

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR İÇERİKLİ NANOMALZEME ÜRETİM**  
**OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Mehtap ÖZDEMİR KÖKLÜ**

**Temmuz, 2012**  
**İZMİR**

# **BOR İÇERİKLİ NANOMALZEME ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

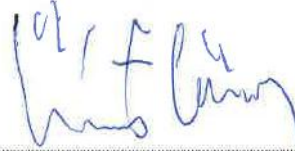
**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Doktora Tezi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü**

**Mehtap ÖZDEMİR KÖKLÜ**

**Temmuz, 2012  
İZMİR**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MEHTAP ÖZDEMİR KÖKLÜ, tarafından PROF. DR. ÜMİT CÖCEN yönetiminde hazırlanan “BOR İÇERİKLİ NANOMALZEME ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ümit CÖCEN

Yönetici



Prof. Dr. Erdal ÇELİK

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Prof. Dr. Metin TANOĞLU

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Yrd.Doç.Dr. Aylin ZIYLAN ALBAYRAK

Jüri Üyesi



Yrd.Doç.Dr. Atilla EVCİN

Jüri Üyesi



Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, başlangıcından sonuna kadar, gerekli bütün yardım, öneri ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım danışmanım Prof. Dr. Ümit CÖCEN'e, çalışmamda değerli yorum ve önerileri ile katkıda bulunan Prof. Dr. Erdal ÇELİK'e, Prof. Dr. Metin TANOĞLU'na ve Yrd. Doç. Dr. Aylin ZIYLAN ALBAYRAK'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana her konuda destek olan çalışma arkadaşım Aslıhan SÜSLÜ'ye, manevi destekleri için Funda AK AZEM, Işıl BİRLİK ve Esra DOKUMACI'ya, Almanya'da deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmeme yardımcı olan Onur ERTUĞRUL'a ve doktora yapmam için olanak sağlayan bursiyeri olduğum Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve özellikle eşim Ali KÖKLÜ'ye sonsuz teşekkür ederim.

**Mehtap ÖZDEMİR KÖKLÜ**



# BOR İÇERİKLİ NANOMALZEME ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

## ÖZ

Günümüzde yaygın kullanım alanına sahip olan bor bileşikleri yüzyıla damgasını vuracak değerde olup, en büyük bor kaynaklarına sahip olan ülkemiz için çok büyük önem arz etmektedir. Bu kaynakların etkin bir şekilde değerlendirilerek yüksek katma değerli bor ürünlerinin üretilmesi Türkiye'nin refahı ve geleceğimiz için çok önemlidir. Üretim teknolojileri geliştirilen başlıca bor bileşikleri bor karbür, bor nitrür, bor hidrür, bor alaşımları ve alumina borattır. Bor karbür nanofiberler ekstra sertlik, hafiflik, yüksek elastik modülü ve nötron yakalama kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı balistik uygulamalarda ve nükleer santrallerde, alumina borat nanofiberler ise yüksek ergime sıcaklığı, düşük yoğunluk, düşük ısıl genleşme katsayısı ve sürünme direnci gibi özelliklerinden dolayı kompozitlerde ve elektronik seramiklerde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu çalışmada bor karbür ve alumina borat nanofiberler elektro-eğirme veya nanokalıp yöntemi ile üretilmeye çalışılmıştır.

