

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE ALÜMİNA DESTEKLİ
NİKEL BOROSİLİKAT NANOLİFLERİN ÜRETİMİ

Esmâ SEVİMLİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2011

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ELEKTROSPINNING YÖNTEMİYLE ALÜMİNA DESTEKLİ NİKEL BOROSİLİKAT
NANOLİFLERİN ÜRETİMİ

Doç. Dr. Fatih SEVİM danışmanlığında, Esmâ SEVİMLİ tarafından hazırlanan bu çalışma 22/04/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza

Üye : Doç. Dr. Fatih SEVİM

İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Bu çalışma BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:208/145

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Y. Lisans Tezi

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE ALÜMİNA DESTEKLİ NİKEL BOROSİLİKAT NANOLİFLERİN ÜRETİMİ

Esmâ SEVİMLİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih SEVİM

Polimer, seramik ve kompozit *nano* lifler günümüzde *nano* teknolojinin en cazip materyalleri arasındadır. Boyutlarının küçük ve yüzey alanlarının büyük olmasıyla, çeşitli uygulamalarda üstün mekanik, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal özellikler göstermektedir. Bu çalışmada elektrospinning yöntemiyle alümina destekli nikel borosilikat seramik *nano* lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde, mevcut lif üretim teknikleriyle çapı bir mikron ve altında lif üretilemediğinden, bu çalışmada “çapı bir mikron ve altındaki lifler” *nano* lif olarak kabul edilmiş, bu lifleri üretmek için elektrospinning yöntemi kullanılmıştır. Alümina destekli nikel borosilikat/PVA çözeltisi sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen *nano* lifler yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulandıktan sonra alümina destekli nikel borosilikat lifler elde edilmiştir. Ürün son olarak, SEM, XRD, FT-IR, TG-DTA, BET ve NMR teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İncelemeler sonunda elde edilen sonuçlara göre; uygulanan voltajın, çözelti konsantrasyonunun ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin değişmesiyle lif çaplarının da değiştiği görülmüştür. Sonuç olarak, çapları 410 nm’den 1491 nm arasında değişen lifler elde edilmiştir.

2011, 58 sayfa

Anahtar Kelimeler: nikel borosilikat, *nano* lif, sol jel, elektrospinning, *nano* teknoloji

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION OF NICKEL BOROSILICATE NANOFIBERS SUPPORTED ALUMINA BY USING ELECTROSPINNING TECHNIQUE

Esma SEVİMLİ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih SEVİM

Today, polymer, ceramic and composite nanofibers are among the most charming materials for nanotechnology. Because of their small dimensions and high surface areas, they display superior mechanical, optical, electronic, magnetic and chemical properties for variety applications. In this study, production of the nickel borosilicate ceramic nanofibers supported alumina was prepared using electrospinning technique. As of today, there is no readily available technology which produce a fibre with less the one micron. The project will treat fiber with “less than one micron” diameter as nanofiber and will use the electrospinning method as the most recent technology. Nickel borosilicate supported alumina/PVA solution was prepared using the sol-gel method. After the nickel borosilicate supported alumina/PVA solution was electrospun into fibers, high temperature sintering was carried to obtain nickel borosilicate supported alumina nanofibers. The products were characterized by using SEM, XRD, FT-IR, TG-DTA, BET and NMR techniques. According to the result of researches, diameters of fiber change with the applied voltage, solution concentration and distance between needle top-collector. Consequently, fiber diameters which are change between 410 nm and 1491 nm were found.

2011, 58 pages

Keywords: nikcel borosilicate, nanofiber, sol-gel, elektrospinning, nanotechnology

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, çalışmalarımın planlaması ve yürütülmesinde yardımcı olan yöneticim Sayın Doç. Dr. Fatih SEVİM'e ve çalışmalarımın teorik ve deneysel aşamalarında yardımlarını esirgemeyen ve çalışmanın tamamlanmasında çok büyük katkısı olan Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, Sayın Prof. Dr. Hamdullah KILIÇ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih DEMİR'e, Sayın Arş. Gör. Dr. Neslihan ALEMDAR'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e, Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya ve Sayın Arş. Gör. Fatma BAYRAKÇEKEN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezim BAP-208/145 projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışma aynı zamanda bilgi, anlayış, manevi desteğini ve dostluğu ile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Sayın Hacer KARA, Sayın Semahat BARLAK, Sayın Elif EROĞLU, Sayın Arş. Gör. Eda KELEŞ, Sayın Arş. Gör. Özlem IŞIK ve Sayın Arş. Gör. Bircan KÖSE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümünün tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine ayrıca teşekkür ederim.

Duyduğum minneti ifade edebilecek kelime bulamadığım, yaptığım her işte her zaman yanımda olduklarını bildiğim, varlıklarından ve sevgilerinden her zaman güç aldığım çok değerli aileme teşekkür ederim.

Esma SEVİMLİ

Nisan, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Sol Jel Yöntemi.....	10
2.1.1. Sol'den Jel'e geçiş aşamaları.....	12
2.1.2. Sol'e etki eden parametreler.....	14
2.1.3. Sol Jel yönteminin avantajları.....	15
2.1.4. Sol Jel yönteminin dezavantajları.....	16
2.2. Elektrospinning Yöntemi.....	16
2.2.1. Elektrospinning yönteminin tarihsel gelişimi.....	16
2.2.2. Elektrospinning yönteminin şematik kurulumu.....	21
2.2.3. Elektrospinning yöntemine etki eden parametreler.....	24
2.3. Literatür.....	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	32
3.1.Elektrospinning Çözeltilisinin Hazırlanması.....	33
3.2. Elektrospinning Yöntemi.....	38
3.3. Isıl İşlem.....	39
3.4. Deneysel Parametreler.....	39
3.5. Lif Yapısının Tanımlanması.....	39
3.6. Lif Çapının Hesaplanması.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Sonuçları.....	41
4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları.....	48
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FT-IR) Analiz Sonuçları.....	49
4.4. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Sonuçları.....	50
4.5. Yüzey Alan (BET) Analiz Sonuçları.....	51

4.6. NMR Analiz Sonuçları.....	51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	53
5.1. Öneriler.....	54
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

SİMGELER DİZİNİ

ϵ_0	Serbest Alanın Dielektrik Geçirgenliği
H	Elektrotlar Arasındaki Mesafe
L	Kılcalın Uzunluğu
Q	Damlacık Yüğü
R	Çap
V	Voltaj
γ	Yüzey Gerilimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Uygulamada Kullanılan Bazı <i>Nano</i> Lif Örnekler.....	7
Şekil 1.2. Kimyasal, Biyolojiksel Savaş Etkilerine Karşın Koruyucu Giysiler.....	8
Şekil 2.1. Sol Jel Teknolojisi ve Ürünleri.....	11
Şekil 2.2. Taylor Konisi Oluşumu ve Liflerin Dağılımı.....	19
Şekil 2.3. Basit Bir Elektrosinning Düzeneği.....	22
Şekil 2.4. Damlacığın Taylor Konisine Dönüşümü ve Jet Oluşumu.....	23
Şekil 3.1. Deney Düzeneği.....	32
Şekil 3.2. PVA ile Borik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kompozit Yapı.....	34
Şekil 3.3. $Ni_3(BO_3)_2$ 'ın Yapısı.....	34
Şekil 3.4. PVA'nın Yapısı.....	35
Şekil 3.5. PVA'nın $Ni(NO_3)_2$ ve $Al(C_3H_7O)_3$ ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kompozit Yapı.....	35
Şekil 3.6. PVA'nın TEOS ile Reaksiyonu.....	36
Şekil 3.7. Mezo Gözenekli Silika ve Karbon Materyalinin Oluşum Prosesi.....	37
Şekil 3.8. <i>Nano</i> Lif Çapının Hesaplanması.....	40
Şekil 4.1. Uygulanan Elektrik Potansiyeline Karşı Ortalama Lif Çaplarının Değişimi	42
Şekil 4.2. Uygulanan Elektrik Potansiyelinin (kV) <i>Nano</i> Lif Çapına Etkisi.....	43
Şekil 4.3. Konsantrasyon Değişimi ile <i>Nano</i> Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi	44
Şekil 4.4. Konsantrasyon Değişiminin <i>Nano</i> Lif Çapına Etkisi.....	45

Şekil 4.5. İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Değişimi ile <i>Nano</i> Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi.....	46
Şekil 4.6. Toplayıcı-İğne Ucu Arasındaki Mesafe Değişiminin Lif Çapına Etkisi....	47
Şekil 4.7. Alümina Destekli Nikel Borosilikat <i>Nano</i> Liflerin XRD Grafiği.....	48
Şekil 4.8. Alüminyum Destekli Nikel Borosilikat <i>Nano</i> Liflerin FTIR Spektrumları	49
Şekil 4.9. Alüminyum Destekli Nikel Borosilikat <i>Nano</i> Liflerin TG ve DTA Termografikleri.....	50
Şekil 4.10. PVA'nın Hidrojen NMR'ı.....	52
Şekil 4.11. Alüminyum Destekli Nikel Bososilikat / PVA Kompozitinin Hidrojen NMR'ı.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Değişik Malzemelerin Ölçüleri	1
Çizelge 1.2. Elektrospinning Polimerlerinin Örnekleri	3
Çizelge 2.1. Elektrospinning Olan Seramikler.....	31
Çizelge 3.1. Kullanılan Maddelerin Fiziksel Özellikleri	33
Çizelge 3.2. Elektrospinning Çözeltisi.....	38
Çizelge 3.3. Deneysel Parametreler.....	39
Çizelge 4.1. Uygulanan Elektrik Potansiyeline Karşı Ortalama Lif Çaplarının Değişimi	42
Çizelge 4.2. Konsantrasyon Değişimi ile Nanoliflerin Ortalama Çaplarının Değişimi	44
Çizelge 4.3. İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Değişimi ile Nanoliflerin Ortalama Çaplarının Değişimi.....	46

1. GİRİŞ

“*Nano*” Yunancadan ve Latince’den alınmış bir sözcüktür ve anlamı cüce demektir. Kelime anlamı ise herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. *Nano* yapılar uzunluk olarak yaklaşık 10- 100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir. Çizelge 1.1’de değişik malzemelerin *nano* ölçekte değerleri verilmiştir. *Nano* boyutlarında sistemlerin normal sistemlere kıyasla fiziksel davranışlarında farklı özellikler gözlemlenmektedir. *Nano* bilim ve *nano* teknoloji son yıllarda dünya ülkelerinin sivil, askeri, bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir (Kozanoğlu 2006).

Çizelge 1.1. Değişik Malzemelerin Ölçüleri

Malzeme	Boyut (çap) nm (<i>nano</i> metre) 10^{-9} m	
Atom	0,3	
Polimer <i>nano</i> lifi	50-500	
Meltblown lifi	2 000-5 000	
Kan hücresi	5 000	
1,5 denye lif	12 500	
İnsan saçı	20 000-30 000	

Nano boyutundaki malzemelerin özellikleri *makroskobik* ölçekten tamamen farklı olup, *nano* boyutlara yaklaştıkça birçok yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Maddenin *nano* boyutlarında ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik *nano* boyutta aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur (Kozanoğlu 2006).

Maddelere, milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki yapılara inerek yeni sentez özellikleri kazandıran *nano* teknoloji, yakın gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatının her alanına yön verecektir. *Nano* teknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanmayı ifade etmektedir (Barlak 2010).

Küçük aygıtların yapılması konusunda ortaya çıkan ilk fikir ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından 1959 yılında yapılan “There’s plenty of room at the bottom” isimli konuşmada ortaya atılmıştır. Richard Feynman malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler konusu üzerine yapmış olduğu konuşmasında, atomları ve molekülleri kontrol etmeyi becerebileceğimizden, bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğunu söylemiştir. Atomik seviyede yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman ayrıca konuşmasında, minyatürize edilmiş enstrümanlar ile *nano* yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğini, karmaşık hastalıkların teşhis ve tedavisinde küçük programlanabilir tıbbi cihazların, yutulabilir cerrahların kullanılabileceği günleri düşlediğini de ifade etmiştir. İlerleyen süreçte *nano* teknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi’nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974’de yayınlanan bir makalede Taniguchi’nin tanımı şöyledir: *Nano* teknoloji genel olarak malzemelerin atom ya da molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır. *Nano* teknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise 1981 yılında IBM tarafından, Scanning Tunneling Microscope (STM) (Tarama Tünelleme Mikroskobu) adlı mikroskobun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebiliyordu. Bu gelişmeyi 1986’da karbon *nano* tüplerin keşfi izledi. 2000’de ABD’nin *nano* teknolojiye yatırım yapması sonucu dünyanın birçok ülkesinde *nano* teknoloji araştırmaları başlamış oldu. Gelineen noktada artık bütün sistemlerin (mekanik, akış, elektromekanik, vb.) mikron boyutlarda üretimi başlamıştır (Barlak 2010).

Nano lifler çapları 1,0 mikrondan daha az olan lifler için kullanılan terimdir. Görsel büyütme olmadan görülemezler (Kozanoğlu 2006).

1990'ların ortalarında pek çok fonksiyonel polimer, *nano* liflerin içinde elektrospining işlemi uygulanmaktadır. Çizelge 1.2'de *nano* elektrospining işlemi uygulanan polimer örneklerinin bazıları gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Elektrospinning Polimerlerinin Örnekleri

Polimer	Çözücü
Polivinil Alkol	Su
Polistiren	Tetrahidro furan
Selüloz Asetat	Aseton, Asetik asit, Dimetilasetamit
Polietilen oksit	Su
Poliüretan	Dimetilformamid
DNA	Su, etanol
Kollojen	Hegzafloro izopropabol
Polietilen tereftalat	270°C de eritilmiş

* Shin *et al.* 2001; Gibson *et al.* 2001; Fong *et al.* 1999; Matthews *et al.* 2003; Kim *et al.* 2009

Nano lif üretim yöntemleri şunlardır:

- Fibrilasyon ile *nano* lif üretimi,
- Meltblown tekniği ile *nano* lif üretimi,
- Bikomponent *nano* lif üretimi,
- Elektrospinning yöntemiyle *nano* lif üretimi (Kozanoğlu 2006)

Fibrilasyon ile *nano* lif üretimi, lineer hücresel yapıya sahip liflerin *nano* boyutlu daha ince lifçikler halinde fibrilasyonu işlemidir. İşlem kısaca çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanarak üretim, dondurma ve *nano* gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutma şeklindedir. Bu işlem zaman alıcı bir süreçtir (Kozanoğlu 2006).

Meltblown tekniği ile *nano* lif üretimi, küçük çaplı lif üretimi için kullanılan yaygın bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Teorik olarak 0,5 ile 30 μm , pratik olarak ise 2-7 μm çaplarında lif üretmek mümkündür. Meltblown tekniğinde yüksek hızlı sıcak hava ile filamentler düzelerden fibrilli bir tülbent oluşturmak üzere çekim işlemine tabi tutulurlar. Eriyikten lif üretiminin, çok miktarlarda lif üretimine elverişli olması nedeniyle, *nano* liflerin doğrudan eriyikten üretim tekniği ile üretilmesini mümkün kılmak için bu işlemin değıştirilmesi doğrutusunda pek çok araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir (Kozanoğlu 2006).

Bikomponent yöntemi ile *nano* lif üretimi aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak elde edilmesi olarak tanımlanabilir (Kozanoğlu 2006).

Elektrospinning yöntemi ise *nano* lif üretim teknikleri arasındaki en avantajlı yöntemdir. Bu yöntem ileri bölümlerde detaylı olarak açıklanacaktır. Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektrospining dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır. Diğer taraftan elektrospinning yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımıyla polimerden lif oluşumunu sağlar ve bu yöntemde üretilen liflerin çapları *nano* metre boyutundadır (Kozanoğlu 2006).

Bilgi teknolojileri ve internet mevcut teknolojik altyapı içerisinde yaşamımızı değıştiren çeşitli uygulamalara sahne olmuştur. *Nano* teknoloji; kullandığımız aletler, bilgisayarlar, yapılar, elbiseler gibi pek çok materyalleri değıştirecek ve yeni ürünler, piyasalar ve yaşam tarzını gündeme getirecektir. *Nano* teknoloji, yalnızca ürün ve üretim yapıları ortaya çıkarmayacak, bunun yanı sıra üretim sürecinde kullanılan materyaller atom ve moleküler düzeyde ele alınıp işleneceğinden atom (kuantum) fiziği devreye girecektir. Bu anlamda *nano* teknoloji çeşitli alanlarda yeni teknoloji, piyasa ve ürünlerin ortaya çıkmasına olanak tanımaktadır (Barlak 2010).

Önümüzdeki yıllarda *nano* teknoloji sayesinde kullandıklarımızdan binlerce kat hızlı süper bilgisayarlara mikroskop altında bakılabilecektir. İnsan vücudunun içinde hasta-

lıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan *nano* robotlar geliştirilebilecek, insan beyninin kapasitesi ek *nano* hafızalarla güçlendirilebilecek, hareketleri şarj edilmiş elektrik ile sağlanan yapay kaslar yapılabilir. Betondan daha dayanıklı plastik binalar yapılabilir, kirliliği önleyen *nano* parçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecek, enerji konusundaki temel sıkıntı olan enerji sarfiyatı sıfıra inecek ve zararlı her tür atıktan kurtulmak mümkün olacaktır. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda *nano* malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma ve gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında, çok daha hafif ve gelişmiş silah sistemleri kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andan- den 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretililecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır (Barlak 2010).

Bugün seramik, polimer ve kompozit (birleşik) *nano* lifler *nano* teknoloji için en cazip materyaller sayılmaktadırlar. Küçük karakteristik boyutları, yüksek yüzey alanı ve mikro yapısal özelliklerinden dolayı, uygulamalar ve materyallerin geniş bir çoğunluğu için benzersiz mekanik, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal özellikler sağlar. Bunun yanında *nano* liflerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, yumuşak tutumu, iyi mukavemeti, birim ağırlık özelliği ve *mikro* organizmalara ve ince parçacıklara bariyer oluşturması gibi özellikleri, *nano* liflerin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebepleridir. Bu avantajlar, *nano* liflerin birçok endüstri alanına rahatlıkla girmesine ve kendisine potansiyel kullanım alanı sağlamasına izin vermektedir (Tanrıverdi 2006).

