

Bor Katkılı TiO₂ Nanofiberlerin Üretim ve Karakterizasyonu

N. Çiçek BEZİR¹, A. EVCİN², A. OKTAY¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Bölümü, Isparta Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyon, Türkiye

e-posta: evcin@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:24.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Anahtar kelimeler

“TiO₂”, “Bor”,
“Nanofiber”,
“Elektroçirime”

Özet

Bu çalışmada B katkılanmış TiO₂ nanofiberler elektro çirime yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin yapısal özellikleri X-ray difraktometresi ile, mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Çözelti konsantrasyonu, çözelti akış hızı ve uygulanan gerilimlerin değışiminin elde edilen nanofiberlerin oluşumuna etkisi incelenmiştir.

Fabrication and Characterization of Ce Doped TiO₂ Nanofiber By Electrospinning Method

Key words

“TiO₂”, “Boron”,
“Nanofiber”,
“Elektrospinning”

Abstract

In this study, B doped TiO₂ nanofibers was obtained by electro-spinning method. Structural properties of nanofibers obtained by X-ray diffraction, microstructural characteristics scanning electron microscope (SEM). Concentration of the solution, the solution flow rate and change of the voltage applied to the formation of nanofibers obtained were investigated..

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Titanyum dioksit; yüksek sıcaklıklara dayanabilen, ışığın görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğuran, dikkate değer termo optik etkiye ve yüksek ve belirli bir kırma indisine sahip olan bir bileşiktir. TiO₂ yüksek kırıcılık indisine sahip olması nedeniyle çok geniş ölçüde birleşik devrelerde koruyucu katman olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fotokataliz, güneş pilleri yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda kullanımı çok geniş olarak çalışılmaktadır.

Bor mineralleri (borak ve borik asit), özellikle nükleer alanda, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırdığı için savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyaı, cam elyafı ve kâğıt sanayisinde, binalarda yalıtım amacıyla sayısız denecek kadar çok çeşitli işlerde kullanılmaktadır. Bor, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. Ayrıca bor ve bor bileşimlerinin sahip oldukları üstün özellikler(yüksek aşınma ve korozyona direnci, yüksek ergime sıcaklığı, difüzyon

bariyeri) nedenleriyle nano, mikro ve makro boyutlu teknolojik uygulamalarda tercih edilmekte ve bu tercih edilirlilik artarak devam etmektedir.

TiB₂ oldukça sıkı paketlenmiş bir kristal yapıya sahiptir. Materyal tabiatında doğal olarak bulunamaz fakat TiO₂ ve B₂O₃ ’ün etkileşimiyle sentezlenebilir. TiB₂ 1000°C’ de havadaki oksijene dayanıklıdır (Nazlıcan , 2009).

Günümüzde TiB₂ üretimi için son yıllarda hızla pek çok proses denenmiş ve üretime esas yöntemler bulunmuştur. Yapılan üretimler sonucu fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş (safılık, tane boyutu, yoğunluğu gibi) ve bu özelliklerini daha iyiye götürmek için çalışmalara başlanmıştır. Son yıllarda teknolojiye meydana gelen gelişmeler üstün özelliklere sahip malzemelerin üretilmesine ve kullanılmasına yol açmıştır. Yüksek sıcaklık ve kimyasallara maruz kalan kısımlarda, savunma sanayinde, refrakter malzemelerde, kesici takımlarda v.b. kullanım alanlarının olması TiB₂ üretimine yönelik çalışmaların artmasına sebep olmuştur. TiB₂ ün iyi elektrik ve termal iletkenliğe