Elektro-eğirme yöntemi ile bor karbür nanofiber üretmek için iki farklı yöntem izlenmiştir. Birinci yöntemde borik asit, bor isopropoksit ve borane 1,2-bis(tert-butylthio)ethane kompleks başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile fiberler üretilmiştir. Fiber üretimi sırasında çözelti akış hızı, uygulanan gerilim ve altlık ile iğne ucu arasındaki mesafe gibi elektro-eğirme parametrelerinin fiber yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. İkinci yöntemde, poliakrilonitril/dimetilformamit çözeltisinden üretilen PAN nanofiberler nanokalıp ve karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Alumina borat nanofiber üretiminde başlangıç malzemesi olarak aluminyum katkılı borik asit veya aluminyum nitrat/borik asit kullanılmıştır. Üretim sırasında viskozitenin fiber yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Gerekli faz dönüşümlerini sağlamak üzere fiberlere ısıl işlem uygulanmıştır. Çözelti hazırlama, elektro-eğirme, ısıl işlem öncesi ve sonrası gibi fiber üretiminin tüm aşamalarında gerekli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Yapılan alışmalar sonucunda birinci yöntemle üretilen fiberlerde kısmen faz dönüşümleri gerçekleştirilmiş ancak fiber yapısı korunamamıştır, nanokalıp yöntemi ile borkarbür/karbon nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan alüminyum katkılı borik asit veya alüminyum nitrat/borik asit başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmalarda alumina borat nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Elektro-eğirme, bor karbür, alumina borat, nanofiber, nanokalıp

# INVESTIGATION OF PRODUCTION POSSIBILITIES OF NANOMATERIAL WITH BORON CONTENT

## ABSTRACT

Boron compounds, which have a wide use nowadays, are so remarkable that they leave their mark on the century and are very important for our country, since it has the greatest boron resource. The fact that high value-added boron products must be made by using the resources effectively is very important for the welfare and the future of Turkey. Boron compounds, whose production technologies are developed, include boron carbide, boron nitride, boron hydride, boron alloy and aluminium borate. Boron carbide nanofibers, due to features such as extra hardness, lightness, high elastic module and neutron capture, have a wide application field in ballistic applications and nuclear reactors. Alumina borate nanofibers, owing to features like high melting temperature, low density and temperature expansion coefficient and creep resistance, have applications in composite and electronic ceramics. In this study, boron carbide and aluminium borate nanofibers have been produced by electrospinning or nanotemplate technique.

Two different methods were used to produce boron carbide nanofiber by the electrospinning. In the first method, fibers were produced from solutions prepared from boric acid, boron isopropoxide and borane 1,2-bis(tert-butylthio)ethane complex precursors by using electro-spinning method. During the nanofiber production, parameters affecting the fiber morphology, such as solution flow rate, the distance between the needle tip and collector, and the applied voltage, were also investigated. In the second method, PAN nanofibers produced from polyacrylonitrile/dimethylformamide solution were used as a nanotemplate and carbon source. Aluminium acetate stabilized with boric acid or boric acid/aluminium nitrate was used as precursors so as to fabricate aluminium borate nanofibers. The effect of viscosity on the morphology was also investigated. Heat treatment was applied to produced fibers to provide phase change in the fibers. All required

characterization processes have been implemented at all levels of fiber production including the solution preparation, electrospinning, and pre- and post- heat treatment.

A phase change has occurred partially in fibers produced with the first method however the fiber structure could not be preserved. B<sub>4</sub>C/C nanofiber production has occurred through the nanotemplate method. On the other hand, aluminium borate nanofibers have been produced successfully using aluminium acetate stabilized with boric acid or boric acid/aluminium borate precursor.

**Keywords:** Boron carbide, aluminium borate, nanofiber, electrospinning, nanotemplate

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>BÖLÜM BİR – GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ – BOR İÇERİKLİ NANOFİBERLER.....</b>	<b>8</b>
2.1 Bor Karbür .....	9
2.1.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	9
2.1.2. Bor Karbür Üretimi .....	11
2.2 Bor Nitrür.....	15
2.2.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	15
2.2.2. Bor Nitrür Üretimi .....	17
2.3 Aluminyum Borat .....	18
2.3.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	18
2.3.2. Alumina Borat Üretimi.....	19
2.4 Bor Hidrür.....	20
2.4.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	20
2.4.2. Sodyum Bor Hidrür Üretimi.....	21
2.4.2.1 Brown- Schlesinger Süreci.....	22
2.4.2.2 Bayer Süreci.....	23
<b>BÖLÜM ÜÇ – NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİM YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>24</b>
3.1 Kendiliğinden Tutunma Yöntemi .....	24
3.2 Çekme Yöntemi .....	25
3.3 Faz Ayırma Yöntemi .....	27
3.4 Nano-kalıp Yöntemi .....	29
3.5 Elektro-eğirme Yöntemi .....	30