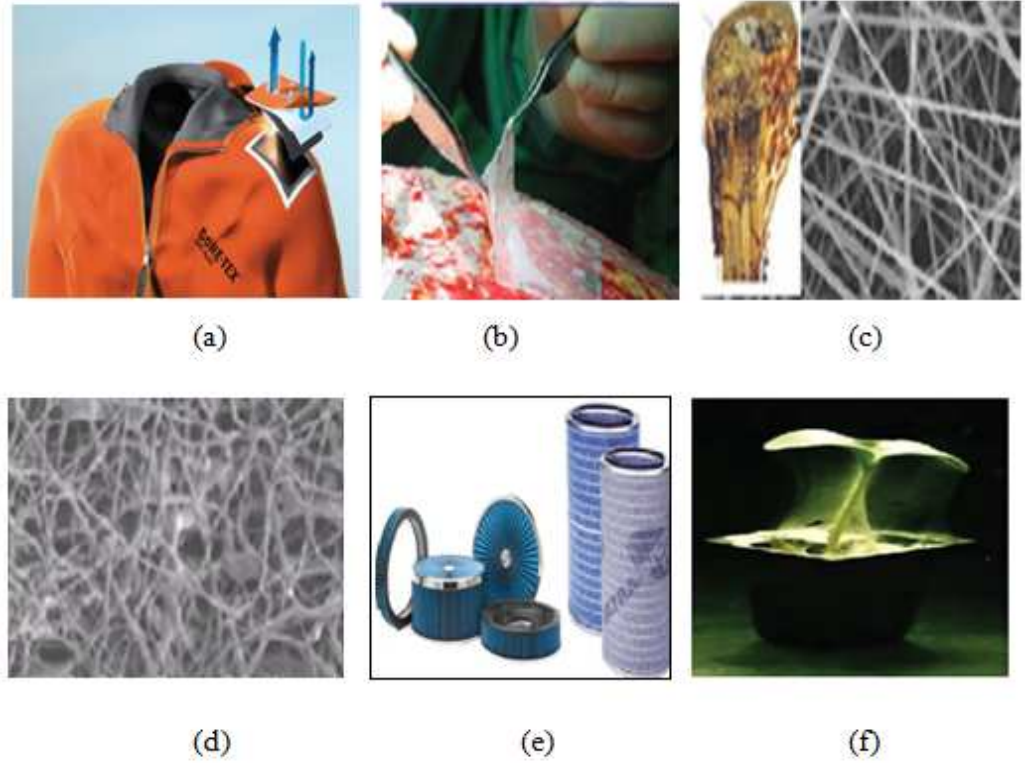
Yüksek yüzey alanı ve düşük ölçekteki gözenekli yapısı sayesinde *nano* liflerden oluşturulmuş dokusuz yüzeylerin filtrasyon için kullanılması birçok yenilik ve avantaj sağlamakta olup bu yüzeyler hava, su, kan gibi akışkanlardan, 1 mikrondan küçük parçacıkların filtrelenmesine olanak sağlamaktadır. Elektropsining yöntemiyle üretilmiş *nano* liflerden oluşan tübentler çok özel filtrasyon uygulamalarında da kullanılmaktadır. (Kozanoğlu 2006).

Biyomedikal alanda *nano* lifler, tıbbi protezlerde (yapay kan damarlarında, yapay organlar), tele tıp malzemelerinde, ilaç iletim sistemlerinde, yara örtücü malzemelerde, cilt bakım ürünlerinde (tıbbi yüz maskeleri) ve doku şablonlarında kullanılmaktadır. Tıbbi protez olarak elektrostatik çekim ile üretilen *nano* lifler, kan damarları, göğüs gibi yumuşak doku uygulamalarının pek çoğu için önerilmektedir. Yine biyolojik uyuma sahip *nano* lifler sert doku protezi üzerine ince gözenekli film şeklinde yerleştirilirler ve insan vücudu içine nakledilebilirler. Bu kaplama film insan dokusu ile protez aleti arasında bir ara faz olarak çalışır ve doku ile alet arasındaki katılık uyumunu sağlar (Kozanoğlu 2006).

İlaç dağılımında *nano* lifler ve *nano* liflerden oluşmuş tülbentler, ilaçları doğrudan iç dokulara besleyebilme kapasitesine sahiptirler. Polimer *nano* liflerle ilaç dağıtımının temeli hem ilaç hem de ihtiyaç duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile parçacıkların çözünme hızının artırılması prensibine dayanır (Kozanoğlu 2006).

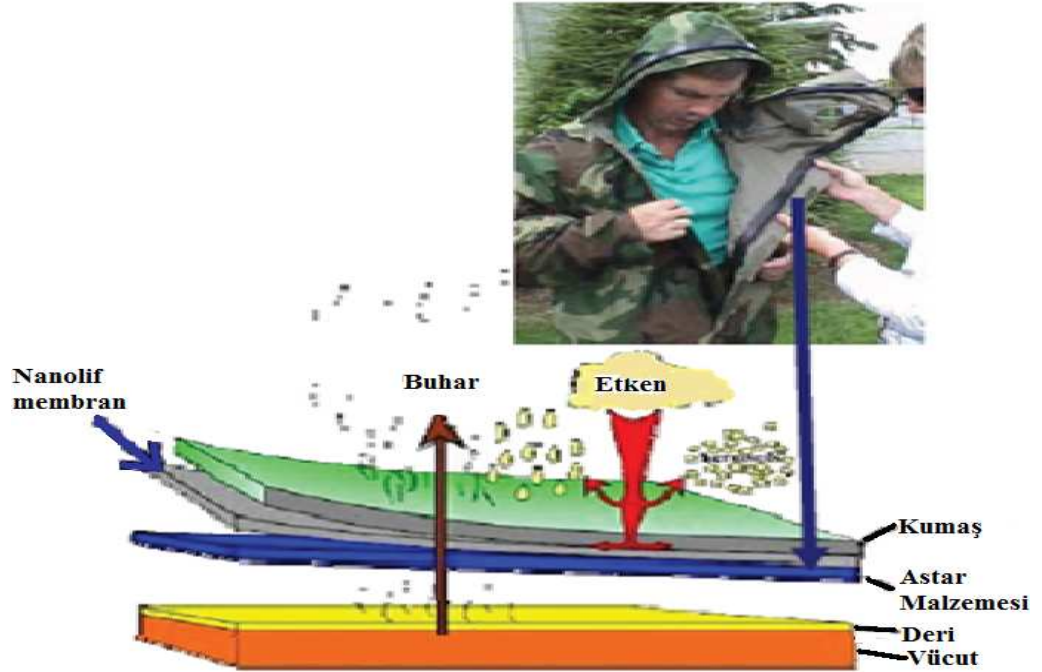
Nano lifler insanın derisindeki yara ve yanıkların tedavisinde kullanılabilir. İnsan yarası sürekli akıntılar üreten bir yapıya sahip olduğundan, bu tarz liflerin gözenekli yapıya sahip olmaları büyük avantaj sağlar. Böyle bir yüzey yaranın kurumasını önlerken, yaranın akan sıvısını dışarı alınmasını ve tabaka altında birikmemesini de sağlar. Bunlara ilaveten, mükemmel oksijen ve hava iletimi, enfeksiyon yapıcı bakterileri engellemesi gibi önemli özelliklere sahiptir (Kozanoğlu 2006).

Uygulamada kullanılan bazı *nano* lif ürünleri Şekil 1.1 ve Şekil 1.2’de verilmektedir.



Şekil 1.1. Uygulamada Kullanılan Bazı Nanolif Ürünler

Şekil 1.1’de tekstil uygulamalarında *nano* lif (a), biyomedikal uygulamalar (PU *nano* lif örtücü) (b), tıbbi protez uygulamaları (kemik yenileme nakli) (c), ilaç dağılımı (*nano* lif membrana aşılantı antibiyotik) (d), filtrasyon uygulamaları (hava, yağ, yakıt filtreleri) (e) ve zirai uygulamalar (f) gösterilmiştir (Kozanoğlu 2006).



Şekil 1.2. Kimyasal, Biyolojiksel Savaş Etkilerine Karşın Koruyucu Giysiler

Elektrospinning prosesinde iki büyük unsur vardır. Bunlardan ilki yüksek voltaj DC güç sağlayıcı, ikincisi ise küçük çaplı bir borusal tüp ve bir metal toplama sistemidir. Yüksek voltaj güç sağlayıcı, bir yüksek voltaj elektrik alan üretir. Voltaj kritik bir seviyeye ulaşınca, kapiler ucunda askıda duran damlacık yüzeyinde oluşan yük yüzey gerilimini yenerek bir jet oluşumuna neden olur. Elektriksel olarak yüklü jet, yarılarak ya da esneme hareketleriyle incelererek toplama yüzeyinde dağınık olarak toplanır (Tanrıverdi 2006).

Polimer *nano* liflerin sayısı polimer çözeltilerden direk olarak elektrospinlenir veya erir (Ding *et al.* 2003; Kim *et al.* 2003). Son çalışmalar, bir yüksek sıcaklık piroliziyle ortaya çıkan sol jel yöntemi kullanılarak seramik *nano* liflerin de üretilebileceği görülmüştür (Shao *et al.* 2003). Gelecekte seramik *nano* lifler; filtreleme ve ayırma uygulamaları için membranlar, enerji dönüşüm ve depolamak için elektrot materyaller ve *nano* kompozitlerde destek malzemesi olarak kullanılabilecek bir malzemedir (Kozanoğlu 2006).

Bu çalışmada sol jel metodu ve elektrospinning tekniği kullanarak alüminyum destekli nikel borosilikat kompozit *nano* lifleri hazırlandı ve SEM (Scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffractometry), FT-IR (Fourier transform-infrared spectroscopy), DTA/TG (Thermogravimetric/differential thermal analysis), BET (Surface area analyses) ve NMR Spektroskopisi (Nuclear magnetic resonance) teknikleri kullanarak kompozit tanımlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde literatürde yayınlanmış seramik *nano* lif materyallerin çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan sol jel metodu elektrospinning yöntemiyle seramik *nano* liflerin üretimi açıklanmıştır.

2.1. Sol Jel Yöntemi

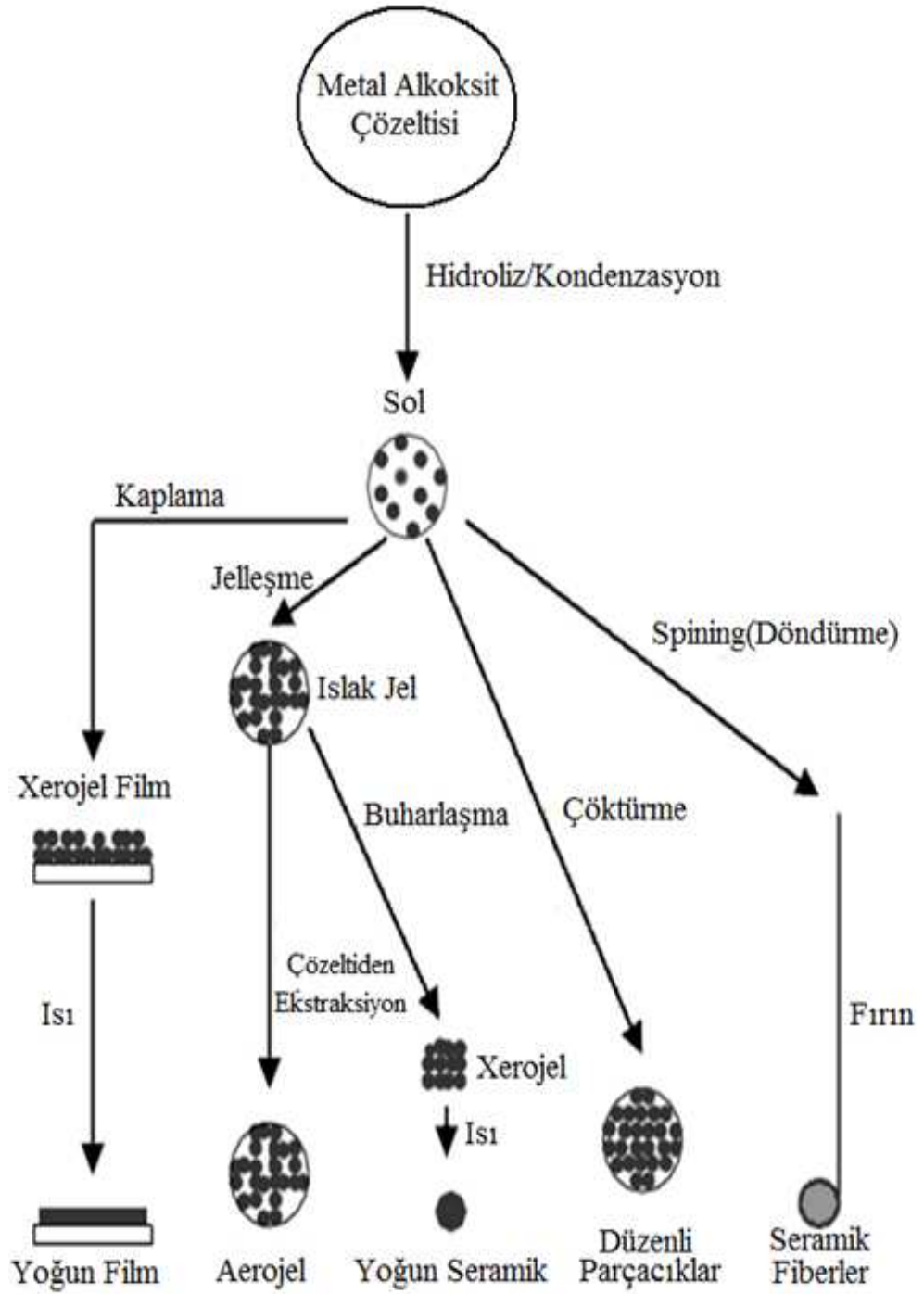
Kompozit malzeme üretirken çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden en çok tercih edileni, saflık, kimyasal yapıda ve tane boyut dağılımı gibi özellikler sağlayan sol jel yöntemidir (Eserci 2007).

Sol jel prosesi 1800’lu yılların ortalarına doğru keşfedilmiş bir yöntemdir. Ancak 1970’li yıllarda *monolitik* organik jeller düşük sıcaklıklarda elde edilmeye başlandığında bu prosese ilgi artmaya başlamıştır. Yeni tanımlama teknikleri kullanılarak sol jel teknolojisindeki bilimsel çalışmalar oldukça ilerlemeye başlamıştır. Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları, özellikle son 30-40 yıldan beri, birçok olumlu özelliklerinden dolayı sol jel prosesi üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar (Akdemir 2008).

Sol; bir sıvı içerisinde katı parçacıkların kolloidal süspansiyonudur. Eğer bir molekül çözelti içerisinde *makroskobik* boyuta ulaşırsa buna jel denir. Ortam gaz olduğunda sol’e “Aerosol” adı verilir (Sorar 2008).

Sol jel (sol-gel: solution-gelation) yönteminin temel kademeleri; homojen bir çözelti oluşturmak için başlangıç malzemelerinin hidrolizini, jel ağı oluşturmak için çözeltinin yoğunlaşmasını ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılmasını içermektedir (Sam *et al.* 2009).

Sol jel yöntemiyle, seramik veya cam materyaller Şekil 2.1’de gösterildiği gibi toz, kaplama, ince filmler, lifler, membranlar veya tek parça sütunlar gibi pek çok şekilde yapılabilir (Tanrıverdi 2006).



Şekil 2.1. Sol Jel Teknolojisi ve Ürünleri (Tanrıverdi 2006).

Polimerik jelleşmenin meydana geldiği sol jel yöntemlerinde başlangıç malzemesi olarak genellikle metal alkoksitler ($M(OR)_n$) kullanılır. Burada M bir metal; R metil (CH_3), etil (C_2H_5), propil (C_3H_7), veya bütül (C_4H_9) gibi alkil gruptur ve n metal atomunun değerliliğidir. Alkoksitlerin kullanılmasının nedenleri; değişik tür çözücülerde ve özellikle alkollerde çözünebilmeleri, sistemden kolayca ayrılabilen uçucu bileşikler olması, meydana gelen tepkimelerin (kondezyasyon, hidroliz) kontrol edilebilir olması, hidroliz ve ısıtma ile oksitlenebilir olmasından dolayıdır. (Eserci 2007).

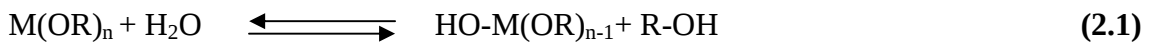
Sol jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Polimerik oksit jeller tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerdir. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerilerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makro moleküller elde edebilen bir yöntemdir (Akdemir 2008).

2.1.1. Sol'den Jel'e geçiş aşamaları

Sol den jele geçiş, alkoksit hidrolizi ve kondensleşme olarak iki reaksiyon adımından oluşur.

1. Alkoksit hidrolizi

Metal alkoksitlerin ($M(OR)_n$) hidrolizi, alkoksitlerin su ile kuvvetli karıştırılmasıyla gerçekleşir. Kararlı bir kolloid yapı elde edilmesi için su miktarı alkoksit miktarına göre daha fazla olmalıdır (Eserci 2007). Hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir;



Negatif iyonlu OH grubu, merkezdeki pozitif iyonlu metal iyonuna eklenir. Pozitif yüklü proton, alkoksil grubuna transfer olur. Daha sonra ROH açığa çıkar. Tepkime çift yönlü gerçekleşen bir tepkime olup, bir tarafta su molekülleri açığa çıkarken ve jelleşme gerçekleşirken, diğer tarafta da kondenzasyon gerçekleşir. Kondenzasyon, ROH ve

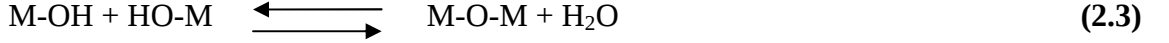
H₂O'nun hidrolize olmuş alkoksil grubu ile polimerizasyon reaksiyonudur (Eserci 2007).

2. Kondensleşme (Yoğunlaşma)

Alkol kondensleşmesi (Alkoksolasyon): Hidrolizden gelen MOH türleri, bir *oxo* (-O-) köprüsüyle oluşan bir alkoksit ile reaksiyona girer. Burada M; Metal (Al,Zr,Si..) R; Alkil grubu (CH₃, C₂H₅...)’dur.



Su kondensleşmesi (Oksolasyon): İki MOH bir *oxo* köprüsü oluşturmak için reaksiyona girer.



Hidroliz reaksiyonu; su miktarı, katalizör tipi, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklıktan etkilenir.

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile birlikte eş zamanlı olarak polimerize oksit yapı (metal-oksijen (M-O-M) bağları) oluşur. Çözeltideki polimerler yoğunlaşma reaksiyonu ile büyürler. Bir süre sonra tek ve büyük bir polimer kütlesi bütün çözeltiyi kaplar. Bu nokta solden jele geçiş noktasıdır (Piere *et al.* 1997).

Hidroliz ve yoğunlaşma hızının kontrolü ile iyi bir jel elde edilir. Ayrıca su/alkoksit oranı da büyük önem taşımaktadır. Çözücünün seçimi de reaksiyonunun tam olarak gerçekleşmesi açısından önemlidir. pH değerleri ve ortamın sıcaklığı da jelleşme noktasının tespitinde önemli bir rol oynar (Helvacı 2007).

