşmış, yaklaşık 700°C'den sonra kütle sabitlenmiştir.

4°C/dk artış hızıyla yapılan pirolizde % 50'ye varan kütle kaybı görülmektedir. Yaptığımız diğer deneylerde kütle kaybı da aynı şekilde yaklaşık olarak yarı yarıya olmuştur. TGA sonuçları yaptığımız deneyleri desteklemiştir.

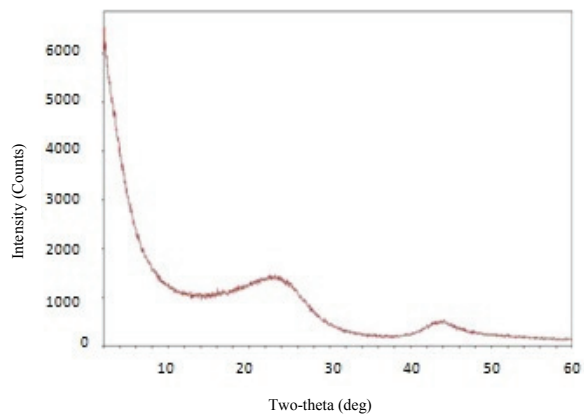


Şekil 6. 4°C/dk ısıtma hızına tabi tutulan numunede % kütle kaybı (wt. % loss of the sample at heating rate of 4°C/min)

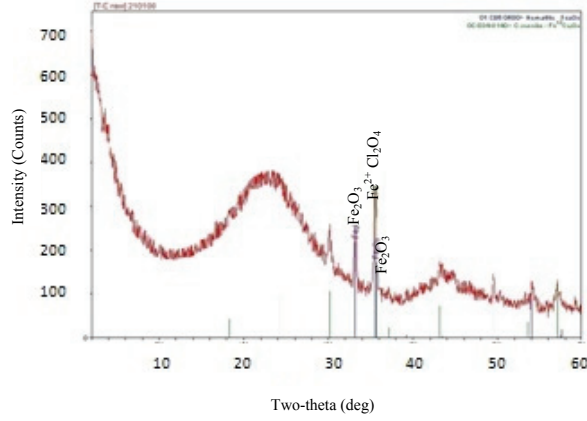
3.5. XRD Sonuçları (XRD Results)

Elde edilen numunelerden karbondioksit gazı ile kurutulmuş olan KA ile etanol - karbondioksit gaz karışımı ile kurutulmuş olan KA'nın ve ticari KA'nın XRD cihazıyla ölçümleri yapılmıştır.

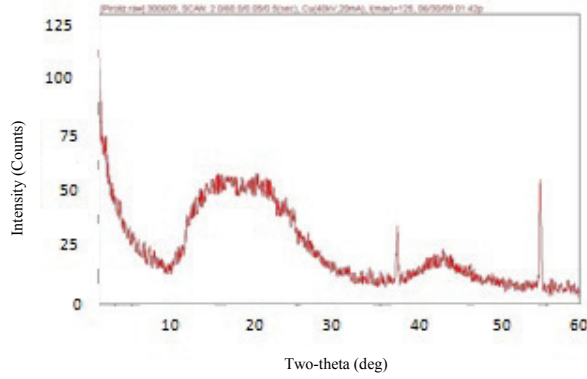
Şekil 7-9'da XRD çekimleri sırasıyla ticari KA (Marktech marka), yalnız karbondioksit gazı ile kurutulmuş KA, karbondioksit ve etanol kullanılarak kurutulmuş KA için $2\theta = 23^\circ$ ve $2\theta = 43^\circ$ de aynı 2θ açıda pik vermiştir. Bu değerler diğer araştırmacılar tarafından üretilen ve XRD'si çekilen KA'larla benzerlik göstermiştir [12]. Ticari KA ile ürettiğimiz KA'ların XRD grafiklerini karşılaştıracak olursak KA'nın amorf yapıda olduğunu ve ticari KA'nın yapısına benzediğini söyleyebiliriz. Fakat görülen bazı piklerin safsızlıktan meydana geldiğini ifade etmeliyiz. Bu durumun malzemenin içinde bulunan Hematit (Fe_2CO_3) ve Kromit'ten ($FeCr_2O_4$) kaynaklandığı XRF analizi sonucu bulunmuştur. Malzemenin içindeki safsızlıkların piroliz işleminde kullanılan reaktörden meydana geldiği, paslanmaz çelikten yapılan reaktörün 950°C'de bozularak elde edilen numunenin safsızlığını arttırdığı söylenebilir.