3.6 Ergiyik Püskürtme Yöntemi .....	31
2.7 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	32
3.8 Lazer Buharlaştırma Yöntemi.....	34
<b>BÖLÜM DÖRT –ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE FİBER ÜRETİMİ... 36</b>	
4.1 Sol-Jel Yöntemi .....	36
4.1.1 Sol-Jel Yönteminin Basamakları.....	38
4.1.1.1 Karıştırma.....	40
4.1.1.2 Jelleşme .....	41
4.1.1.3 Yaşlandırma .....	41
4.1.1.4 Kurutma .....	42
4.1.1.5 Kalsinasyon/ Sinterleme.....	42
4.1.2 Sol-Jel Yöntemini Etkileyen Parametreler .....	42
4.1.2.1 pH Etkisi .....	42
4.1.3 Sol-Jel Yönteminin Başlıca Uygulama Alanları .....	43
4.1.4 Sol-Jel Yönteminin Avantajları.....	44
4.1.5 Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları .....	45
4.2.Elektro-Eğirme Yöntemi.....	45
4.2.1 Giriş .....	45
4.2.2 Elektro-Eğirme Sistemi .....	47
4.2.3 Elektro-Eğirme İşlemini Etkileyen Parametreler .....	52
4.2.3.1 Çözelti Özellikleri .....	53
4.2.3.1.1 Viskozite.....	53
4.2.3.1.2 Yüzey Gerilim Kuvveti. ....	56
4.2.3.1.3 Çözelti İletkenliği. ....	56
4.2.3.1.4 Çözücünün Dielektrik Sabiti. ....	58
4.2.3.1.5 Çözücünün Uçuculuğu. ....	58
4.2.3.2 İşlem Parametreleri .....	59
4.2.3.2.1 Uygulanan Voltaj.. ....	59
4.2.3.2.2 Çözelti Akış Hızı. ....	60

4.2.3.2.3 Çözelti Sıcaklığı. ....	61
4.2.3.2.4 Toplayıcı Altlık. ....	61
4.2.3.2.5 İğne Çapı. ....	61
4.2.3.2.6 İğne Ucu ile Altlık Arasındaki Mesafe. ....	61
4.2.3.3 Çevre Koşulları ....	62
4.2.3.3.1 Nem. ....	62
4.2.3.3.2 Atmosfer Cinsi. ....	62
4.2.3.3.3 Basınç. ....	63
4.4 Elektro-Eğirme Yöntemine Kullanılan Altlık Çeşitleri ....	63
4.4.1 Elektro-Eğirme Yöntemine Kullanılan Altlıkların Özellikleri.....	63
4.4.2 Elektro-Eğirme Yöntemine Kullanılan Altlıkların Şekli.....	64
4.5 Elektro-Eğirme ile Üretilen Nanofiberlerin Özellikleri.....	68
4.5.1 Fiber Boyu.....	68
4.5.2 Yüzey Özellikleri ....	68
4.5.3 Moleküler Seviyede Dizilimi ....	69
4.6 Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilen Nanofiber Tipleri.....	69
4.6.1 Çekirdek/Kılıf Nanofiberler ....	69
4.6.2 Nanotüpler.....	71
4.6.3 Gözenekli Nanofiberler ....	72
4.7 Nanofiber ve Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	74
4.7.1 Nanofiber Takviyeli Kompozitler ....	74
4.7.2 Filtre Uygulamaları ....	75
4.7.3 Biomedikal Kullanım ....	76
4.7.4 Koruyucu Kıyafetler.....	76
4.7.5 Enzim ve Katalizörlerde Nanofiberler ....	77
4.7.6 Tarımsal Uygulama ....	77
4.7.7 Sensörler.....	77
4.7.8 Elektrot Malzemeler.....	78
4.7.9 Elektronik ve Optik Aygıtlar.....	78
4.7.10 Nano-Kalıplar.....	79