2.1.2. Sol'e etki eden parametreler

1. Su etkisi:

Su/metal alkoksit oranı, hidroliz tepkimesi kinetiğinde ve oluşan malzemenin yapısında önemli rol oynar. Az miktarda su kullanıldığında düz, çok miktarda kullanıldığında ise küresel parçacıklar oluşur (Tanrıverdi 2006).

2. Çözücü etkisi:

Su ve alkoksitler doğaları gereği birbiriyle karışmamaktadır. Bu yüzden çözücü olarak alkol kullanılır. Alkol, su ile alkoksitin düzgün bir şekilde karışmasına ve hidroliz tepkimesinin gerçekleşmesine yardımcı olur (Tanrıverdi 2006).

3. Katalizör etkisi:

Katalizör alkoksitlerin hidrolizini hızlandırır. Katalizör, hidroliz ve kondenzasyon kinetiğinin kontrolünü ve bu yüzden jel morfolojisinin kontrolünü sağladığını gösterir. Asit katalizöründe hidroliz hızı hızlanır ve kondenzasyon hızı yavaşlar. Asit katalistli hidroliz tepkimelerinde oluşan yapı küresel parçacıklarla oluşan yapıdan daha çok düz (lineer) halkalar şeklindedir. Bu yüzden ilk aşamada hidroliz olmamış alkil grupları hala kolloidal partikül veya dallanmış zincirle oluşturacak şekilde ortaya çıkar (Pierre 1997).

4. Alkoksit etkisi:

Alkoksitteki metal atomunun elektrofilik özelliği hidroliz ve kondensleşme tepkimelerini etkiler. Örneğin, silisyumlu alkoksit (Si(OR)_4) diğer bütün alkoksitlere göre daha yavaş hidroliz ve kondensleşmeye uğrar. Bu farklılık silisyumun kısmi artı yük değerinin diğer metallerin kısmi artı yük değerine göre daha küçük olmasıyla açıklanır. Bundan dolayı, suyun nükleofilinin (oksijenin) alkoksitteki elektrofile (silisyuma) saldırısı

daha yavaş olarak gözlemlenir ve silisyum alkoksit daha zor tepkimeye girer (Tanrıverdi 2006).

Alkoksitlerin bu tepkimeleri etkileyen bir diğer özelliği, koordinasyon numarasını artırabilme yeteneğidir. Bunu artırabilen metal alkoksitler hidroliz olma hızını da artırır. Örneğin *tetra*-koordinasyonlu alkoksit $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, tamamen hidroliz olduğunda *hepta*-koordinasyonlu ZrO_2 yapısını oluşturur. Buna karşılık *tetra*-koordinasyonlu alkoksit $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, hidroliz olduğunda *tetra*-koordinasyonlu SiO_2 yapısını oluşturur. Yani bu iki alkoksitin oksitlenme sayısı dört olmasına karşın, silisyum hidroliz sırasında tamamen doygun hale gelirken, zirkonyum hidroliz reaktivitesini korur hale gelir. Bundan dolayı silisyum alkoksitleri güçlü elektrophil (H^+) ya da güçlü nükleofil (OH^-) ile katalizlenmelidir ki tepkime hızı artabilsin (Tanrıverdi 2006).

Ayrıca, alkoksit içindeki alkoksi grubunun boyutu da tepkime hızını etkileyen etkenlerdendir. Büyük alkoksi grupları, daha çok yapısal engelleme yol açar ve böylelikle daha yavaş tepkimeye girerler. Örneğin $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 'e göre daha yavaş tepkimeye girer. Yan grupların büyüklüklerinin kimyasal tepkime hızına olumsuz etkileri moleküllerin reaktif bölgelerinin çarpışma olasılığını azaltması nedeniyledir (Tanrıverdi 2006).

2.1.3. Sol Jel yönteminin avantajları

- Kaplanan filmin *mikro* yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır.
- Saf ve homojen filmler düşük ısılarda hazırlanabilir.
- Gerekli alet ve makine çok basittir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.
- Enerji tasarrufu sağlar.

- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz.
- Sinterleme sıcaklığı kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.

2.1.4. Sol Jel yönteminin dezavantajları

- Malzeme maliyeti fazladır.
- Kaplama işlemi uzun sürmektedir.
- Filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Kaplama sonucunda küçük gözenekler kalmaktadır.
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilmektedir.
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.

2.2. Elektrospinning Yöntemi

2.2.1. Elektrospinning Yönteminin Tarihsel Gelişimi

Elektrospinning yöntemi yeni bir teknoloji değildir. Bu yöntem 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışırken elektro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektrospray ve elektrospinning işleminin tarihinin başladığı noktadır (Kataphinan 2005).

19. yy sonlarında İngiliz fizikçi Lord Rayleigh elektrospinningin temelini ortaya çıkardı (Tanrıverdi 2006). Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvveti olduğunu bulmuştur. Elekt-

rik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlamıştır. Aynı zamanda damlanın iğne ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü de hesaplamıştır (Daştan 2009). Bu olay için kritik nokta denklemini ise;

$$Q = 8\pi\sqrt{\varepsilon_o\gamma R^3} \quad (2.4)$$

olarak vermiştir.

Burada; Q: damlacık yükü, R: damlacık çapı, γ : damlanın yüzey gerilimi, ε_o : serbest alanın dielektrik geçirgenliğidir.

1914 yılında Zeleny, yüklü bir taneciğin yüzey davranışını çalışmış ve damla ucundaki elektrik yükü yoğunluğunu basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca, Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiş ve 1915 yılında da damladan jete geçiş durumunu incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir (Daştan 2009).

Elektrospining yöntemiyle lif üretimi hakkındaki ilk patent 1934 yılında Anton Formhals (US Patent, 1-975-504) tarafından alınmıştır. Formhals'ın icadı sıvılar üzerindeki alan kullanımı ile suni ve sentetik filament üretiminin bir tasarımıydı. Formhals patentinde gereken potansiyel farkın çözeltinin özelliklerine bağlı olduğunu, bu özelliklerin ise polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi gibi parametreler olduğunu ifade etmiştir (Kozanoğlu 2006).

1941'de Childs, elektrik alan ile ince lif üretim tekniği, elektrostatik üretim olarak adlandırılmıştır (Kozanoğlu 2006).

Wilson ve ekibi elektrik alan içerisindeki sabun baloncuklarının patlama hareketlerini incelemişlerdir. Bu deneyde, sabun baloncuğu bir plaka üzerine konulmuş ve diğer bir plaka, ilk plakanın biraz uzağına ve üstüne gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Üstteki plakaya gerilim uygulanmış ve oluşan elektrik alanın artırılmasıyla baloncuğun uzayarak şekil değiştirmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu hareketi gösteren baloncuk için denge denklemleri hesaplanmıştır (Kozanoğlu 2006).

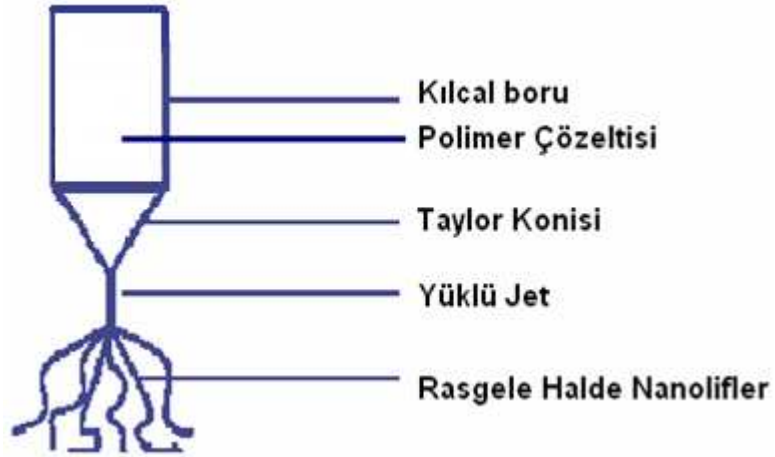
Macky, çapları 0,085–0,26 cm arasında değişen su damlalarının elektrik alan içerisindeki davranışlarını incelemiştir. Elektrik alan artırıldığında su damlası uzamaya başladığını ve kararsızlığın oluştuğunu, bir sınır değerden sonra da filamentler damladan kopmaya başladığını bulmuştur (Kozanoğlu 2006).

Vonnegut ve Neubauer 1952 yılında çapları yaklaşık 0,1 mm olan elektrikle yüklü damlalar elde etmeyi başarmışlardır (Huang *et al.* 2003).

1955’de Drozin deneylerinde birçok sıvı kullanmış ve bu sıvılara yüksek gerilim uygulamıştır. Uygulanan gerilim düşük tutulduğunda damlalar oluşurken gerilimin artırılması üzerine damlalar uzamış ve nihayetinde de kararlı bir jet halini almıştır (Huang *et al.* 2003).

1960’lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda, elektriklelenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır (Hohman *et al.* 2001). Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir. Elektrik alan etkisi altında sıvı yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet oluşur. Eşik değerini geçtikten sonra elektrostatik kuvvetle, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar. Taylor, elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu ve bu koninin yarım açısını $49,3^\circ$ olarak tahmin etmiştir (Kozanoğlu 2006).

Taylor tarafından geliştirilen teoride, bir elektrik alan içindeki viskoz damladan ince liflerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı gerçekleştiğini açıklanmıştır. Yüksek voltajlarda küresel bir damla oluşur ve kritik noktada viskoz damlanın yarı küresel hali Şekil 2.2’de gösterildiği gibi bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini alır (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.2. Taylor Konisi Oluşumu ve Liflerin Dağılımı

Bu koni genellikle “Taylor konisi” olarak bilinir ve hem lif hem de damlacık şekillendirme proseslerinde jet şekillendirmek için önemli bir role sahiptir.

Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_c) değerinin denklemi, Taylor tarafından 1969’da verilmiştir (Kozanoğlu 2006).

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117 \pi \gamma R) \quad (2.5)$$

Burada; V_c : kritik voltaj, H : elektrodlar arası mesafe (cm), L : kılcalın uzunluğu, R_k : kılcalın yarıçapı(cm) ve γ :sıvının yüzey gerilimi (dyne/cm)’dir.

Hendricks ve Schneider iletken bir damlacık için yüzey gerilimi ve elektrik kuvvetin etkisindeki denge durumunu hesaplamıştır. Kritik voltaj değeri için bir formül geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Taylor'un hesapları ile örtüşmektedir (Kozanoğlu 2006).

$$V = 300\sqrt{20\pi\gamma R} \quad (2.6)$$

1964'te Doyle'un gözlemlerine göre; elektrik kuvveti belirli bir sınır değere ulaştığı anda solvent molekülleri elektrikle yüklü damlacıktan buharlaşarak uzaklaşır ve damlacık üzerindeki yüzey yük yoğunluğu arttığı için damlacık parçalara ayrılmaya başlar. Bu ayrışma yüklü damlacığın çok sayıda küçük damlacıklara bölünmesi şeklinde olur (Kozanoğlu 2006).

1968'de Erin ve arkadaşları, çapları 90 ile 150 µm arasında değişen düzgün yapıdaki yüklü sodyum nitrat parçacıkları elde ettiler (Kozanoğlu 2006).

1971'de Baumgarten elektrospinning yöntemiyle akrilik polimerinden 0,05-1,1 µm çaplarında lifler üreten bir cihaz geliştirmiştir (Huang *et al.* 2003).

1970'lerin sonuna doğru Baumgarten, elektrospinning işleminde jet çapının belli bir elektrik alan gücünde minimuma ulaştığını ve elektrik alan gücünün artmasıyla jet çapının da arttığını göstermiştir. Bunun sebebi olarak ise kılcal boru ucundaki polimer besleme oranının elektrik alan gücünün artmasıyla arttığı olarak ifade etmiştir (Kozanoğlu 2006).

1977'de Martin ve ekibi elektrospinning yoluyla organik polimerlerin lif ağını elde etmişlerdir (Kozanoğlu 2006).

1978'de Simm ve ekibi elektrospinning ile elde ettikleri lifleri hava filtresinde kullanmışlardır (Kozanoğlu 2006).

1981’de Larrondo ve Manley, poletilen ve polipropilen gibi çabuk kristalleşebilen termoplastik polimerlerin elektrik alan kuvvetleri altında çekimi ile bu polimerlerin sürekli lif üretimi üzerine çalışmışlardır. Elektriksel voltaj uygulandığında ve eriyiğin sıcaklığının arttırılmasıyla lif çapının azaldığını saptamışlardır (Tanrıverdi 2006).

1986’da Hayati, dengeli jet şekillendirmenin mekanizması hakkında çalışmalar yapmıştır. Su gibi iletken sıvıların voltajın arttırılmasıyla farklı yönlerde hareket eden dengesiz jetleri üretmeye neden olduğu sonucuna varmıştır.

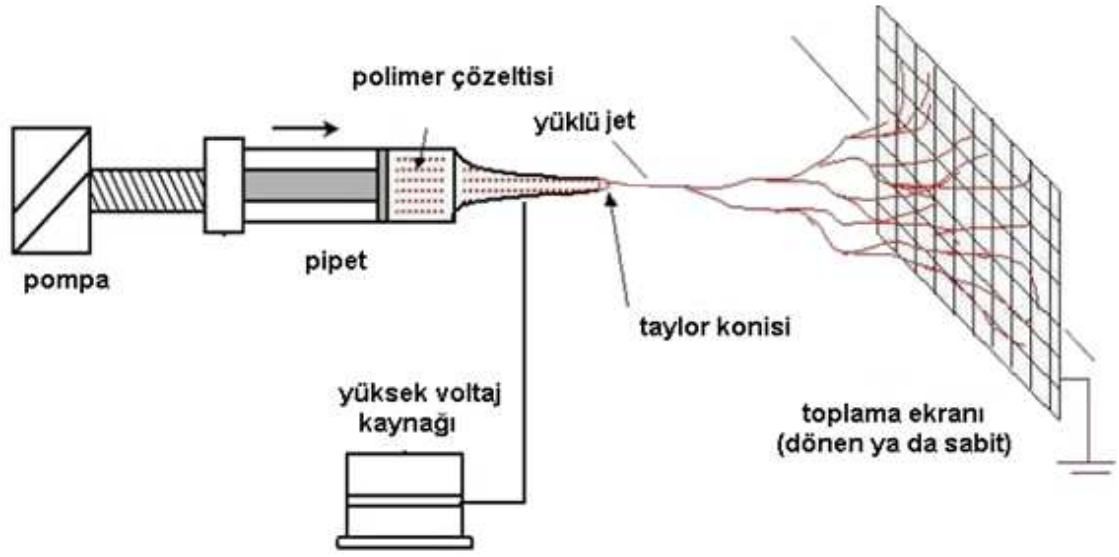
1995’de Reneker ve grubu, 0,05 ile 5 µm arasında uzayan çaplarıyla polietilen oksit çözelti liflerinin üretiminde, elektrospining proses parametrelerini incelemiş ve çözeltinin yüksek viskozitesinde düzgün liflerin elde edildiğini gözlemlemiştir.

Reneker ve grubunun elektrospinning işlemi üzerine çalışmaya başlamasıyla birçok araştırmacı da bu konu üzerinde çalışmaya başlamıştır. Bu tarihten sonra yayınlanan makaleler ve tezler giderek artmıştır.

Sonra bu teknik; optik, elektronik, doku mühendisliği, tıp ve diğer endüstriyel ve fonksiyonel ürünleri içeren uygulama alanlarına benzer olduğundan dolayı çekici olmuştur.

2.2.2. Elektrospinning yönteminin şematik kurulumu

Polimer esaslı *nanolif*lerin üretimi için en uygun yöntem elektrospinning yöntemidir. Elektrospinning; akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği konularını barındıran çok yönlü bir yöntemdir. Elektrospinning yöntemi için gerekli deney düzeneği Şekil 2.3’te gösterilmiştir.

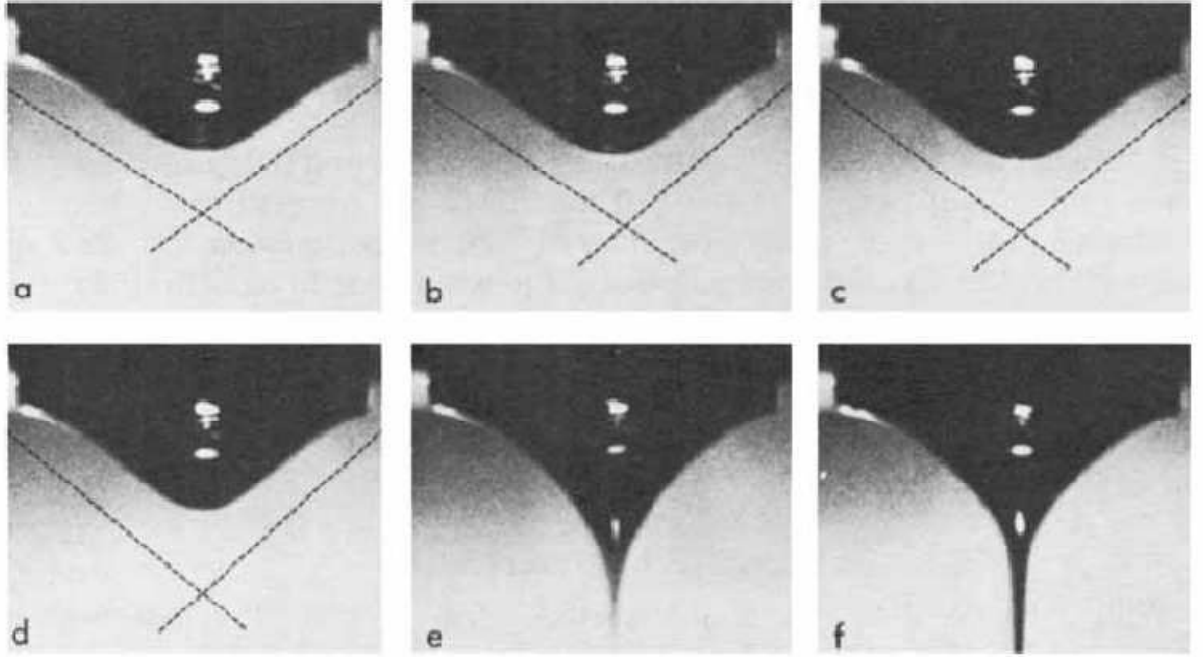


Şekil 2.3. Basit Bir Elektrosinning Düzenegi

Elektrosinning düzenegi temel olarak önemli üç ana parçadan oluşur.

1. Yüksek voltaj güç kaynağı
2. Besleme ünitesi (şırınga, metal iğne v.b.)
3. Toplayıcı (iletken plaka, döner silindir v.b.)