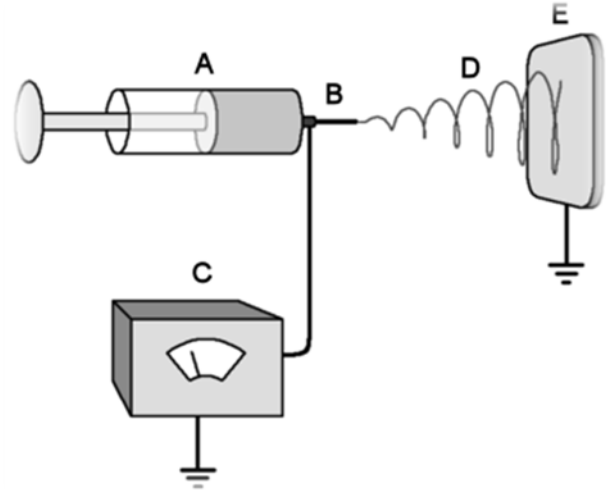
sahip olmasa elektrot olarak kullanılmasına, termal şoklara ve kimyasallara karşı dirençli olması refrakter ve seramik malzemesi olarak kullanılmasına, yüksek sertliğe sahip olması zırh yapımında kullanılmasına neden olmuş ve kullanım alanı savunma sanayinde hızla artmıştır. TiB₂ tek başına pek çok alanda kullanılmasının yanı sıra başka bileşenlerle yaptığı kompozit malzemelerle de yeni kullanım alanları bulmuştur (Maraşlıoğlu , 2005).

Elektro eğirme yöntemi sol jel tekniği ile hazırlanmış titanyum dioksit nanofiberleri üretmek için oldukça basit ve çok yönlü bir yöntemdir (Park , Lee ve Hwang , 2011).

Nanolif üretim yöntemleri arasında elektrostatik yöntemle elde edilen lifler istenilen tüm özellikleri sağlayabilmektedirler, lif inceliği kontrol altında tutulabilmektedir. Bu yöntemde, polimer çözeltisi veya lif eriyiğinden lif eldesi için elektrostatik kuvvet kullanılmaktadır.

Herhangi bir yüzey gerilimine sahip olmayan polimer çözeltisi, özel tasarlanmış ve çok ince yapıdaki jet düzesinden geçirilerek düzenin karşısına yerleştirilmiş olan topraklanmış hedefe doğru akmaktadır. Lif ışını şeklinde topraklanmış yüzeyde biriken lifler ise sürekli olarak çekilmektedirler. Böylece elektroğirme yöntemi, polimerlerin önce çok yüksek voltajlı elektrik akımı ile yüklenmeleri daha sonra da bir düzeden topraklı bir plakaya doğru akmaları esnasında katılaşmaları ve lif halini almaları şeklinde özetlenebilmektedir (Celep , 2007).

Elektro eğirme yöntemi deney düzeneği Şekil 1 de verilmektedir. Temel olarak besleme ünitesi yani şırınga, toplayıcı ve yüksek voltaj güç kaynağından oluşur.



Şekil 1. Elektro eğirme deney düzeneği

- A:** Şırınga,
B: metal uç
C: yüksek voltaj güç kaynağı
D: oluşan fiberler
E: toplayıcı plaka

Elektroğirme işleminde bir şırıngaya takılı iğnenin ucunda ya da kapilerin ucunda asılı olan polimer çözelti damlasına elektrik akımı uygulanır. Kapiler ucuna beslenen polimer çözeltisinin akışı hızı bir pompa ile kontrol edilir ya da yerçekimiyle damla oluşması sağlanır. Elektrot ya polimer çözeltisinin içine batırılır ya da kapilerin ucuna bağlanır.

Uygulanan elektrik alan, damlayı, "Taylor Konisi" olarak adlandırılan koni şekline girmeye zorlar. Belirli bir voltaj değeri aşıldığında elektriksel kuvvet baskın hale gelir ve Taylor Konisinin ucundan yüklü polimer jeti fıskırır. Buharlaştırma ve bükülme kararsızlıkları yardımıyla jet katılarak fiberler elde edilir (Çakmakçı , 2009).

2. Materyal ve Metot

Nanofiber elde etmek için kullanılacak çözelti TiO₂ hazırlanması aşamasında ilk olarak; etil alkol içerisinde belirli oranlarda; tetrabutyl ortotitanat (C₁₆H₃₆O₄Ti) ve dietanolamin (C₄H₁₁NO₂) ilave edilerek ve oda sıcaklığında berrak sol olana kadar manyetik karıştırıcı içinde karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken TiO₂ çözeltisinin içerisinde belirli oranda polietilenglikol HO(C₂H₄O)_nH çok yavaş bir şekilde eklenir. Daha sonra elde edilen TiO₂ için uygun olacak oranda B₂O₃ tartılır. Tartılan

B₂O₃ üzerine miktara uygun etil alkol ilave edilir ve çözünmesi için manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılır. Çözölmüş hale gelen B₂O₃ önceden hazırlanmış olan TiO₂ ye eklenir. Ardından fiberleşmeyi sağlaması amacı ile çözelti içerisine PVP (C₆H₉NO)n etanol içerisinde çözülerek eklenir.