<b>BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>80</b>
5.1 Malzemeler .....	81
5.2 Üretim Prosesi.....	82
5.2.1 Çözelti Hazırlama.....	83
5.2.2 Elektro-eğirme Yöntemi İle Fiber Üretimi.....	84
5.2.3 Isıl İşlem .....	85
5.2.4 Bor İçerikli Çözeltilerden Fiber Üretimi .....	86
5.2.4.1 Borik Asit.....	86
5.2.4.1.1 Borik Asit (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )+ Polyvinilpyrrolidone (PVP).....	86
5.2.4.1.2 Borik asit (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )+ Polivinil alkol (PVA).....	87
5.2.4.2 Bor Isopropoksit.....	87
5.2.4.3 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks.....	88
5.2.4.4 Aluminyum Katkılı Borik Asit .....	90
5.2.4.5 Aluminyum Nitrat ve Borik Asit .....	90
5.2.2 Bor Karbür Nanofiberlerin PAN Nanokalıp Kullanılarak Üretilmesi.....	91
5.2.2.1 PAN Nanofiberlerin Elektro-Eğirme Yöntemi ile Üretimi.....	91
5.2.2.2 PAN Nanofiberlerin Kararlı Hale Getirilmesi .....	92
5.2.2.3 PAN Nanofiberler Üzerine Bor Oksit Çöktürülmesi .....	92
5.2.2.4 BO/S-PAN Nanofiberlerin Isıl İşlemi .....	94
5.3 Karakterizasyon .....	94
5.3.1 Çözelti Karakterizasyonu .....	94
5.3.1.1 Bulanıklık Testi.....	94
5.3.1.2 Çözeltilerin pH Değerleri.....	95
5.3.1.3 Reolojik Testler.....	95
5.3.2 Malzeme Karakterizasyonu .....	95
5.3.2.1 Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre (DTA-TG).....	95
5.3.2.2 Fourier Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR) .....	95
5.3.2.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD).....	96
5.3.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	96
5.3.2.5 Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) .....	96



## **BÖLÜM ALTI – DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER ..... 97**

6.1 Bor Karbür Nanofiber Üretimi .....	97
6.1.1 Borik Asit/PVP Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi .....	97
6.1.1.1 Çözelti Özellikleri .....	97
6.1.1.2 Malzeme Özellikleri.....	102
6.1.1.2.1 Isıl İşlem Öncesi.....	102
6.1.1.2.2 Isıl İşlem Sonrası.....	105
6.1.1.3 Sonuç.....	106
6.1.2 Borik Asit/PVA Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi.....	107
6.1.2.1 Çözelti Özellikleri .....	107
6.1.2.2 Malzeme Özellikleri.....	108
6.1.2.2.1 Isıl İşlem Öncesi.....	108
6.1.2.2.2 Isıl İşlem Sonrası.....	109
6.1.2.3 Sonuç.....	112
6.1.3 Bor İsopropoksit Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi.....	112
6.1.3.1 Çözelti Özellikleri .....	112
6.1.3.2 Malzeme Özellikleri.....	113
6.1.3.2.1 Isıl İşlem Öncesi.....	113
6.1.3.2.2 Isıl İşlem Sonrası.....	117
6.1.3.3. Sonuç.....	118
6.1.4 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan Kompleks Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi .....	119
6.1.4.1 Çözelti Özellikleri .....	119
6.1.4.2 Malzeme Özellikleri.....	120
6.1.4.2.1 Isıl İşlem Öncesi.....	120
6.1.4.2.2 Isıl İşlem Sonrası.....	121
6.1.4.3 Sonuç.....	123
6.1.5 Nanokalıp Yöntemi ile B <sub>4</sub> C Nanofiber Üretimi .....	123
6.1.5.1 Çözelti Özellikleri .....	123
6.1.5.2 Malzeme Özellikleri.....	124