Şırınga içinde elektrosinning çözeltisi vardır ve kapiler iğne ucundaki bu çözelti güç kaynağından gelen pozitif elektrot görevi yapan bakır elektrot ile temas etmektedir. Karşı elektrot görevi yapan bir metal toplayıcı (kollektör) kapiler iğne ucuna karşılıklı olarak yerleştirilir. Kapiler iğne ucu ile toplayıcı arasında bir yüksek voltaj uygulandığında potansiyel fark kritik değere ulaştığı anda elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir ve iğne ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplayıcıya doğru hareket etmeye başlar. Kritik değerden önce elektriksel güç sıvının yüzey gerilimini kısmen yener, damla yüzeyi Şekil 2.4'te gösterildiği gibi bir Taylor konisi şeklinde kapiler uca asılı durur. Jet bu koninin ucundan ortaya çıkar ve sonra prosesin eğilmesi veya yayılmasıyla ince lifler içine uzanır. Son olarak, toplayıcı ve uç arasındaki mesafede çözücü uzaklaşır ve katılan liflerin çapları büyük oranda uzar.



Şekil 2.4. Damlacığın Taylor Konisine Dönüşümü ve Jet Oluşumu

Şekil 2.4’te polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b, c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı (e, f) verilmiştir (Kozanoğlu 2006).

Çözelti özellikleri (konsantrasyon, viskozite, yüzey gerilimi, pH, çözelti iletkenliği gibi pek çok parametre) ve proses değişkenleri (elektriksel güç, toplayıcı ve kılcal uç arasındaki mesafe, kılcal ucun çapı, akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, toplayıcının cinsi, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe) lifin boyutunu ve şeklini etkiler.

Taylor’ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı $49,3^\circ$ ’dir. Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte Şekil 2.4 (e)’te görüldüğü gibi koni ucundan bir jet fışkırır. Jet toplayıcı levha ile iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir (Daştan 2009).

Bu kararsızlığın oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı, jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir (Daştan 2009).

2.2.3. Elektrospinning yöntemine etki eden parametreler

Elektrospinning yönteminde son ürün morfolojisi ve yapısı; çözelti parametrelerinden, işlem parametrelerinden ve çevre parametrelerinden etkilenmektedir. Elektrospinning yöntemiyle çözülden veya eriyikten nanolif dönüşümüne birçok değişken etki etmektedir. Elektrospinning yönteminde lif üretimine etki eden parametreler;

1. Çözelti özellikleri

Elektrospinning sırasında kullanılacak çözeltinin özellikleri elde edilecek lif yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu özellikler moleküler ağırlık, viskozite, yüzey gerilimi, pH, çözelti iletkenliği ve çözeltinin *dielektrik* sabitidir (Süslü 2009).

a. Moleküler ağırlık ve viskozite

Çözelti hazırlama aşamasında yoğunlaştırıcı olarak kullanılan polimerlerin moleküler ağırlığı çözelti viskozitesini etkilemektedir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler kullanılarak hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri de yüksek olmaktadır. Bu nedenle elektrospinning sırasında lif üretimini sağlayacak şekilde uygun moleküler ağırlıkta polimerler kullanılmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesini arttırmak için polimer konsantrasyonu da değiştirilebilir (Süslü 2009).

Üretim sırasında kullanılan çözeltinin viskozitesinin yüksek değerde olması iğne ucunun tıkanmasına, düşük değerde olması da çözeltinin yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlamasına ve üretimin engellenmesine neden olur. Bunun için çözelti viskozitesi çok iyi ayarlanmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesinin lif üzerinde boncuksu yapı oluşturma etkisi vardır. Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen liflerin üzerinde boncuk meydana gelmektedir. Çözelti viskozitesi artırıldığında boncuklar yok olmaktadır. Çözelti viskozitesinin etkilediği diğer bir özellik ise lif çapıdır. Yüksek viskoziteli çözeltilerden daha kalın lifler elde edilmektedir (Deitzel *et al.* 2001).

b. Yüzey gerilim kuvveti

Elektrospinning sırasında lif üretiminin gerçekleşebilmesi için elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilim kuvvetini yenmesi gerekir. Ayrıca yüzey gerilim kuvveti üretim sırasında boncuk oluşumuna da neden olur (Süslü 2009).

c. pH

Elektrospinning işleminde çözeltinin pH değeri parametreler içerisinde yer almaktadır. Elektrospinning ile üretilen PVA *nano* liflerin artan pH değerlerinde yani bazik durumda daha düz ve ince olduğu fakat çözeltinin sürekliliğini kaybettiği ve liflerde boncuklu yapıların meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bunun nedeni ise asidik durumlarda PVA'nın proton fazlalığından kaynaklandığıdır (Son *et al.* 2005). Bu nedenle pH değerinin asidik durumda tutulmasıyla boncuklu yapılar daha az gözlemlenmektedir.

d. Çözelti iletkenliği

Çözeltinin iletkenliği iyon ilavesi ile artırılabilir. Çözelti içerisinde iyonların bulunması çözeltinin iletkenliğini artırır ve elektrospinning işlemi ile lif üretimi için gerekli kritik voltajın düşmesini sağlar ve toplayıcı üzerinde daha geniş bir alanda lif oluşumuna olanak sağlar (Süslü 2009).

e. Çözücünün dielektrik sabiti

Elektrospinning işlemine çözücünün *dielektrik* sabitinin de büyük bir etkisi vardır. Çözeltilerin *dielektrik* sabiti yüksek olması, boncuklu yapının oluşumunu engellediği gibi daha düşük çapta lif üretimine neden olur (Süslü 2009).

2. İşlem parametreleri

Elektrospinning işlemindeki diğer bir önemli faktörde işlem parametreleridir. Bu parametreler işlem sırasında uygulanan elektrik potansiyeli, çözeltinin akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, toplayıcının cinsi, kullanılan iğnenin çapı ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafedir (Süslü 2009).

a. Uygulanan voltaj

Elektrospinning işleminin en temel parametresi çözeltiye uygulanan yüksek voltajdır. Yüksek voltaj çözeltiye elektrik alandan etkilenebilmesi için gerekli olan yükü ve iğne ucu ile toplayıcı arasında elektrik alanının oluşmasını sağlar. Jet üzerindeki yüklerden kaynaklanan itici kuvvetlerin etkisi ile çözelti gerilir. Eğer gerilim arttırılırsa çözelti üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve daha hızlı jet oluşumu meydana gelir. Fakat bu durum Taylor konisinin kararsız olmasına neden olur (Süslü 2009).

Elektrospinning işlemi sırasında yüksek gerilim uygulandığında çözelti üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet de artar. Böylelikle jet üzerinde meydana gelen gerilim yani uzama artar ve daha ince lifler elde edilir.

Yüksek voltajın boncuklu yapı oluşumuna yoğun bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, boncuk şekli de voltaj artışı ile küresel hale geçer. Yüksek voltaja bağlı olarak artan jet geriliminin daha az boncuk oluşumuna neden olduğu bazı çalışmalarda gözlemlen-

miştir. Bazı çalışmalarda gözlemlenen voltaj artışı ile boncuk yoğunluğunun artışı durumlar jetin kararsızlığının artması ile açıklanmaktadır (Süslü 2009).

Yüksek gerilim, liflerin fiziksel görünüşünün yanı sıra liflerin kristal yapısına da etki etmektedir. Uygulanan elektrik alan polimer moleküllerinin daha düzenli bir şekilde dizilmelerine neden olur ve liflerin kristal yapısını etkiler. Fakat polimer moleküllerinin belirli bir şekilde dizilebilmeleri için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Bu süre polimer damlasının iğne ucundan çıkıp toplayıcı üzerine ulaşmaya kadar geçen zamandır. Eğer gerilim arttırılırsa bu süre kısılacığı için kristalleşme için gerekli süre olmayabilir. Bu nedenle voltaj ne çok yüksek ne de az olmalıdır, belirli bir kritik değerde ayarlanmalıdır (Deitzel *et al.* 2001; Süslü 2009).

b. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elektrospinning için gerekli çözelti miktarını belirler. Elektrospinning için uygun çözelti akış hızının kritik değeri Taylor konisinin kararlı olduğu değerdir. Akış hızı bu kritik değeri geçtiğinde lif çapı ve boncuk oluşumu da artar. Megelski ve ekibi PS fiberlerin çaplarına, akış hızı artışının etkisini incelemiştir. Artan akış hızı ile lif çapları 90 nm'den 150 nm'ye arttığını ve yapıda daha çok boncuk oluştuğunu belirlemiştir (Süslü 2009).

c. Çözelti sıcaklığı

Çözelti sıcaklığının yüksek olması çözeltinin elektrospinning işlemi sırasında buharlaşma hızını arttırırken viskozitesinin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklığa sahip çözeltilerden daha düzgün lifler elde edilir. Artan sıcaklık, polimer moleküllerinin hareketliliğinin artmasına sebep olur (Süslü 2009).

d. Toplayıcının cinsi

Elektrospinning işleminde iğne ucu ile toplayıcı arasında elektrik alan oluşturulması gerektiğinden toplayıcıların iletken olması gerekir. Bu nedenle toplayıcı olarak alüminyum folyo gibi iletken malzemeler kullanılır. İletken olmayan bir toplayıcı kullanılırsa toplayıcı üzerine daha az lif birikimi gerçekleşir (Süslü 2009).

e. İğne çapı

Elektrospinning işlemi sırasında kullanılan iğnenin iç çapı lif yapısını etkilemektedir. İğne iç çapının azalması üretilen liflerin çapı ve boncuk oluşumunu da azaltır (Süslü 2009).

f. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe

İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe liflerin havada kalma süresi ve elektrik alanının büyüklüğünü etkilemektedir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe arttıkça lifin havada kalma süresi artarken elektrik alanın şiddeti azalmaktadır. Liflerin havada kalma süresi lifin toplayıcıya ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması açısından önemlidir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe arttıkça çözücünün buharlaşması için daha uzun bir süre açığa çıkar. Mesafenin artması, jetin havada kalma süresinin ve uzamasının artmasına neden olur ve ortalama lif çapında azalma meydana gelir. Mesafenin çok fazla olması halinde ise lif oluşumu gözlemlenmeyebilir (Süslü 2009).

3. Çevre koşulları

Jeti çevreleyen atmosfer koşulları üretilen fiberin yapısı açısından önemli etkiye sahiptir. Bu koşullar nem, atmosfer cinsi ve basınçtır (Süslü 2009).

a. Nem

Çevre koşullarından nem, lif yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek nemli ortamlarda gerçekleştirilen üretimlerde su moleküllerinin lif üzerinde yoğunlaşması nedeni ile gözenekli lif yapısı meydana gelmektedir. Ortamın nemi aynı zamanda üretim sırasında çözücünün liften buharlaşma hızını da etkilemektedir. Nemsiz ortamlarda çözücünün buharlaşma hızı daha yüksek olmaktadır (Süslü 2009).

b. Atmosfer cinsi

Elektrospinning işleminin yapıldığı ortam koşulları lif üretiminin gerçekleşmesi açısından önemlidir. Gazların elektrik alan altındaki davranışları farklılık göstermektedir. Örneğin, helyum gazı elektrik alan altında parçalanmakta ve elektrospinning işleminin gerçekleşmesine engel olmaktadır (Süslü 2009).

c. Basınç

Düşük basınçlı ortamlarda gerçekleştirilen elektrospinning istenilen bir işlem değildir. Çünkü dikey olarak kurulan bir elektrospinning düzeneğinde, iğne ucundaki çözelti düşük basınçta işlem gerçekleşmeden toplayıcı üzerine düşer. Ayrıca düşük basınç, jet üzerindeki elektrik yüklerinin kolay boşalması nedeni ile elektrospinning işlemini olanaksız kılmaktadır (Süslü 2009).

2.3. Literatür

Dai *et al.* (2002), PVA çözeltisi ve borik asit ile kararlı hale gelen alüminyum kullanarak alümina borat hazırladı. Kalsinasyondan sonra ise alümina borat oksit lifler elde edildi. Karakteristik sonuçlar 1000-2000°C'de $Al_4B_2O_9$ ve $Al_{18}B_4O_{33}$ 'ün oluştuğunu ve 1400°C üzerinde alümina boratın kararsızlığından dolayı bozulduğunu gösterdi. 1400°C'de $\alpha-Al_2O_3$ 'ün kararlı kristal safhası görüldü. SEM sonuçları, liflerin

tanecik boyutunun 1000°C'de küçük olduğunu ve 1200°C'de taneciklerin birleşiminden dolayı arttığını gösterdi. Tanecikler gözden kayboldu ve 1400°C de liflerin yüzeyi bir homojen α -Al₂O₃ kristal safhasının oluşumundan dolayı pürüzsüz olur. Mikro yapıların karakteristikleri; sıvı fazın sinterlenmesinin, yanma etkileşiminden dolayı üründe oluştuğunu akla getirir.

Shao *et al.* (2003), TEOS ve PVA kullanan elektrospinning tekniği ve sol jel prosesiyle ilk silika *nano* lifleri hazırladı. İnce liflerin kalsinasyonu sonrası organik safhaya geçildi ve 200-300 nm çaplı amorf silika *nano* lifler sağlandı. Bu lifler SEM, FT-IR ve XRD ile tanımlandı. Sonuçlar amorf haldeki silika *nano* liflerin 550°C'de oluştuğunu gösterdi.

Viswanathamurthi *et al.* (2003), polivinilasetat(PVA_c) ve niobium etoksit kullanarak niobium oksit *nano* lifler; germanyum izopropoksit ve PVA_c kullanarak germanyum oksit *nano* lifler ve ısı etkileşimiyle devam eden tekrar PVA_c ve vanadyum oksit izopropoksit kullanarak vanadyum oksit *nanolifler* hazırladı. Liflerin hem kristalliklerinin hem de morfolojilerinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğunu gözlemledi.

Yang *et al.* (2005), ilk başta PVA ve seryum nitrat çözeltisini kullanarak ince PVA/seryum nitrat kompozit lifler üretti. Kalsinasyondan sonra 50-150 nm çapıyla CeO₂ *nano* lifleri elde etti.

Yu *et al.* (2005), sol jel ve elektrospinning yoluyla PVA/lityum klorid/manganez asetat kompozit liflerin çok ince liflerini hazırladı. 600°C'deki kalsinasyondan sonra 100-200 nm çaplı kıvrık lityum manganez oksit (LiMn₂O₄) *nano* lifler elde edildi.

Wang *et al.* (2004), zirkonyum propoksit, titanyum izopropoksit ve etilhegzaonat(II) örneğinden *mikro/nanoskopik* Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃ lifler sentezledi. Elektrospinlenmiş liflerin üretilmesinden sonra lif çapının *nanometre* boyutlarından yaklaşık 10 µm'ye kadar değiştiğini gözlemledi.

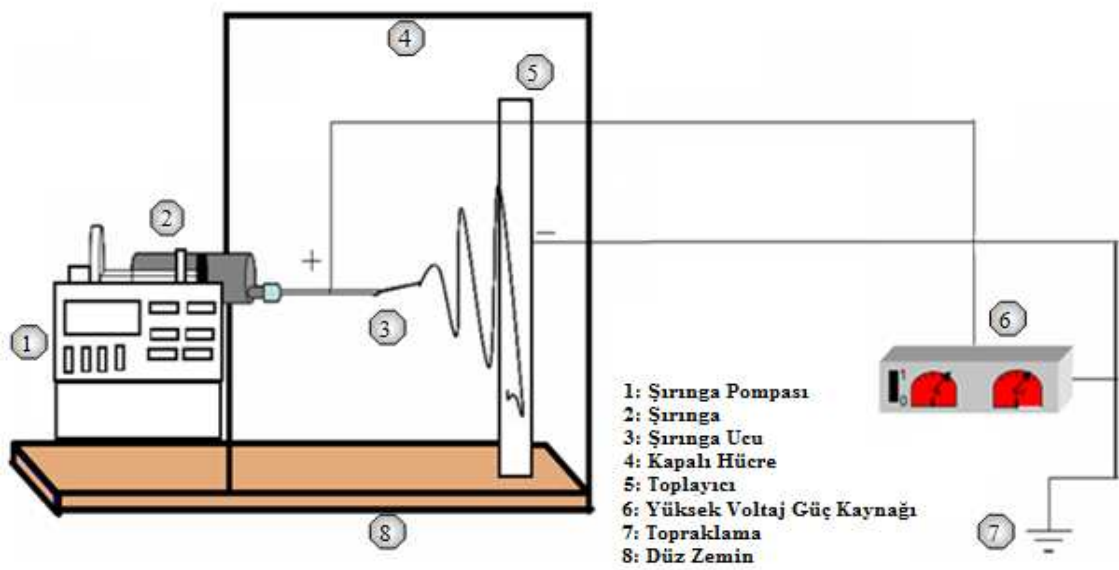
Choi *et al.* (2007), bir jelleşme aracı olmadan (veya bir bağlayıcı), tetraetil ortosilikat/titanyum(IV) izopropoksit solünün elektrospiningiyle titan-katkılı silika liflerin *nanolif*lerini hazırladı.

Çizelge 2.1. Elektrospinning Olan Seramikler

Seramik	Hammadde	Yöntem	Kaynak
TiO_2	1. Titanyum bütoksit 2. P-123 (EO20-PO70-EO20) 3. HCl	Sol Jel	Madhugiri <i>et al.</i> (2004)
MgTiO_3	1. Magnezyum etoksit 2. Titanyum izopropoksit 3. N_2 içinde 2-Metoksietanol 4. DMF içinde polivinil asetat	Sol Jel	Dharmaraj <i>et al.</i> (2004)
NiTiO_3	1. Nikel asetat 2. Etanol 3. HNO_3	Sol Jel	Dharmaraj <i>et al.</i> (2004)
SnO_2	1. $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sn}$ 2. PEO 3. CHCl_3	Sol Jel	Wang <i>et al.</i> (2004)
BaTiO_3	1. Baryum asetat 2. Titanyum izopropoksit 3. PVP 4. Etanol 5. Asetik asit	Sol Jel	Yuh <i>et al.</i> (2005)
Co_3O_4	1. Kobalt asetat 2. PVA	Sol Jel	Guan <i>et al.</i> (2003)
NiO/ZnO	1. Nikel asetat 2. Çinko asetat 3. PVA	Sol Jel	Shao <i>et al.</i> (2004)
ZrO_2	1. Zirkonyum oksiklorit 2. PVA	Sol Jel	Shao <i>et al.</i> (2004)
NiFe_2O_4	1. Demir (II) etilhekzano izopropoksit 2. Nikel etilhekzano izopropoksit 3. Asetik asit 4. PVP	Sol Jel	Li <i>et al.</i> (2003)
Fe_3O_4	1. Demir (II) klorid + Demir (III) klorid + aşı kopolimer 2. PEO veya PVA	Co-precipitation	Wang <i>et al.</i> (2004)
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$	1. Manganez asetat 2. PVA	Sol Jel	Shao <i>et al.</i> (2004)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1’de şematik olarak verilmiştir. Deney düzeneği genel olarak besleme ünitesi, şırınga, toplayıcı, yüksek voltaj güç kaynağı ve kapalı bir hücreden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Deney Düzeneği

Deneylerde alüminyum destekli nikel borosilikat *nano* lifleri sol jel metodu ve elektrospinning yöntemi kullanılarak hazırlandı. *Nano* lif üretimi üç aşamadan sonra gerçekleştirilmiştir. İlki sol jel yöntemi ile elektrospinning çözeltisini oluşturma aşamasıdır. İkinci aşama elektrospinning yöntemi ile *nano* lif oluşum aşamasıdır. Son aşama olarak ısıl işlemle saf *nano* lif üretim aşamasıdır.