Nanofiberler cam altlıklar üzerine elde edilmiştir. Cam altlıkların temizliği oldukça önemlidir. Çünkü herhangi bir kirlilik barındırması fiberlerin safsızlığına etki edebilir. Temizleme işlemi NaOH çözeltisi , saf su ve H₃PO₄ çözeltisi kullanılarak yapılmaktadır. Öncelikle NaOH çözeltisi içerisinde 10 dakika bekleyen cam altlık kurutulduktan sonra saf su içerisine konulur. Saf su içerisinde 10 dakika bekledikten sonra tekrar kuruması beklenir. Kuruyan cam altlık bu defa da 10 dakika H₃PO₄ çözeltisi içerisinde bekletilir. H₃PO₄ çözeltisi içerisinden alınan cam altlık son aşama olan saf su içerisine konulur 10 dakika sonra kurutulur ve temizleme işlemi tamamlanmış olur.

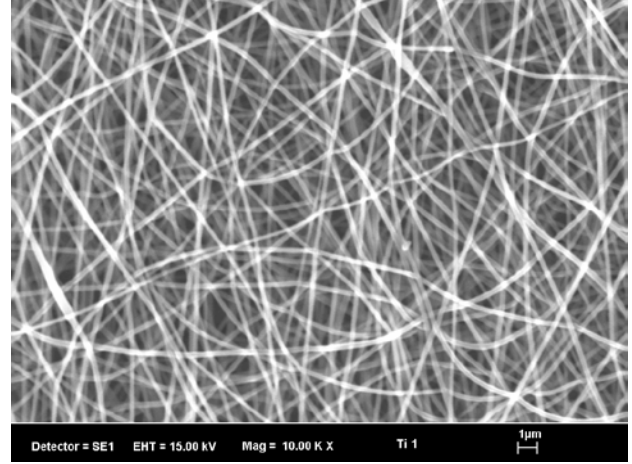
Hazırlanan çözelti 5ml'lik paslanmaz çelik uçlu şırınga içerisine çekilerek elektro eğirme deney düzeneğine yerleştirilir. Uzaklık sabit tutulup uygulanan gerilim değiştirilerek yani farklı elektrik alanlarda nanofiberler üretilmiştir.

Üretilen nanofibeler 500 °C de yaklaşık 2 saat ısıtılı işleme tabi tutularak PVP'nin uzaklaşması yalnızca kristalize bor katkılı TiO₂ nanofiberlerin oluşması sağlanmıştır.

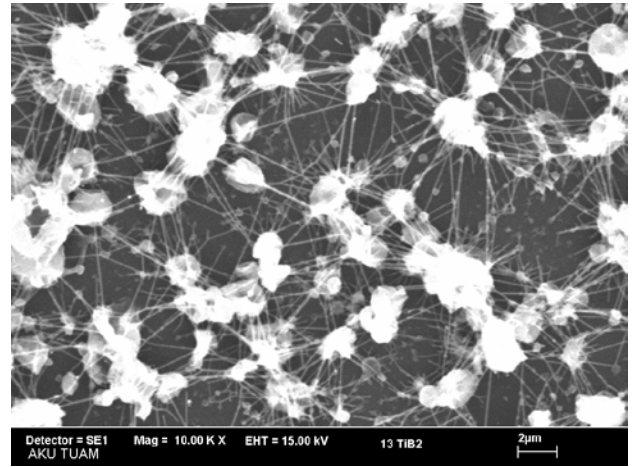
3. Bulgular

Şekil 2 ve 3'de sırasıyla ısıtılı işlem öncesi elektro eğirme yöntemi ile üretilen TiO₂ ve Bor katkılanmış TiO₂ nanofiberlerin SEM ile çekilmiş görüntüleri verilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi bor katkılanmadan oluşan TiO₂ nanofiberler oldukça iyi oluşturulmuşken bor katkılı olduktan sonra üretilen nanofiberlerin Şekil 2 den de görüldüğü gibi çok fazla boncuklanma meydana gelmiştir. Bunun sebebinin akış hızı, uygulanan gerilim ve iki plaka arasındaki uzaklığın optimum şartlarda tam olarak ayarlanamadığı içindir. Şekil 4'de ve Şekil 5' de sırasıyla TiO₂'in ve Bor katkılanmış TiO₂'in kristal yapısını belirleyebilmek için çekilen XRD grafikleri verilmektedir.