6.1.5.2.1 Isıl İşlem Öncesi. ....	124
6.1.5.2.2 Isıl İşlem Sonrası. ....	134
6.1.5.2.2.1 PAN Nanofiberlerin Stabilizasyonu (S-PAN).....	134
6.1.5.2.2.2 S-PAN Nanofiberlerin Bor ile Kaplanması. ....	135
6.1.5.2.2.3 Bor/S-PAN Nanofiberlerin Isıl İşlemi (C-PAN). ....	139
6.1.5.3 Sonuç.....	150
6.2 Alumina Borat Nanofiber Üretimi.....	150
6.2.1 Alüminyum Katkılı Borik Asit Başlangıç Malzemesinden Nanofiber Üretimi .....	151
6.2.1.1 Çözelti Özellikleri.....	151
6.2.1.2 Malzeme Özellikleri.....	152
6.2.1.2.1 Isıl İşlem Öncesi. ....	152
6.2.1.2.2 Isıl İşlem Sonrası. ....	158
6.2.1.3 Sonuç.....	168
6.2.2 Alüminyum Nitrat ( $Al(NO_3)_3$ ) ve Borik Asit ( $H_3BO_3$ ) Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi.....	169
6.2.2.1 Çözelti Özellikleri.....	169
6.2.2.2 Malzeme Özellikleri.....	171
6.2.2.2.1 Isıl İşlem Öncesi. ....	171
6.2.2.2.2 Isıl İşlem Sonrası. ....	172
6.2.2.3 Sonuç.....	174
<b>BÖLÜM YEDİ– SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>175</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>179</b>

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

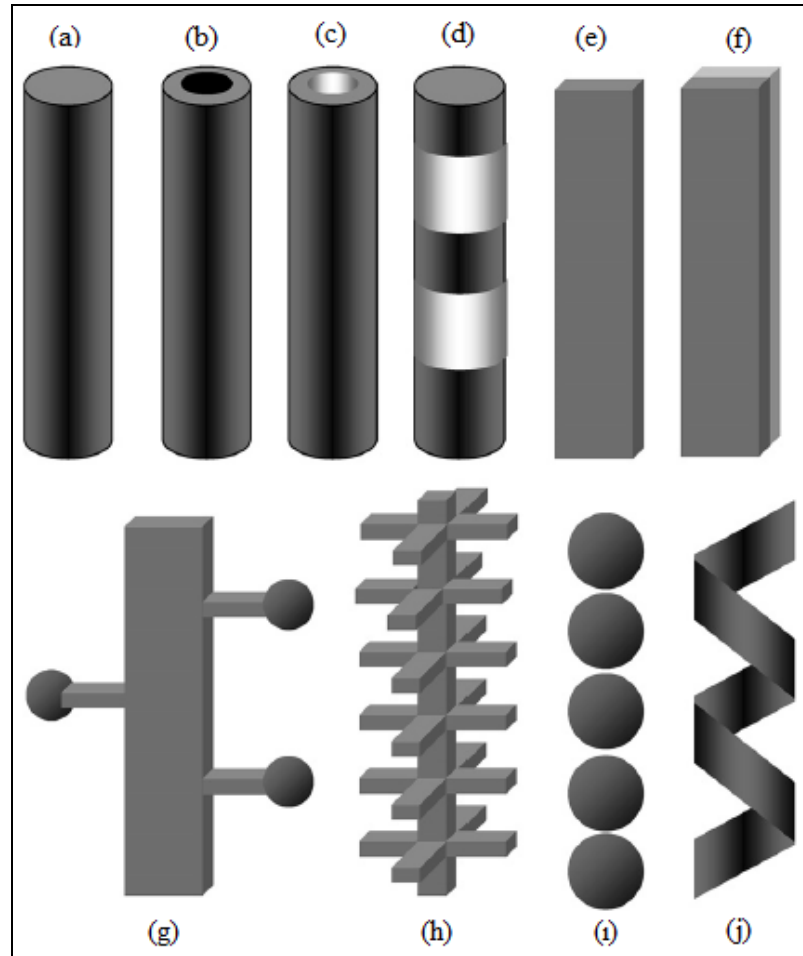
Literatür anlamı ile nano mertebede teknoloji yapılması anlamına gelen nanoteknoloji, nanoyapıdaki malzemelerin üretimi, incelenmesi, geliştirilmesi ve uygulama alanlarında kullanılması ile ilgilenir. Nanomalzemeler, moleküller ile sonsuz büyüklükteki sistemler arasında köprü kurmaktadır. Makroskopik ölçekten nano-ölçeğe doğru gidildikçe malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Malzeme özelliklerinin boyuta göre değişmesi yeni teknolojilerin ve yeni aletlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu teknolojiye faydalanarak kendini oluşturan ve yenileyen sistemler, çok daha hızlı çalışan bilgisayarlar, vücuda adapte olabilen giysiler, ekonomik uzay araştırmaları ve seyahatleri, tıpta hasta hücreleri bulup yok eden nanorobotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş donanımları gibi tüm alanlarda özellikleri artırılmış ürünler üretilmeye başlanmıştır (Gogotsi, 2006), (Ramakrishna, Fujihara, Teo, Lim, ve Ma, 2005), (Miller, Seratto, ve Cardences, 2006).

Bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör, elektronik aygıtlar üretilmiştir. Bu çalışmalar dünyanın birçok yerinde aktif şekilde devam etmektedir. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini ortak bir noktada buluşturmuştur (Ramakrishna ve ark., 2005), (Miller ve ark., 2006).

Nomalzemeler literatürde genellikle boyutsal olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre (Miller ve ark., 2006):

- 0-D nanomalzemeler (nanopartikül)
- 1-D nanomalzemeler ( nanofiber , nanotüp, nanotel)
- 2-D nanomalzemeler (nanofilm)

Nanofiber, nanotüp (boşluklu fiber) ve dolgulu nanofiber gibi bir boyutlu nanomalzemeler mekanik, elektronik ve diğer birçok eşsiz özelliklerinden dolayı nanoteknolojinin en ilgi çekici konuları arasında yer almaktadır. Yüksek yüzey alanı, esneklik ve yöne bağlı yüksek mekanik kuvvet gibi özellikleri nedeni ile tekstilden havacılığa kadar pek çok alanda uygulama imkanı bulmaktadır. Şekil 1.1’de bugüne kadar üretilmiş 1-D nanomalzemeler gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Bir boyutlu değişik nanoyapılar. (a) Nanoteller ve nanoçubuklar, (b) çekirdek-kılıf nanofiber, (c) nanotüpler/nanoborular, (d) heteroyapılar, (e) nanoşeritler, (f) nanobantlar, (g) dentritler, (h) hiyerarşik nanoyapılar (i) kendi kendine biraraya gelen nanoküreler, (j) nanoyaylar, (Kuchibhatla, Karakoti, Bera, Seal, 2007)

Nanofiber terimi birkaç tanıma sahiptir. Nano ön eki genellikle fiber çapının 100 nm'den az olduğunu belirtir. Ancak literatürdeki birçok çalışmada çapları 1  $\mu\text{m}$ 'ye

kadar olan fiberler de nanofiber olarak tanımlanmıştır. Basitlik olması açısından tüm mikron altı çapa sahip fiberler nanofiber olarak adlandırılır (Heikkila, 2008 ).

Nanomalzemelerin üretilmesinde iki ana yaklaşım bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top down) olarak adlandırılan bu iki yaklaşım şu şekilde özetlenebilir:

1- Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder.

2- Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların üretimini ve işlenmesini ifade eder.

Teknolojinin bugünkü seviyesi dikkate alındığında yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımıyla gerçekleştirilmektedir (Miller ve diğer., 2006).

Bir boyutlu nanoyapılar birçok değişik yöntemle üretilmektedirler. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır: çekme yöntemi, faz ayırma, kendiliğinden tutunma, kimyasal buharlaştırma ile depolama (CVD), ergiyik püskürtme, nano-kalıp ve elektro-eğirme yöntemidir. Bu yöntemler arasından elektro-eğirme yöntemi mükemmel bir alternatif yöntem olup sonsuz uzunluk/çap oranında sürekli fiber üretimini mümkün kılan tek yöntemdir. Ayrıca bu yöntem ile çapı 10 – 200 nm aralığında nanofiberler üretmek ve gözenek boyutunu kontrol edebilmek olanaklıdır.