Elektrospinning çözeltisini hazırlamak için kullanılmış hammaddeler şunlardır: %98’den daha fazla saflıkta tetraetil ortosilikat, %99’dan daha fazla saflıkta borik asit, %97 saflıkta nikel nitrat hegzahidrat, %97 saflıkta alüminyum izopropoksit, hidroklorik asit, %99,5 saflıkta mutlak etanol, ve mutlak izopropil alkol. Bu maddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hidroliz tepkimesi için de damıtılmış su kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Kullanılan Maddelerin Fiziksel Özellikleri

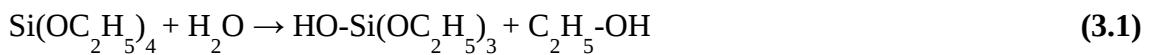
Kimyasal	Formülü	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk (g/ml)	Görünüşü
Tetraetil ortosilikat	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	208,33	0,94	Sıvı
Alüminyum izopropoksit	$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$	204,25	-	Toz
Nikel nitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	-	Toz
Borik asit	H_3BO_3	61,83	-	Toz
Hidroklorik asit	HCl	36,46	1,2	Sıvı
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,798	Sıvı
İzopropil alkol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,09	1,78	Sıvı
Polivinil alkol	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$		-	Toz

3.1. Elektrosinning Çözeltisinin Hazırlanması

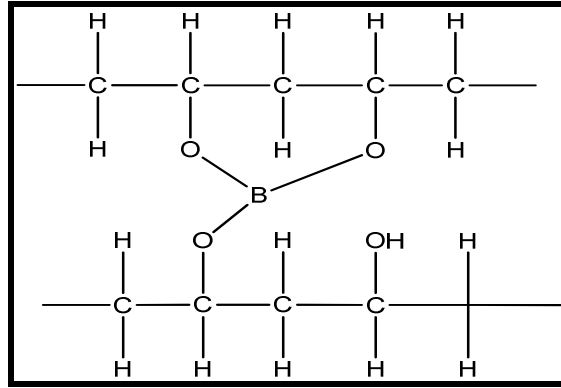
Elektrosinning için kullanılan çözelti alümina destekli nikel borosilikat/PVA çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarından yararlanarak, akoksit çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır.

Çözelti-A: Bir beher içinde tetraetil ortosilikat (TEOS) mutlak etanol (EtOH) ile karıştırılmış, ardından belli bir miktar $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ karışımı TEOS/EtOH karışımına yavaş yavaş eklenip karıştırmaya devam edilmiştir. Yaklaşık bir saat sonra, yani TEOS'un kısmi olarak hidroliz olmasıyla Çözelti- A hazırlanmıştır.

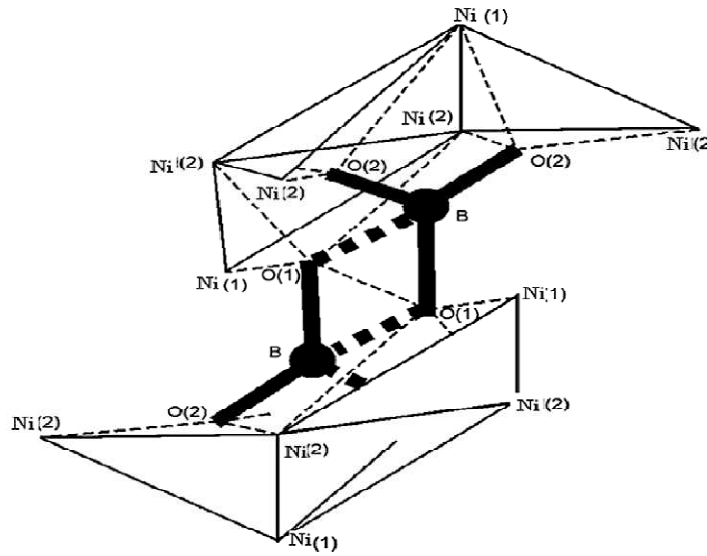


Çözelti-B: Bir beher içinde nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) etanol ve HCl ile karıştırılmış, ardından belirli miktarda PVA bu karışıma yavaş yavaş eklenip karıştırmaya devam edilmiştir. Aynı şekilde bir beher içinde borik asit (H_3BO_3) etanol ve HCl ile karıştırılmış, ardından belirli miktarda PVA bu karışıma yavaş yavaş eklenip karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözeltinin yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir (Tekin vd 2008).



Şekil 3.2. PVA ile Borik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kompozit Yapı

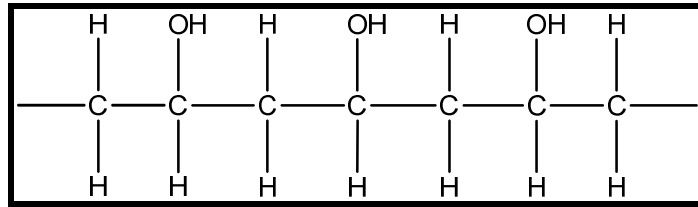
Daha sonra elde edilen nikelli çözelti, borik asitli çözeltiye yavaş yavaş eklenmiş ve karışmaya devam edilmiştir. Elde edilen nikel boratın kristal hali Şekil 3.3’te gösterilmiştir (Tekin vd 2008) ve bu yapı en son elde edilen *nano* liflerin üzerinde görülmüştür.



Şekil 3.3. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ‘ın Yapısı

Çözelti-C: Alüminyum izopropoksit ($\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$) üzerine sırayla bir miktar HCl ve izopropil alkol ve son olarak PVA eklenmiş ve saydam bir çözelti olana kadar karıştırılmıştır.

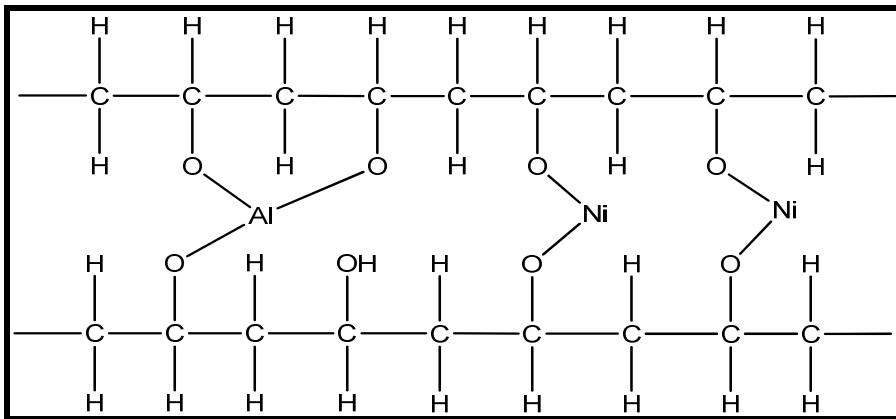
PVA Çözeltisi: Toz haldeki PVA 80°C 'lik damıtılmış suda bir saat karıştırılmış ve ardından oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmaya devam edilerek PVA çözeltisi elde edilmiştir. PVA'nın yapısı Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. PVA'nın Yapısı

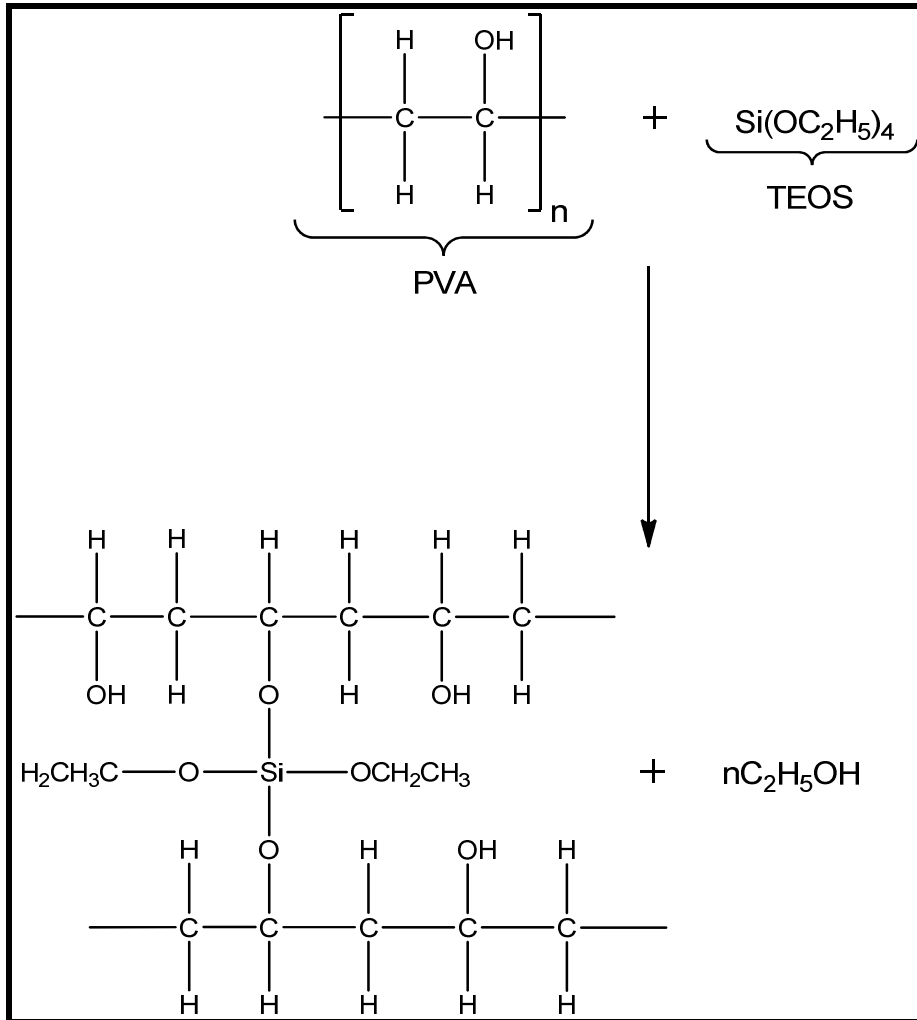
Elektrospinning Çözeltisi

Elde edilen B ve C çözeltileri A çözeltisine hızlı karışım altında ve yavaş yavaş eklenip karışmaya devam edilmiştir. Şekil 3.5'te B ve C çözeltilerinin karışmasından sonra elde edilen yapı gösterilmiştir.



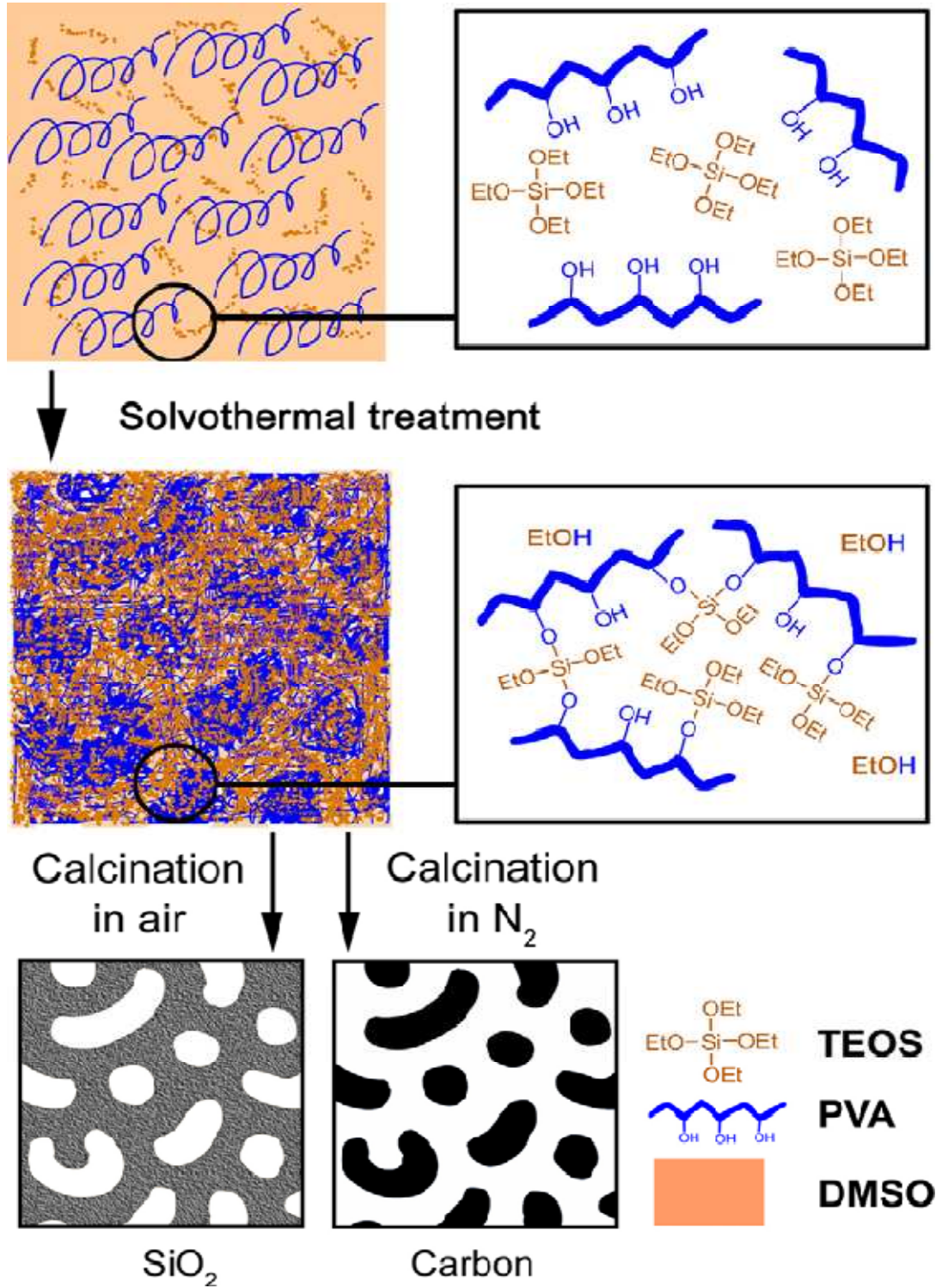
Şekil 3.5. PVA'nın $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kompozit Yapı

Şekil 3.6'da PVA'nın TEOS ile reaksiyonu verilmiştir (Liu 2010).



Şekil 3.6. PVA'nın TEOS ile Reaksiyonu

Şekil 3.7’de *mezo* gözenekli silika ve karbon materyalinin oluşum prosesi verilmiştir (Liu 2010).



Şekil 3.7. Mezo Gözenekli Silika ve Karbon Materyalinin Oluşum Prosesi

Bu çalışmada üç farklı PVA çözeltisi kullanılarak hazırlanan karışım elektrospinning işlemine tabi tutulmuştur. A, B ve C çözeltilerinin bileşimleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Elektrospinning Çözeltisi

Çözelti-A	TEOS:EtOH: H ₂ O:HCl	1:10:2:0.01 (molar)
Çözelti-B	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O:EtOH:HCl	1:10:8 (molar)
	(Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O:EtOH:HCl):PVA	1:1 (ağırlıkça)
	H ₃ BO ₃ :EtOH:HCl	1:10:8 (molar)
	(H ₃ BO ₃ :EtOH:HCl):PVA	1:1 (ağırlıkça)
Çözelti-C	Al(C ₃ H ₇ O) ₃ :i-PrOH:HCl	0,1:2:0,8 (molar)
	(Al(C ₃ H ₇ O) ₃ :i-PrOH:HCl):PVA	1:1 (ağırlıkça)

3.2 Elektrospinning Yöntemi

Elektrospinning sistemi bir yüksek voltaj güç kaynağı (Gamma High Voltage Research, Model ES40P-20W), bir şırınga pompası (NE-1000 Family of Programmable Syringe Pumps, Model NE-3000), bir adet kapiler iğne uçlu şırınga ve bir adet sabit düz toplatıcı ve kapalı bir hücreden oluşmuştur. Hazırlanan alümina destekli nikel borosilikat/PVA kompozit çözeltisi önce şırınga içerisine konur. Şırınga, şırınga pompasına yerleştirilip çözelti akış hızı ayarlanır (3 µl/h). Yüksek voltaj güç kaynağına bağlı kalın bir bakır tel kısıkaç yardımıyla şırınganın kapiler iğne ucuna tutturulur. Düz demir bir yüzeyden oluşan toplatıcı zıt elektrot olarak davranacak alüminyum folyo ile kaplanır. Şırınganın kapiler iğne ucu ile toplatıcı arasındaki uzaklık ayarlandıktan sonra iğne ucuna yüksek voltaj uygulanır. İğne ucundan çıkan jet alüminyum folyo üzerine rastgele dağılmış *nano* lifler olarak toplanır.

3.3 Isıl İşlem

Alümina destekli nikel borosilikat/PVA *nano* lifleri 110°C'de 2°C/dk ısıtma hızıyla etüvde kurutulmuş ve kül fırınında 2 saat sırasıyla 400°C ve sonra 750°C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu ısıtma işlemi sonunda uçucu ve organik yapılar uzaklaşmış, daha ince ve saf alümina destekli nikel borosilikat *nano* lifleri elde edilmiştir.

3.4 Deneysel Parametreler

Elektrospinning sırasında lif kalınlığının fazla olması, elde edilen lifler üzerinde boncuk diye tanımlanan yapıların ve yüzeyde bir takım kusurların oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sorunları çözmek için uygulanan voltajın, şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığın ve konsantrasyonun değiştirildiği bir takım çalışmalar yapılmıştır. Deneysel parametreler Çizelge 3.3'te verilmiştir. Her bir deneyde elektrospinning çözeltisinin besleme akış hızı 3 µl/h olarak sabit bir değer alınmıştır.