Şekil 7. Ticari KA'nın XRD grafiği (XRD graph of commercial carbon aerogel)



Şekil 8. N3 numunesinin XRD grafiği (XRD graph of N3 sample)



Şekil 9. N10 numunesinin XRD grafiği (XRD graph of N10 sample)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan RF aerojeller karbondioksit gazı ile SKŞ’de kurutma yöntemi kullanılarak kurutulmuştur. Ardından piroliz işlemi ve karbondioksit gazı ile aktifleştirme yapılarak KA üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

R/S oranı sabit tutularak (0,125) üretilen KA’nın R/K oranı (50, 75, 100) arttıkça yüzey alanının düştüğü görülmüştür. R/S oranı 2 katına çıkarıldığında (0,25) ise R/K oranlarındaki (50, 75, 100) artışla yüzey alanında yine düşüş görülmüştür.

KA’nın yüzey alanını arttırmak amacıyla piroliz işleminin son safhasında karbondioksit gazı ile aktifleştirme yapılmıştır ve bu işlemin yüzey alanını oldukça fazla artırdığı hatta bazı numunelerin yüzey alanında 2 kat kadar artış olduğu görülmüştür.

SKŞ’de karbondioksit ile kurutma süresini kısaltmak amacıyla kurutma işlemi karbondioksit gazının kritik şartları altında etanol ve karbondioksit karışımıyla yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda oldukça iyi verim alınmıştır ve süre yarı yarıya azaltılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Yazarlar desteğinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (06/2012-11) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kaya, N., Yücel, A. T., Konkan, A., Mocer, D. Ve Gültekin, M., “Ceviz Kabuğu ve Fındık Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Dispers Azo Boyaların Giderimi”, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 26, 509-514, 2011.
2. Aydın, M., “Gözenekli Seramik Malzeme ile Paslanmaz Çeliğin Difüzyon Kaynak Yöntemi ile Birleştirilmesi”, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 23, 595-599, 2008.
3. Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. ve Nagar, P. N., “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerojel as an Adsorbant”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt B122, 161- 170, 2005.
4. Tillotson, T. ve Fricke, J., “Aerogels: Production, Characterization and Application”, **Thin Solid Film**, Cilt 297, 212-223, 1997.
5. Radha, M. A., **Atık Sularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması**, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
6. Horikawa, T., Hayashi, C. Ve Muroyama, K., “Controllability of Pore Characteristics of Resorcinol-Formaldehyde Carbon Aerojel”, **Carbon**, Cilt 42, 1625-1633, 2004.
7. Saquing, C. D., Kang, D., Aindow, M., Erkey, C., “Investigation of the Supercritical Deposition of Platinum Nanoparticles into Carbon Aerogels”, **Microporous and Mesoporous Materials**, Cilt 80, 11-23, 2005.
8. Pekala, R. W., “Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde”, **Journal of Materials Science**, Cilt 24, 3221-3227, 1989.
9. Ergu, B. Ö., Gürü, M., Cabbar, H. C., “Preparation and Characterization of Alumina-zirconia Composite Material with Different Acid Ratios by the Sol-gel Method”, **Central European Journal of Chemistry**, 6(3),482-487, 2008.
10. Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S. ve Sebastian, P.J., “Studies on Preparation and Performances of Carbon Aerojel Electrodes for the Application of Supercapacitor”, **Journal of Power Sources**, Cilt 158, 784-788, 2006.
11. Baumann, T. F., Worsley, M. A., Yong-Jin Han, T. ve Satcher Jr., J. H., “High Surface Area Carbon Aerojel Monoliths with Hierarchical Porosity”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Cilt 354, 3513-3515, 2008.
12. Lind, C., ve Ritter, J. A., “Effect of Synthesis pH on the Structure of Carbon Xerogels”, **Carbon**, Cilt 35, 1271-1278, 1997.