Elektro-eğirme yöntemi, polimer nanofiber üretiminde yaygın olarak kullanılmasına karşın, seramik nanofiber ve karbon nanofiber üretiminde ancak son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır.

Literatürde, niobyum oksit, nikel oksit, titanyum oksit gibi nanofiberlerin elektro-eğirme yöntemi ile üretimi konusunda yapılmış çalışmalar mevcut olup, bu yöntemin oksit olmayan seramik malzemeler ve karbon nanotüp gibi farklı malzemelere de uygulanması konusunda çalışmalar yapılmaktadır (Guan, Shao, Wen, Chen, Gong ve Yang, 2003), (Viswanathamurthi, Bhattacharai, Kim, Lee, Kim, ve Morris, 2003), (Li ve Xia, 2003), (Wang, Serrano ve Santiago-Aviles, 2003), (Sneddon, Pender, Forsthoefel, Kusari, ve Wei, 2004).

Bor karbür ( $B_4C$ ) çok iyi bir refrakter malzeme olup üstün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle büyük ilgi görmektedir. Kimyasal reaksiyonlara karşı dayanımının çok yüksek olması, düşük yoğunluk, yüksek termal kararlılık, yüksek sertlik, yüksek nötron yakalama kapasitesi ve mükemmel termoelektrik özellikleri nedeni ile birçok uygulama alanına sahiptir. Bu uygulama alanlarından bazıları abrasiv aşınma-dirençli malzemelerin ve seramik zırhların üretimidir. Ayrıca nükleer reaktörlerin nötron moderatörlerinde ve uzay uçuş uygulamalarında güç üreteçlerinde kullanılma olasılığı bulunmaktadır. Bor karbürün nanoteknoloji alanındaki uygulamaları göz önüne alındığında nanoyapıda bor karbür üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi konusundaki çalışmalar önem kazanmaktadır (Welna, Bender, Wei ve Sneddon, 2005), (Mondal ve Banthia, 2004).

Bor karbür nanofiber ürünler, toz formundaki mevcut bor karbür ürünlere göre çok daha hafif, daha sert, gelişmiş balistik ve aşınma performansına sahiptir. Balistik ve aşınma özellikleri malzemenin yoğunluğu ile ilişkilidir (Mohammadi ve Cass, 2009). Toz bor karbürün sıkıştırılması ile elde edilen ürünlerin yoğunluğu tanecikler arası boşluk nedeni ile düşük olmaktadır. Fiberlerin yoğunluğu ise daha fazla olduğu için fiber formdaki özellikler daha iyidir. Bu nedenle bor karbür nanofiberler daha geniş bir uygulama alanına sahip olabilir. Bor karbür nanofiber ve nanofiber kompozitlerin, yüksek sertlik, hafiflik ve yüksek elastik modülü gibi özelliklerinin kombinasyonu malzemeye son derece yüksek bir durdurma gücü verir. Bu nedenle bor karbür nanofiberler vücut zırhı, araç ve uçaklarda koruyucu zırh gibi balistik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, askeri ve ticari araçlarda patlayıcı cihazları yangın tehdidine karşı korumak için kullanılabilir. Askeri

uygulamaların ötesinde gelişmiş aşınma direnci sayesinde erozyon uygulamaları da dahil olmak üzere sivil uygulamalarda da kullanılabilir. Bor karbür nanofiberler istenilen malzeme özelliklerini sağlamak için diğer malzemeler ile birlikte de kullanılabilir (Mohammadi ve Cass, 2009).

Nanoyapıda, toz formunda bor karbürün üretiminin çok kolay olmasına karşın bor karbürün film veya nanofiber formunda üretimi oldukça zordur. Bugüne kadar bor karbür nanofiber üretimi ile ilgili yapılmış sadece birkaç çalışma bulunmaktadır (Welna, Bender, Wei ve Sneddon, 2005), (Pender, Forsthoefel ve Sneddon, 2003).