Çizelge 3.3. Deneysel Parametreler

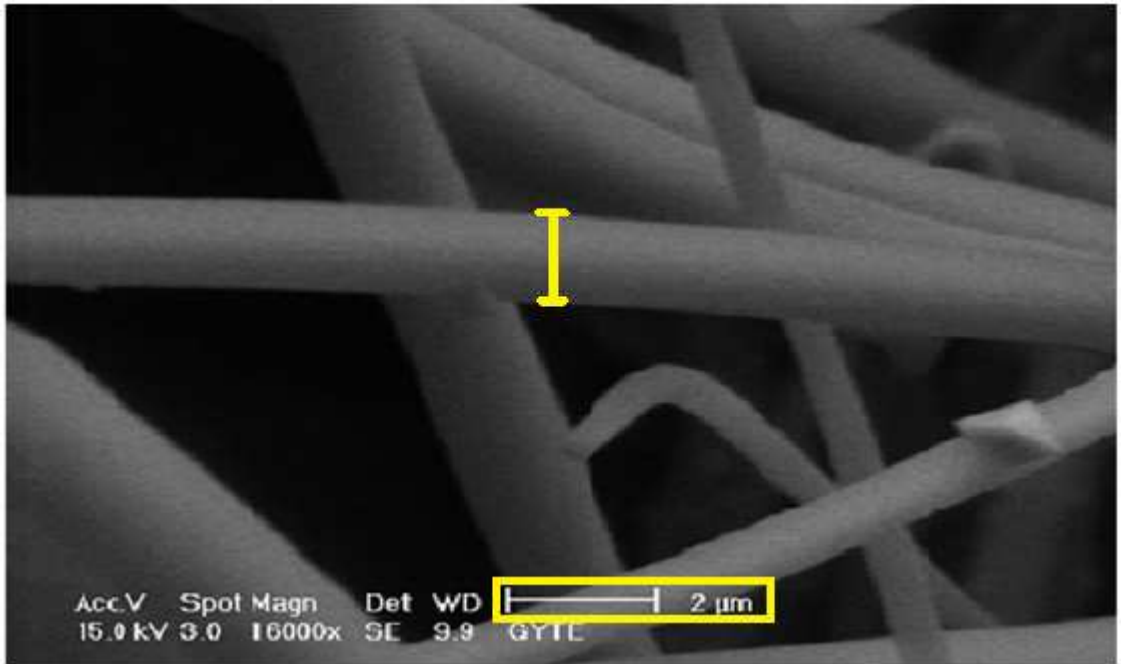
Elektrik Potansiyeli (kV)	İğne Ucu İle Toplayıcı Arasındaki Mesafe (cm)	%PVA Konsantrasyonu (g/g)
7	10	7
10	15	10
15	20	12

3.5 Lif Yapısının Tanımlanması

Elde edilen *nano* liflerin yapılarının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), Fourier çevrimli kızılötesi spektrumu (FTIR), termogravimetrik ve diferansiyel ısıtma analiz (TG/DTA), BET yüzey alan analizi ve NMR Nükleer manyetik rezonans teknikleri kullanılmıştır.

3.6 Lif Çapının Hesaplanması

Nano lif çapı hesaplanmasında SEM resimlerinde bulunan uzaklık dikkate alınarak cetvel yardımıyla bir katsayı belirlenmiştir. Daha sonra resim üzerinde rastgele 10 adet lif çapı cetvelle ölçülmüş ve ortalaması alınmıştır. Bu değer, katsayı ile çarpılarak *nano* lif değerlerine ulaşılmıştır. Örnek olarak Şekil 3.8’de hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. *Nano* lif Çapının Hesaplanması

Şekil 3.8’de bulunan cetveldeki uzunluk 2000 nm’ye karşılık gelir. Bu uzunluğun cetveldeki karşılığı 2 cm olarak ölçülmüştür. Katsayı değeri (K);

$$K=2000/2=1000 \text{ nm/cm}$$

Resimden alınan herhangi bir lifin çapı 1,4 cm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak lif çapı;

$$K \times 1,4 = 1400 \text{ nm olarak ölçülmüştür.}$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Deneylerde sol jel yöntemi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda üç ayrı elektrospinning çözeltisi hazırlanmıştır.

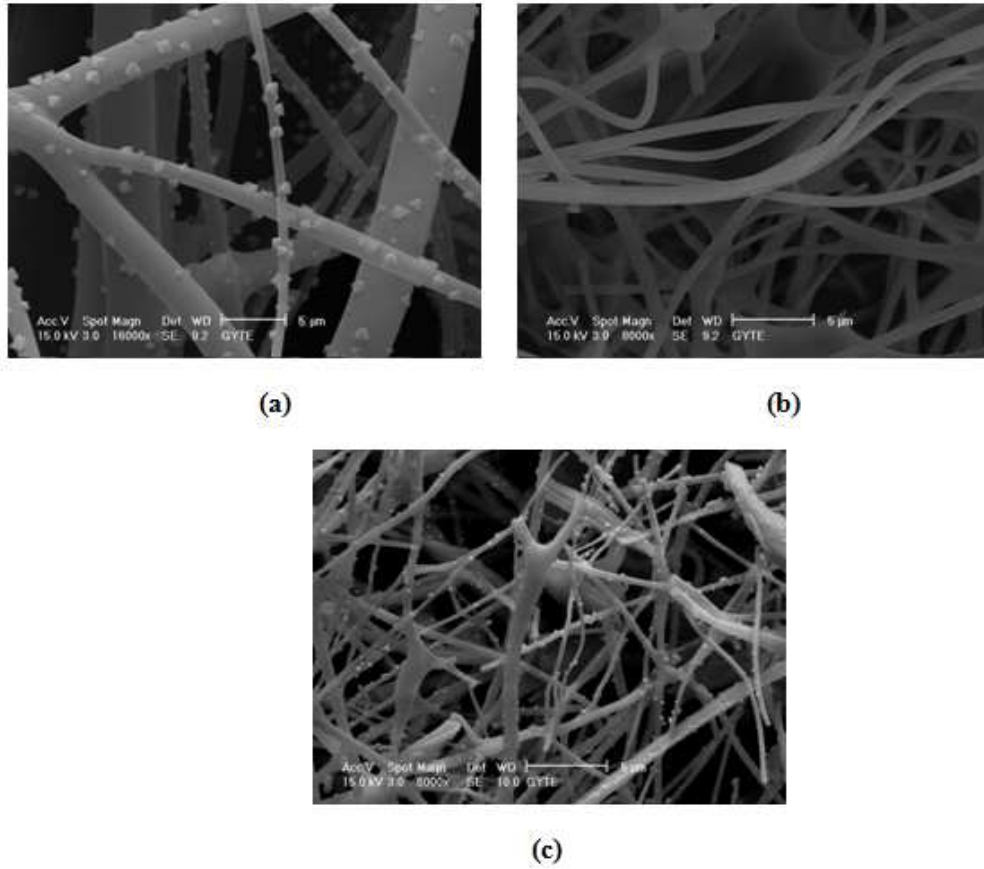
Polimer maddesi olarak polivinil alkol (PVA) $((C_2H_4O)_x)$, silikat kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) $(Si(C_2H_5O)_4)$, nikel kaynağı olarak nikel nitrat $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ve bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Sol jel yönteminden sol gözlemleyebilmek için alüminyum izopropoksit $(Al(C_3H_7O)_3)$ ve çözücü olarak izopropil alkol (C_3H_7OH) kullanılmıştır. Hidroliz tepkimeleri için damıtılmış su (H_2O) kullanılmış ve çözücü olarak etil alkol (C_2H_5OH) kullanılmıştır. Hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak için katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır.

Hazırlanmış olan bu çözelti elektrospinning yöntemi kullanılarak alümina destekli nikel borosilikat *nano* lif/PVA üretimi gerçekleştirilmiştir. *Nano* life ısıtma işlemi uygulandıktan sonra alümina destekli nikel borosilikat *nano* lif elde edilmiştir.

Sol jel ve elektrospinning yöntemi ile üretilmiş olan alümina destekli nikel borosilikat *nano* lifleri SEM, XRD, FT-IR, DTA/TG, BET ve NMR analizleri ile tanımlanmıştır.

4.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Sonuçları

Elektrospinning yöntemiyle üretilmiş ve 750°C’de ısıtma işlemi görmüş olan saf alümina destekli nikel borosilikat *nano* liflerin yapısı, taramalı elektron mikroskopundan (SEM) alınan fotoğraflar ile açıklanmıştır. Sistem parametreleri olarak kapiler iğne ucuna uygulanan voltaj, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe ve çözeltinin konsantrasyonu olarak incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde çapları 410 nm ile 1491 nm arasında değişen lifler elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Uygulanan Elektrik Potansiyeline Karşı Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi

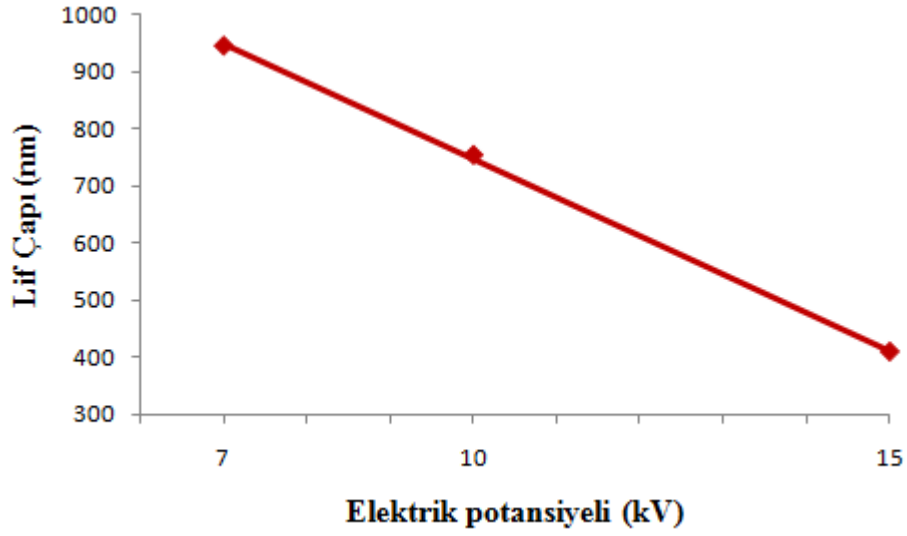
*Değişkenler: 7 kV (a), 10 kV (b), 15 kV (c)

PVA konsantrasyonu (%10), besleme akış hızı (3 μ l/h) ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe (10 cm) sabit tutulduğunda, iğne ucuna uygulanan elektrik voltajının artması ile *nano* lif çapı azalmıştır. Ancak elektrik potansiyelinin artması bir değere kadar lif çapını azaltma eğiliminde iken, elektrik potansiyelinin artması ile iğne ucundan kontrolsüz çözelti aktarılmasıyla liflerde hata olarak görülen boncuksu yapılar toplayıcıda toplanmışlardır.

Çizelge 4.1. Uygulanan Elektrik Potansiyeline Karşı Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi

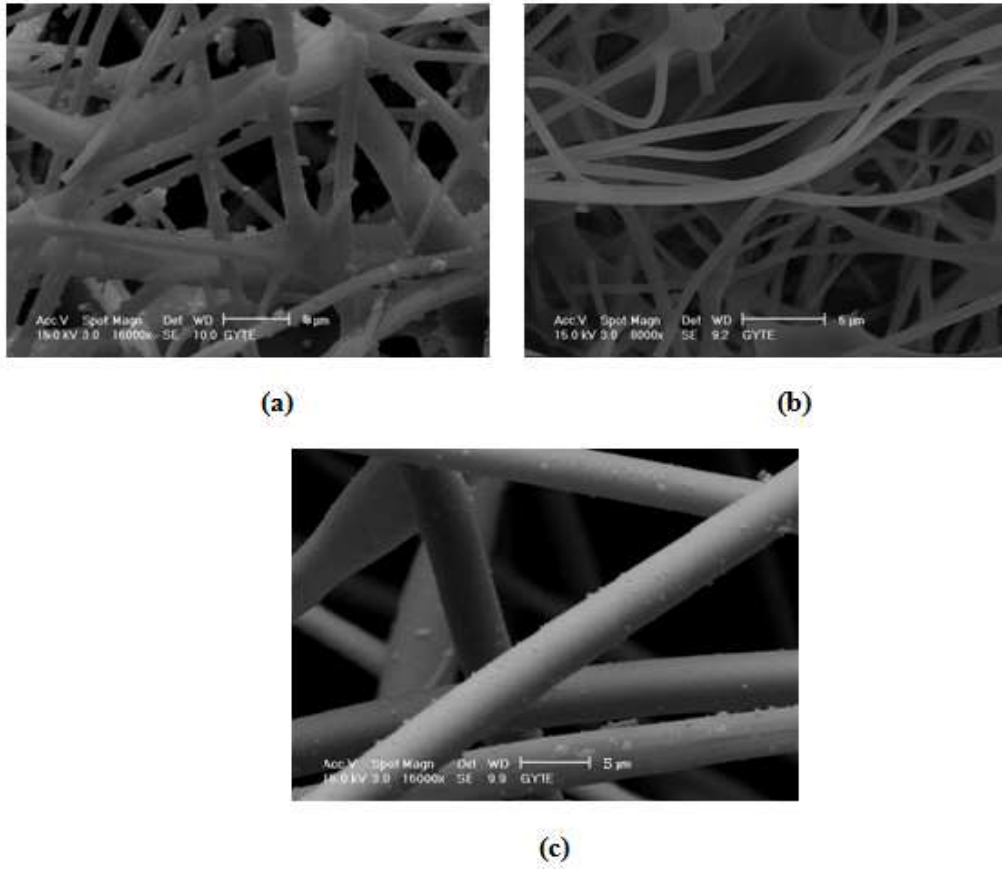
Elektrik Potansiyeli	Ortalama Lif Çapı (nm)
7 kV	945
10 kV	754
15 kV	410

*Sabitler: %10 PVA konsantrasyonu, 3 μ l/h besleme akış hızı, 10 cm iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe



Şekil 4.2. Uygulanan Elektrik Potansiyelinin Lif Çapına Etkisi

5 μm SEM görüntülerini kullanarak yapılan hesaplamalarda, ortalama lif çapı 7 kV’ da 945 nm, 10 kV’da 754 nm ve 15 kV’da 410 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, PVA konsantrasyonu (%10), besleme akış hızı (3 $\mu\text{l/h}$) ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe (10 cm) sabit tutulduğunda, iğne ucuna uygulanan elektrik potansiyeli arttıkça alümina destekli nikel borosilikat seramik *nano* liflerin ortalama çapları azalmıştır.



Şekil 4.3. Konsantrasyon Değişimi ile Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi

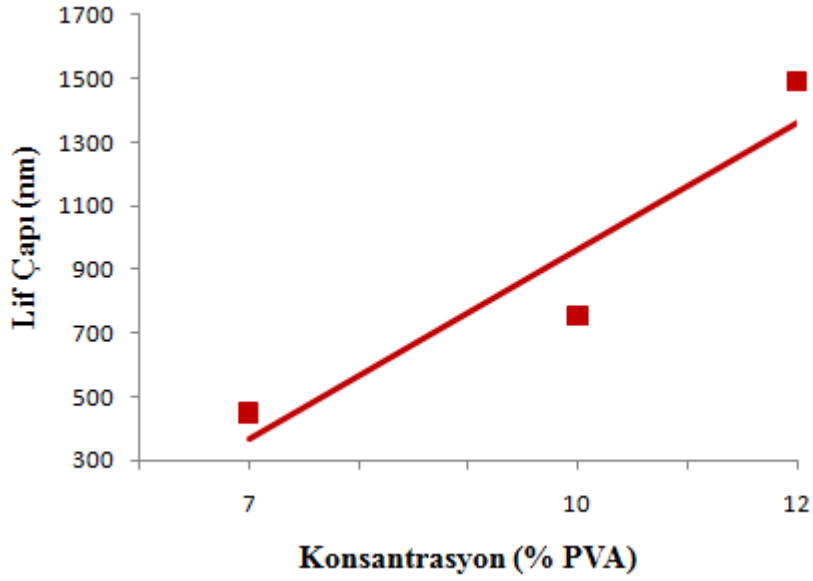
*Değişkenler: %7 PVA (a), %10 PVA (b), %12 PVA (c)

İğne ucuna uygulanan elektrik potansiyeli (10 kV), besleme akış hızı (3 μ l/h) ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe (10 cm) sabit tutulduğunda, çözelti konsantrasyonunun artması ile *nano* lif çapı da artmıştır. Konsantrasyonun artmasıyla viskozite artmış ve buna bağlı olarak lif çapı kalınlaşmış fakat daha düzgün ve boncuksuz bir yapı görülmüştür.

Çizelge 4.2. Konsantrasyon Değişimi ile Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi

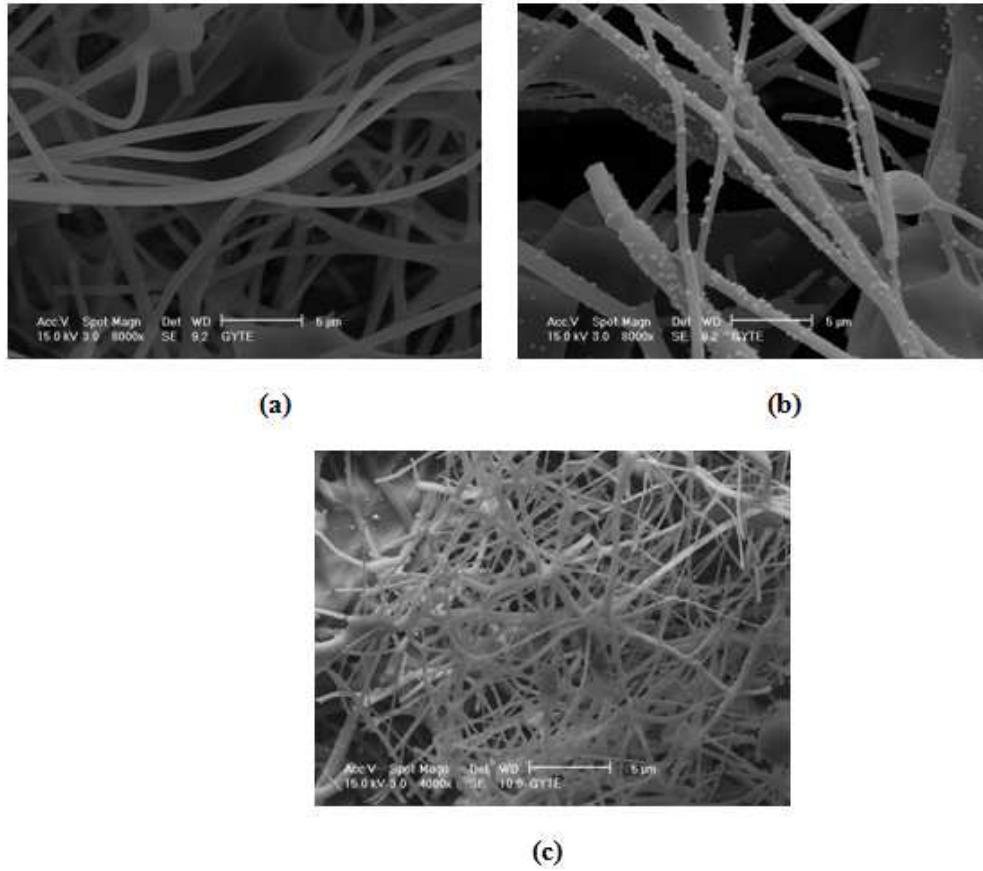
Konsantrasyon	Ortalama Lif Çapı (nm)
% 7 PVA	450
% 10 PVA	754
% 12 PVA	1491

*Sabitler: 10 kV elektrik potansiyeli, 3 μ l/h besleme akış hızı, 10 cm iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe



Şekil 4.4. Konsantrasyon Değişiminin Lif Çapına Etkisi

5 μm SEM görüntülerini kullanarak yapılan hesaplamalarda, ortalama lif çapı %7 PVA konsantrasyonunda 450 nm, %10 PVA konsantrasyonunda 754 nm ve %12 PVA konsantrasyonunda 1491 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, iğne ucuna uygulanan elektrik potansiyeli (10 kV), besleme akış hızı (3 $\mu\text{l/h}$) ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe (10 cm) sabit tutulduğunda, konsantrasyonun artmasıyla viskozite artmış ve lif çapı kalınlaşmıştır.