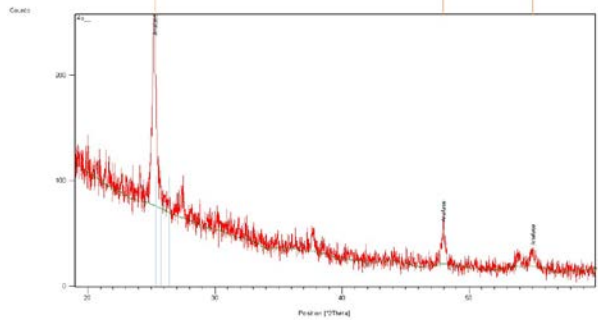
Grafiklerden TiO₂'in anataz formunda tetragonal yapıda kristal yapının olduğu görülmektedir. TiO₂'in için anataz formu düşük sıcaklıklarda kararlı olduğu için bu değişik uygulama alanları için istenilen bir durumdur. Şekil 5'de yine TiO₂'in anataz formunun yanında TiB₂ pikleri de görülmektedir.



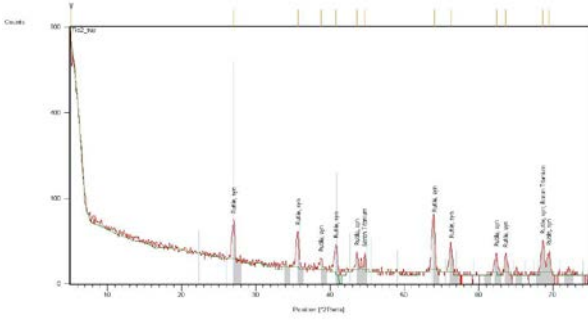
Şekil 2. Elektro eğirme yöntemi ile üretilmiş katkısız TiO₂ nanofiberlerin , ısıtılı işlem öncesi SEM görüntüsü , 10.00 KX büyütme



Şekil 3. Elektro eğirme yöntemi ile üretilmiş B katkılı TiO₂ nanofiberlerin ısıtılı işlem öncesi SEM görüntüsü , 10.00 KX büyütme



Şekil 4. TiO₂ XRD grafiği



Şekil 5. Bor katkılı TiO₂ XRD grafiği

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan denemelerde Bor katkılı TiO₂ fiber oluşumu istenildiği gibi düzgün şekilde oluşmamıştır. İstenmeyen bead (boncuk) oluşumu meydana gelmiştir. Fiber oluşmamasına neden olacak etkenler düşünüldüğünde uygulanan akım şiddeti düşük gelmiş olabilir. Bu da elektrik alanın gücünü düşürür ve bu da solün hareketi için yeterli olan elektrik alanın meydana gelmediği anlamına gelir. Bu durumda şırıngadan istenmeyen boncuklar atılmıştır.

Bir diğer neden olarak ise akış hızının fazla olmuş olması gösterilebilir. Bu durumda daha fazla sol beslenmesi meydana gelir ve bu da lif çapının artmasına neden olur. Bunun sonucunda ise yine boncuklanma meydana gelebilir.

Çözeltiden elde edilen tozun XRD ölçümleri alınmış ve TiO₂ anataz kristal yapısı elde edilmiştir.

Teşekkür

Süleyman Demirel Üniversitesi Proje Birimine 3158_YL_12 No'lu BAP Projesinde bu çalışmayı desteklediği için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Celep, Ş., 2007. Nanoteknoloji Ve Tekstilde Ugulama Alanları , Çukurova Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çakmakçı, E., 2009. Elektrosinning Yöntemi İle Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi Ve Karakterizasyonu.
- Maraşlıoğlu, D., 2005. *Titanyum Diborür (TiB₂) Üretimi*, Gazi Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Nazlıcan, Z.,2009. *Titanyum-Bor Bileşiklerinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ile İncelenmesi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Park , J.Y., Hwang , K.J., Lee , J.W., Ve Lee , I.H., 2011. Fabrication and characterization of electrospun Ag doped TiO₂ nanofibers for photocatalytic reaction, *J Mater Sci (2011) 46:7240–7246*.