Şekil 4.5. İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Değişimi ile Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi

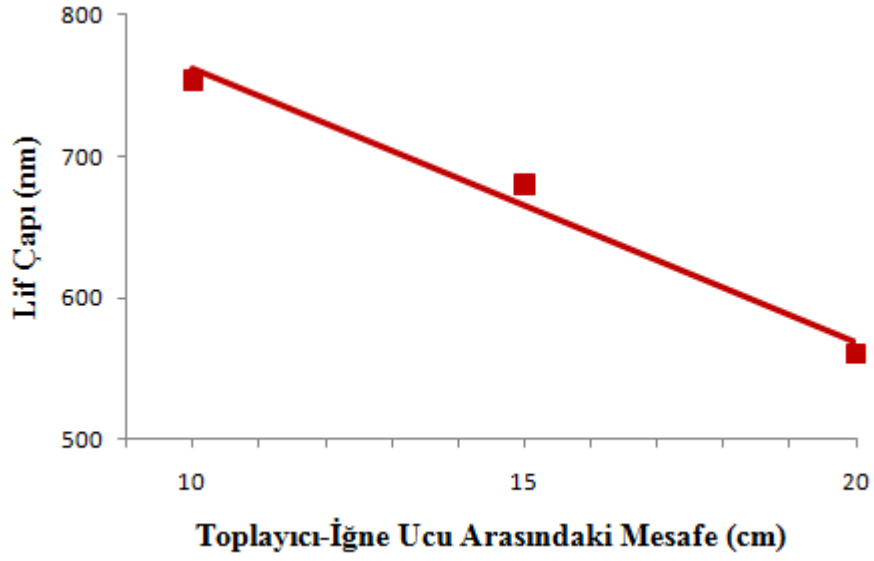
*Değişkenler: 10 cm (a), 15 cm (b), 20 cm (c).

PVA konsantrasyonu (%10), iğne ucuna uygulanan elektrik potansiyeli (10 kV) ve besleme akış hızı (3 µl/h) sabit tutulduğunda, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artması ile *nano* lif çapı azalmıştır. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artırılması ile elektrik alan gücü zayıflamıştır fakat jetin takip edeceği yolu uzattığından lifler daha ince bir halde elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Değişimi ile Liflerin Ortalama Çaplarının Değişimi

İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafe	Ortalama Lif Çapı (nm)
10 cm	754
15 cm	680
20 cm	560

*Sabitler: %10 PVA konsantrasyonu, 3 µl/h besleme akış hızı, 10 kV elektrik potansiyeli.

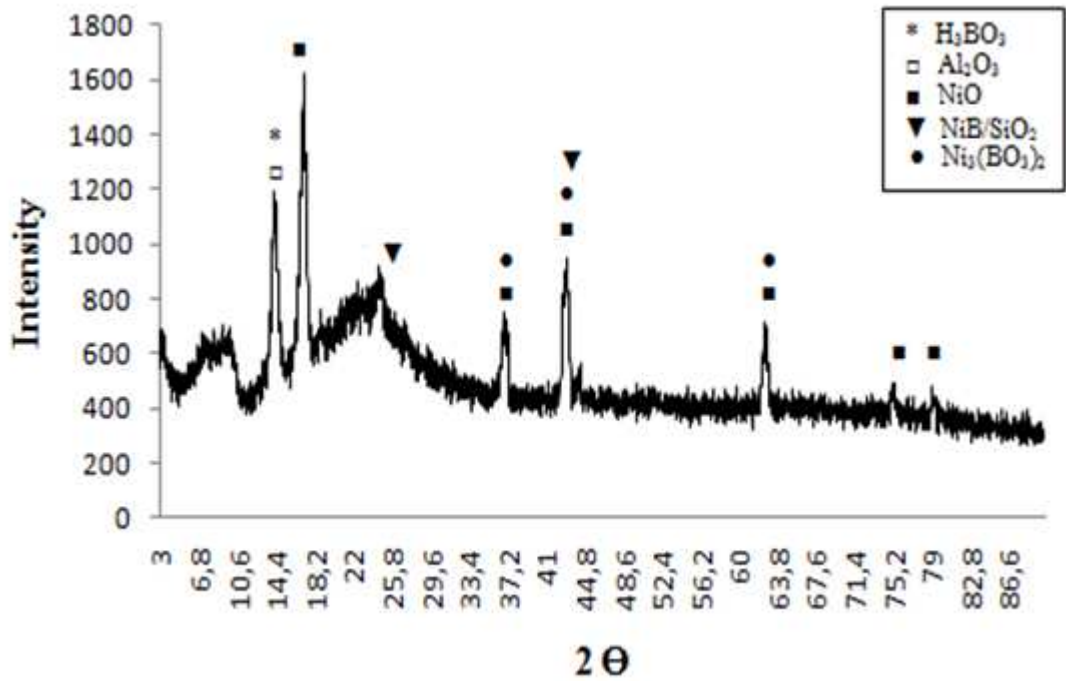


Şekil 4.6. Toplayıcı-İğne Ucu Arasındaki Mesafe Değişiminin Lif Çapına Etkisi

5 μm SEM görüntülerini kullanarak yapılan hesaplamalarda, ortalama lif çapı 10 cm’de 754 nm, 15 cm’de 680 nm ve 20 cm’de 410 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, PVA konsantrasyonu (%10), iğne ucuna uygulanan elektrik potansiyeli (10 kV) ve besleme akış hızı (3 $\mu\text{l/h}$) sabit tutulduğunda, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artmasıyla lif çapı azalmıştır.

4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

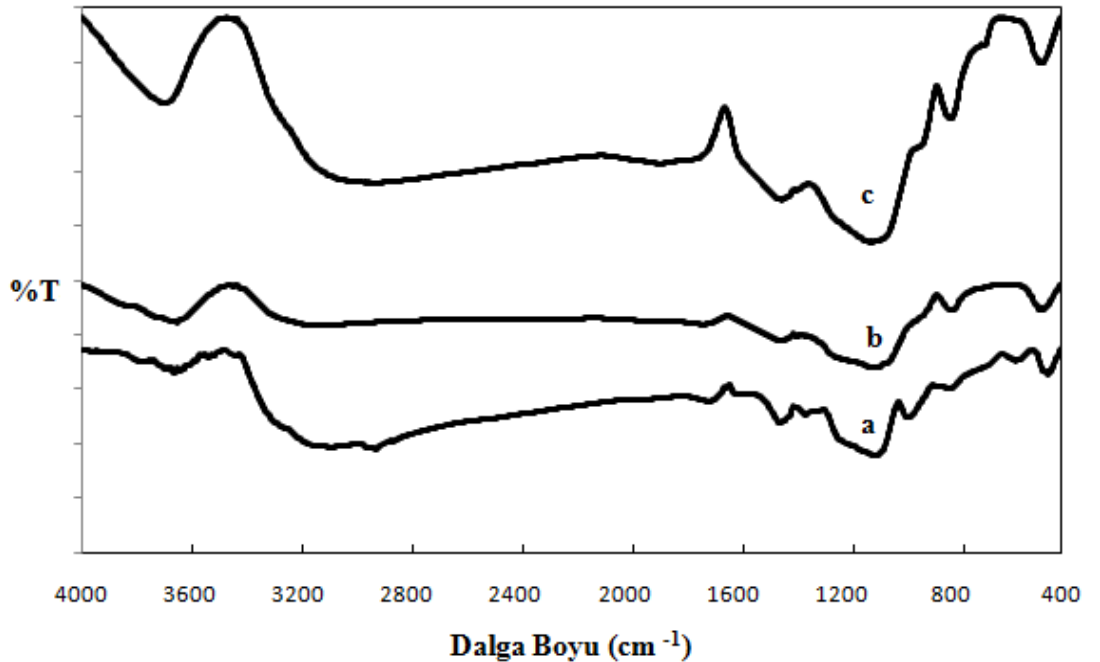
750°C’de ısıtılmış olan *nano* liflerin XRD grafiği Şekil 4.7’de görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere grafikteki tüm pikler, saf alüminyum destekli nikel borosilikat fazının tanımlı pikleri ile oldukça uyum göstermektedir. 750°C’de alüminyum destekli nikel borosilikat kompozitinin bozulması ile bu kompozitin kristal formu elde edilmiştir (Guan 2009).



Şekil 4.7. Alümina Destekli Nikel Borosilikat *Nano* liflerin XRD Grafiği

4.3. Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları

Isıl işlem öncesi, 750°C ve 1000°C sıcaklıklarda hazırlanmış üç ayrı numune KBr ile pelletler hazırlanarak FT-IR spektrumları çekilmiş ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.8 (a)’da PVA ve diğer maddelerin bozulmasından dolayı, yaklaşık 1091 cm^{-1} ’de özellikle Si-O-Si pikleri görülmüştür (Shao 2003). Şekil 4.8 (b)(c)’de *nano* lifler 750 ve 1000°C de ısıtıl işlem uygulandığında PVA ve diğer komponentlerin organik gruplarını gösteren pikler yok olurken, 467 cm^{-1} ’de görülen yeni pik Ni-O bağı göstermektedir (Guan 2009). B-O-Si bağının oluşumu FT-IR tarafından doğrulanmıştır. *Nano* lifin FT-IR spektrası yaklaşık 1430 cm^{-1} ’de B-O bağlarının varlığına işaret etmektedir (Hamzawy 2001). Özellikle bu fark *trigonal* BO_3 ’ün asimetrik gerilimini gösterir. *Nanolif* yapısındaki Al-O-Si bağları ise 800 cm^{-1} civarındaki piklerden görülmektedir (Tanrıverdi 2007). Ayrıca kompozite ısıtıl işlem uygulandığında etanolün veya Si-O- CH_2CH_3 ’in varlığını gösteren 1331 cm^{-1} ’deki pik de kaybolmuştur (Pena-Alonso 2007).



Şekil 4.8. Alüminyum Destekli Nikel Borosilikat *Nano* Liflerin FTIR Spektrumları

*Şekil 4.8’ de alüminyum destekli nikel borosilikat / PVA kompozitinin (a), 750 °C de ısıtıl işlem yapılmış kompozitinin (b), 1000 °C de ısıtıl işlem yapılmış kompozitinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

4.5. BET Yüzey Alan Analiz Sonuçları

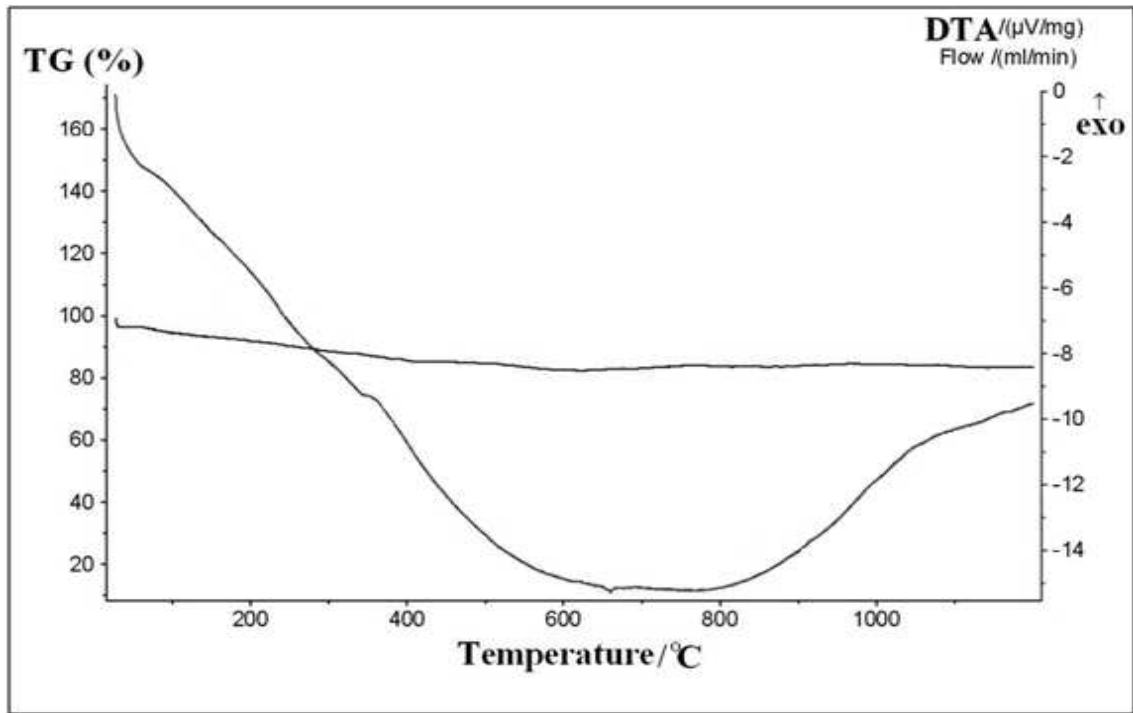
Isıl işlem den önce ve sonra *nano* liflerin BET yüzey alanları yaklaşık olarak 440 m²/g ve 626 m²/g olarak ölçülmüştür. BET değ erinin yüksek olması, *nano* lif içerisinde Si tabanlı maddelerin hük üm sürmesindendir. Alümina için alanın daha yüksek bir değ erde olması, maddelerin bu şek illerinin karakteristik ve düşük ısı l kararlı lğ ından dolayı beklenmektedir. *Nano* life ısı l işlem uygulandı ğ ında, nanolif yapıs ındaki PVA'nın uzaklaş masından dolayı BET yüzey alanının artması beklenilen bir sonuç tur.

4.6. NMR Analiz Sonuçları

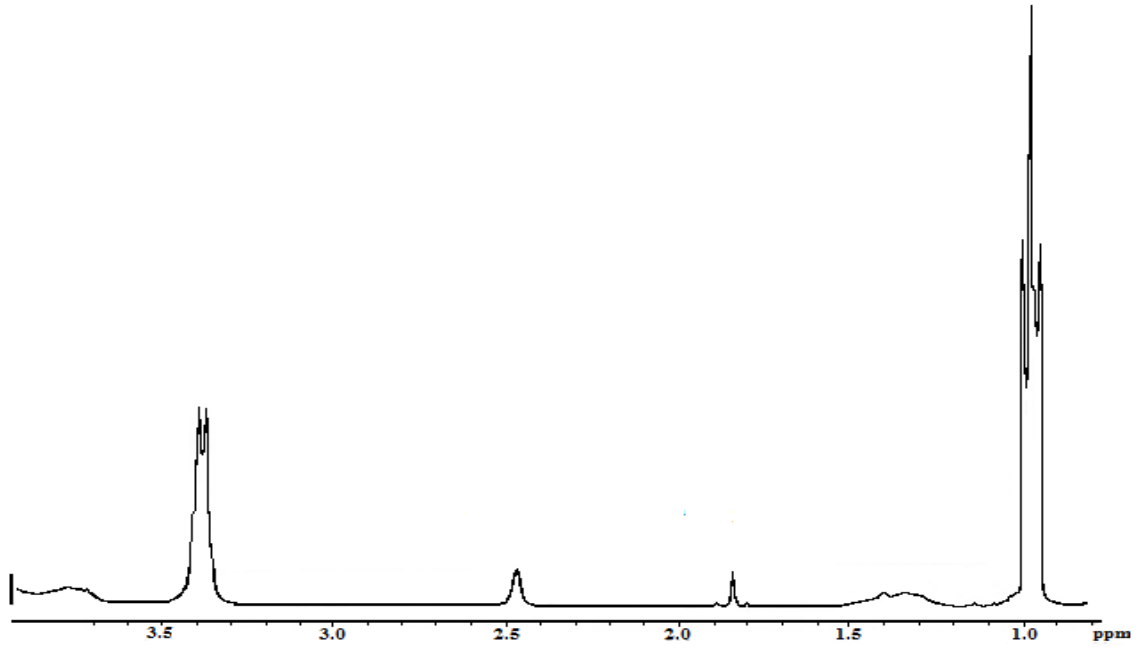
Elde edilen kompozit *nano* lifler, H- NMR analizi ile de karakterize edilmiştir. Saf PVA nın ve alümina destekli nikel borosilikat/PVA kompoziti DMSO ile ç özülmüş ve elde edilen NMR spektraları Ş ekil 4.10 ve Ş ekil 4.11'de verilmiştir. Ş ekilden de görüldü ğ ü üzere, 3,2-3,4 ppm'deki sinyaller, kompozit yapıs ındaki, Al-O-C, Si-O-C, Ni-O-C ve B-C-O yapısına bağ lanmış olan protonların varlı ğ ını göstermektedir. H-NMR spektrumunda (Ş ekil 4.10), 3,5-4,0 ppm'de gözlenen sinyaller PVA'nın hidroksil gruplarını işaret etmektedir. Ç ünkü bazı hidroksil grupları sol jel yöntemi ile kompozit yapı oluştururken, bazı gruplar ise Al, B, Si ve nikel atomları ile birleşmezler. PVA spektrumundaki bu pikin yoğunlu ğ u, *nano* lif kompozitin spektrumundakinden daha fazladır. PVA yapıs ındaki hidroksil gruplarındaki azalma ve de *nano* lif kompozitinin spektrumunda 3,2-3,4 ppm'de yeni bir pikin oluş ması, ortamda, Al, Ni, B ve Si-PVA'nın kompleks reaksiyonunun meydana geldi ğ ini doğrulamaktadır. 1,75- 1,85 ppm ve 1,4-1,5 ppm'de görülen pikler ise, kompozit yapıdaki -C- ile bağ lanan protonları göstermektedir. Ayrıca, 1,0-1,5 ppm ve 3,8-4,2 ppm'deki sinyaller, kompozit oluş umu sırasında, etanol (Etanol; TEOS ve PVA'nın reaksiyonuyla oluş ur) gibi çeş itli yan ürünlerden kaynaklanan metil ve metilen gruplarını işaret etmektedir. Spektrumda 2,5 ppm civarlarında görülen pik ise, ç özücü olarak kullanılan DMSO' dan kaynaklanmıştır (Podsiadlo 2007).

4.4. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Sonuçları

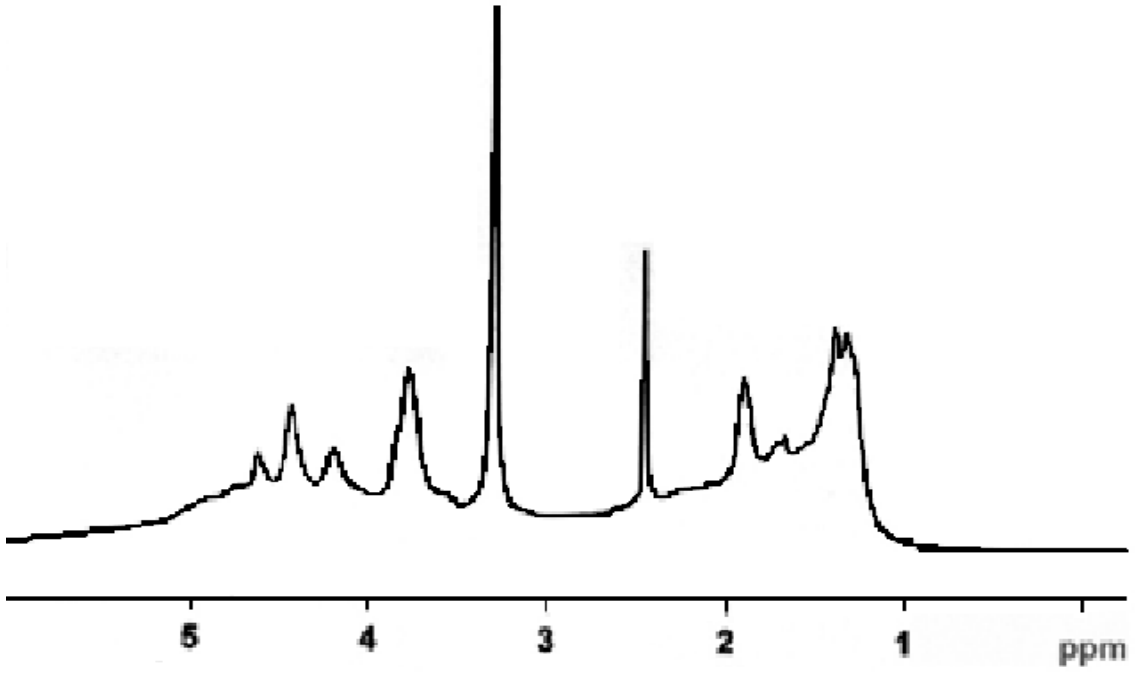
Alüminyum destekli nikel borosilikat / PVA kompozit *nano* lifinin 0-1200°C aralığında ısıtılarak yapısındaki termal kararlılığı incelenmiş ve TGA sonucu Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Deney 1,248 mg numune alınıp 10°C/dk ısıtma hızında azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. TGA sonucu incelendiğinde yapıdaki nem ve tutulmuş çözücülerin (su, TEOS dan gelen etanol) kaybından dolayı DTA eğrisinde 115°C'de endotermik bir pik görülmüştür (Shao 2003). Yaklaşık 370°C'deki endotermik pik, polimer yan zincirindeki dehidrasyon sebebi ile PVA'nın bozunduğunu göstermektedir. Bu bozunma TG eğrisinde uygun sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybıyla da doğrulanmaktadır. TG eğrisinde, 400 ve 500°C arasında, PVA ana zincirinin bozunmasından dolayı da yine bir bozunma görülmektedir (Yang 2009). Son olarak, DTA eğrisinde 680°C'deki endotermik pikten görüldüğü üzere inorganik komponent- PVA kompleksleri, oksitlerine dönüşmektedir (Ojha 2010). 680°C'nin üzerinde artık herhangi bir ağırlık kaybının olmaması kristalin formda saf inorganik oksitlerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. Alüminyum Destekli Nikel Borosilikat Nanoliflerin TG ve DTA Termografikleri



Şekil 4.10. PVA'nın Hidrojen NMR'ı



Şekil 4.11. Alüminyum Destekli Nikel Bososilikat/PVA Kompozitinin Hidrojen NMR'ı

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada sol jel ve elektrospinning yöntemleri kullanılarak alümina destekli nikel borosilikat/PVA *nano* lifleri üretimi gerçekleştirilmiştir.

Elektrospinning sonucunda oluşan alümina destekli nikel borosilikat/PVA *nano* liflerinin 750°C de ısıtılma işlem uygulanması ile *nano* lif yapısındaki PVA ve diğer organik gruplar uzaklaştırılmıştır. Isıl işlem sonunda ortalama çapları 410 nm'den 1491 nm arasında değişen alümina destekli nikel borosilikat *nano* lifleri elde edilmiştir.

Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonunun (viskozitesinin) elektrospinning için önemli bir değişken olduğu anlaşılmıştır. Konsantrasyon belirli bir değerin altında iken elektrospinning esnasında iğne ucu ile toplayıcı arasında ark meydana gelmiştir ve lif üzerinde boncuklu yapılar görülmüştür. Konsantrasyonun çok yüksek olması da iğne ucunun tıkanmasına neden olmuştur. Konsantrasyonun artırılmasıyla boncuklu yapının azaldığı görülmüştür. Artan konsantrasyonla birlikte elde edilen *nano* liflerin ortalama çaplarının da arttığı fakat daha düzgün bir yapıda olduğu görülmüştür.

Elektrospinning işleminin en temel parametresi olan uygulanan elektrik potansiyelinin artırılmasıyla, elde edilen *nano* liflerin ortalama çaplarının azaldığı görülmüştür. Fakat elektrik potansiyelinin artması *nano* lif çapını azaltırken iken belli bir değerin üstünde iğne ucundan kontrolsüz polimer aktarılmasıyla *nano* lifler karmaşık bir yapı şeklinde toplayıcıda toplanmışlardır.

İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artırılması, elektrik alan gücünü zayıflatır. Fakat jetin takip edeceği yolu uzattığından elde edilen *nano* liflerin ortalama çaplarının azaldığı görülmüştür.

Elektrospinning işlemine etki eden parametrelerden (konsantrasyon, uygulanan elektrik potansiyeli ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe) elde edilen sonuçlar literatür çalışması ile karşılaştırılmış ve literatürle paralellik gösterdiği görülmüştür.

Elde edilen *nano* liflerin XRD grafiğinden nanolif kompozitinin kristal yapısı ve literatür değerlerine uygun olduğu görülmüştür.

Nano liflerin, Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi (FT-IR) analizlerinin literatür değerleri ile uygun olduğu saptanmıştır.

Elektrospinning sonucunda oluşan alümina destekli nikel borosilikat *nano* lifler düzgün bir morfolojiye ve büyük bir BET yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür ($626 \text{ m}^2/\text{g}$).

5.1. Öneriler

Bu çalışmada, sol jel ve elektrospinning teknikleri kullanılarak alümina destekli nikel borosilikat *nano* lif üretimi gerçekleştirilmiş ve *nano* lif çapına etki eden parametrelerin sonuçları sunulmaktadır.

Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda;

- Konsantrasyon daha küçük seçilerek daha küçük çaplı lif üretimi gerçekleştirilebilir.
- Elektrik potansiyelinin değeri arttırılarak daha ince çaplı lifler gözlemlenebilir.
- Toplayıcı levhanın tipi (ızgara, üçgen çerçeve, dönen silindir, paralel bilezikler vb.) değiştirilebilir. Ayrıca levha farklı açılarda da düzleme yerleştirilebilir.
- Çözelti besleme ünitesi, toplayıcı levhaya dik veya açısız olarak yerleştirilebilir.
- Çözelti içerisine iyonik tuz ilave edilerek çözelti iletkenliği arttırılabilir ve boncuk-suz ve daha ince lifler elde edilebilir.
- Elde edilen *nano* lifin mekanik, sertlik ve mukavemet gibi özellikleri incelenebilirse sektörel bazda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Akdemir, E., 2008. Sol Jel Yöntemi ile Sentezlenen Etilendiamin-Silika Materyali İle Nikel (II)'nin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Barlak, S., 2010. Mikroborolarda Basınç Düşüşü, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Chakrabarty, S., Chatterjee, K., 2009. Synthesis and Characterization of Nano-Dimensional Nickelous Oxide (NiO) Semiconductor, Journal of Physical Sciences, 13, 245-250.
- Choi, S., Lee, S. W., Lee, S. G., Kim, Y., Park, T. Y., Joo, Y. L., 2007. Preparation of SiO₂/TiO₂ Composite Fibers by sol-gel Reaction and Electrospinning, Materials Letters, 61, 889-893.
- Daştan, H., 2009. Bor Katkılı Süperiletken Nanofiberlerin Elektrosinleme Yöntemi ile Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Haris, D. And Beck Tan, N. C., 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, Polymer, 42, 261-272.
- Dharmaraj, N., Park, H. C., Lee, B. M., Viswanathamurthi, P., Kim, H. Y., Lee, D. R., 2004. Preparation and Morphology of Magnesium Titanate Nanofibres Via Electrospinning, Inorganic Chemistry Communications, 7, 431-433.
- Dharmaraj, N., Park, H. C., Kim C. K., Kim H. K., Lee D. R., 2004. Nickel Titanate Nanofibers by Electrospinning, Materials Chemistry and Physics, 87, 5-9.
- Ding, B., Kim, H., Shao, C., Lee D., Park, S., Gong, J., 2003. Fiber Mats Of Poly(Vinyl Alcohol)/Silica Composite Via Electrospinning, Materials Letters, 57, 1579-1584.
- Doshi, J., Reneker, D., 1995. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, The Maurice Morton Institute of Polymer Science, The University of Akron, USA.
- Eserci, D., 2007. Alümina, Zirkonya Ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu Ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H., 1999. Beaded Nanofibers During Electrospinning, Polymer, 40, 4585-4592.
- Guan, H., Shao C., Wen S., Chen, B., Gong, J., Yang, X., 2003. A Novel Method for Preparing Co₃O₄ Nanofibers by Using Electrospun PVA/Cobalt Acetate Composite Fibers as Precursor, Materials Chemistry and Physics, 82, 1002-1006.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros F., 1986. Investigations Into The Mechanisms of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids : I. Effect of Electric Field and The Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets And Atomization, Journal of Colloid and Interface Science, 117, 205-221.
- Hamzawy, E.M.A., Ali, A.F., 2001. Sol-Gel Synthesis And Crystallization Of Aluminum Borosilicate, Ceramics International, 27, 607-613.
- Helvacı, A., 2007. Sol-Jel Yöntemiyle Gözeneksiz Seramik Membranların Hazırlanması ve Pervaporasyon Prosesine Uygulanması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

- Hohman, M.M., Shin, Y. M., Rutledge, G. C., Brenner, M. P., 2001. Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities, *Polymer*, 42, 9925-9967.
- Hotovy, I., Huran, J., Spiess, L., 2004. Characterization of Sputtered NiO Films Using XRD and AFM, *Journal Of Materials Science*, 39, 2609 – 2612.
- Huang, M.Z., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63, 2223–2253.
- Kataphinan, W., Zhang, G., Teye-Mensah, R., Katta, P., Khatri, L., Evans, E. A., Chase, G. G., Ramsier, R. D., Reneker, D. H., 2005. Electrospun Nanofibers For Potential Space-Based Applications, *Materials Science and Engineering B* 116, 353–358.
- Kim, H., Viswanathamurthi, P., Bhattarai, Lee, D., 2003. Vanadium Pentoxide Nanofibers By Electrospinning, *Scripta Materialia*, 49, 577–581.
- Kim, B. H, Lee, D. H, Nataraj, S. K, Yun, D. H, Aminabhavi, T. M, Yang, S. K, 2009. Effect of Added Nickel Nitrate on the Physical, Thermal and Morphological Characteristics of Polyacrylonitrile-Based Carbon Nanofibers, *Materials Science and Engineering*, 162, 75-81.
- Kozanoğlu, G. S., 2006. Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Lahl, N., Singh, K., Singheiser, L., Hilpert, K., 2000. Crystallisation Kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ Glasses (A = Ba, Ca, Mg), *Journal Of Materials Science*, 35, 3089 – 3096.
- Liu, S., Zhang, Z., Zhang, H., Zhang, Y., Wei, S., Ren, L., Wang, C., He, Y., Li, F., Xiao, F., 2010. Phase Separation of Organic/Inorganic Hybrids Induced by Calcination: A Novel Route for Synthesizing Mesoporous Silica and Carbon Materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 257–261.
- Madhugiri, S., Sun, B., Smirniotis, P. G., Ferraris, J. P., Balkus, K., 2004. Electrospun Mesoporous Titanium Dioxide Fibers, *Micropor.Mesopor.Mater.*, 69, 77-83.
- Matthews, J., Wnek, G., Simpson, D., Bowlin, G., 2003. Electrospinning of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Nanofibers, *Biomacromolecules*, 24, 907-913.
- Ojha, P. K., Rath, S.K., Chongdar, T.K., Kulkarni, A.R., 2010. Nanocrystalline Yttria Stabilized Zirconia By Metal–PVA Complexation, *Ceramics International*, 36, 561–566.
- Pawlowski, K.J., Belvin, H.L., Raney, D.L., Su, J., Harrison, J.S., Siochi, E.J., 2003. Electrospinning of a Micro-Air Vehicle Wing Skin, *Polymer*, 44, 1309-1314.
- Pena-Alonso, R., T'ellez, L., Tamayo, A., Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J.L., 2007. Silicon–Titanium Oxycarbide Glasses As Bimodal Porous Inorganic Membranes, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 969–973
- Pierre, A., 1997. Porous Sol-Gel Ceramics, *Ceramics International*, 23, 229-238.
- Podsiadlo, P., 2007. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposite, *Science*, 318, 80–83.
- Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., Yan, X., 2009. Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 795928, 5.

- Sam, E.D., Yüksel, B., Aktaş, O. C., Urgan, M., Cakir, A. F., 2009. Determination of Sodium Migration in Sol–Gel Deposited Titania Films on Soda-Lime Glass With R.F. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, *Applied Surface Science*, 255, 4001–4004.
- Schreuder-Gibson, H., Gibson, P., Rivin, D., 2001. Transport Properties Of Porous Membranes Based On Electrospun Nanofibers, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188, 469–481.
- Shao, C., Kim, H., Gong, J., Lee, D., Ding, B., Park, S., 2003. Fiber Mats Of Poly(Vinyl Alcohol)/Silica Composite Via Electrospinning, *Materials Letters*, 57, 1579–1584.
- Shao, C., Guan, H., Liu, Y., Li, X., Yang, X., 2004. Preparation of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ Nanofibers via an Electrospinning Technique, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2628–2631.
- Shao C., Yang, X., Guan, H., Liu, Y., Gong, J., 2004. Electrospun Nanofibers of NiO/ZnO Composite, *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 625–627.
- Shao C., Yang, X., Guan, H., Liu, Y., Gong, H., Yu, N., 2004. A Novel Method for Making ZrO₂ Nanofibres Via an Electrospinning Technique, *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 625–627.
- Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P., Rutledge, G.C., 2001. Experimental Characterization Of Electrospinning: The Electrically Forced Jet And Instabilities, *Polymer*, 42, 9955-9967.
- Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S. and Park, W.H., 2005. Effect of pH on Electrospinning of Poly(vinyl alcohol), *Materials Letters*, 59, 1571–1575.
- Sorar, İ., 2008. Katkılı Ve Katkısız Çinko Oksit (Zno) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*.
- Süslü, A., 2009. Elektro-Eğirme Yöntemi ile Nanofiber Ve Nanotüp Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir*.
- Tanrıverdi, S., 2006. Production of Alumina Borosilicate Ceramic Nanofibers By Using Electrospinning Technique and Its Characterization, *MSc Thesis, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara*.
- Tauch, D., 1977. Low thermal expansion glass-ceramics in the system BaO - Al₂O₃ - B₂O₃ - crystallisation and properties-, *PhD Thesis, Jena University, Germany*.
- Tekin, B., Güler, H., 2008. Synthesis and Crystal Structure of Dicobalt Nickel Orthoborate, Co₂Ni(BO₃)₂, *Materials Chemistry and Physics*, 108, 88–91.
- Töre, İ., Ay, N., 2004. Amorf Bor Oksit Eldesi ve Karakterizasyonu, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir*.
- Viswanathamurthi, P., Bhattarai, N., Kim, H., Lee D., Kim, S., Morris, M., 2003. Preparation and Morphology of Niobium Oxide Fibres by Electrospinning, *Chemical Physics Letters*, 374, 79–84.
- Wang, A., Singh, H., Hatton, T. A., Rutledge, G. C., 2004. Field-Responsive Superparamagnetic Composite Nanofibers by Electrospinning, *Polymer*, 45, 5505-5514.
- Wang, X., Song, J., Gao, L., Jin, J., Zheng, H., Zhang, Z., 2005. Optical and electrochemical properties of nanosized NiO via thermal decomposition of nickel oxalate nanofibres, *Nanotechnology*, 16, 37–39.

- Wang, Y., Yang, Q., Shan, G., Wang, C., Du, J., Wang, S., Li, Y., Chen, X., Jing, X., Wei, Y., 2005. Preparation Of Silver Nanoparticles Dispersed In Polyacrylonitrile Nanofiber Film Spun By Electrospinning, *Materials Letters*, 59, 3046 – 3049.
- Yang, Y., Liu, C., Wu, H., 2009. Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Exfoliated A-Zirconium Phosphate Nanocomposite Films, *Polymer Testing* 28, 371–377.
- Yu, N., Shao, C., Liu, Y., Guan, H., Yang X., 2005. Nanofibers Of LiMn_2O_4 By Electrospinning”, *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 163.
- Yue, W., Zhou, W., 2007. Porous Crystals of Cubic Metal Oxides Templated by Cage-Containing Mesoporous Silica, Supplementary Material (ESI) for *Journal of Materials Chemistry*.
- Yuh, J., Nino, J. C., Sigmund, W. M., 2005. Synthesis of Barium Titanate (BaTiO_3) Nanofibers via Electrospinning, *Materials Letters*, 59, 3645 – 3647.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2000 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden, 2004 yılında, Kimya Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. 2007 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temel İşlemler ve Termodinamik Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.