Karbon nanotüplerin keşfinden kısa bir süre sonra bor ve azot atomlarının karbonlarla yer değiştirebileceği yani bor nitür nanotüplerin de üretilebileceği tahmin edilmiş ve bu konuda çalışmalara başlanmıştır (Yap ve diğer., 2005). Bor nitür nanotüpler geniş bir bant aralığına ( $E_g = 5,5$  eV) sahip yarı iletken malzemedir ve sadece UV ışığı soğurabilir, bu özellikleri sayesinde boya maddeleri ile modifiye edilerek enerji kaynağı olarak kullanılabilir (Huang, Sandanayaka, Bando, Zhi, Ma, Shen ve ark., 2007). Ayrıca mükemmel mekanik ve termal özellikleri ile özellikle oksidasyona karşı yüksek dirençleri sayesinde yüksek sıcaklık kompozit malzemelerinde takviye elemanı olarak kullanılabilir. Bor nitürün elektriksel özellikleri tüp yapısından bağımsız olduğu için yeniden üretilbilirlik özelliklerinden dolayı nanoalet üretiminde oldukça büyük öneme sahiptir (Huang, Bando, Zhi, Golberg, Kurashima, Xu ve Gao, 2006). Y. Qiu ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yayınlanan çalışmada elektro-eğirme yöntemi ile üretilen PAN nanofiberler nanokalıp olarak kullanarak bor nitür nanofiberleri üretilmiştir (Qui ve ark., 2009). Ayrıca aynı yıl Salles ve arkadaşları sentezledikleri poly[B-(methylamino)borazine] kimyasalı ile hazırladıkları çözeltilen elektro-eğirme yöntemi ile bor nitür nanofiberleri üretmiştir (Salles, Bernard, Brioude, Cornu ve Miele, 2010).

Alumina fiberler en önemli mühendislik malzemelerinden olup düşük termal iletkenlik, iyi elektriksel yalıtkanlık, oksit olmayan malzemelere karşı yüksek direnç gibi özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık yalıtımı, yüksek sıcaklık reaksiyonlarında katalizör, yangın önleme, seramik, metal ve resin malzemelerine takviye malzemesi

gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Bor ile katkılandırılan alumina fiberler daha yüksek dayanıklılığa sahip olduklarından alumina borat nanofiber üretimi konusunda yapılan çalışmalar büyük bir öneme sahiptir (Dai, Gong, Kim ve Lee, 2002).

Bugüne kadar bor karbür nanofiber üretimi ile ilgili yapılmış sadece iki çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda nanofiber üretimi elektroçirime ve nano-kalıp yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve başlangıç malzemesi olarak  $6,6'-(CH_2)_6-(B_{10}H_{13})_2$ ,  $6-C_8H_{13}-B_{10}H_{13}$  gibi borazine ve borane denilen oldukça zehirli ve pahalı kimyasallar kullanılmıştır (Welna, Bender, Wei ve Sneddon, 2005). Ayrıca elde edilen son ürün saf bor karbür nanofiber olmayıp içerisinde safsızlık olarak karbon içermektedir.

Bor içerikli nanofiber üretiminde kullanılan kimyasalların oldukça zehirli ve maliyetli olması ayrıca fiber üretiminde kullanılan düzeneklerin karmaşık ve pahalı olması, bor içerikli nanofiber üretimi için yeni başlangıç malzemeleri kullanımını ve üretim yöntemlerinin araştırılmasını gerekli kılmaktadır. Ayrıca ülkemizin zengin bor kaynaklarının etkin bir şekilde değerlendirmek üzere ileri teknolojiler kullanılarak yüksek katma değerli bor ürünlerinin üretilmesi çok önemli bir gerekliliktir. Bu nedenle bu tez çalışmasında nanoelektronik, nanotriboloji ve nanomekanik gibi birçok uygulamalarda kullanmak için ekonomik üretim yöntemlerinden biri olan elektro-çirime tekniği ile bor içerikli nanofiberlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, viskozite ve pH gibi çözelti hazırlama parametreleri ile uygulanan voltaj, çözelti akış hızı ve altlık ile iğne ucu arası mesafe gibi üretim parametrelerinin ve farklı başlangıç malzemelerinin sonuçlara etkisi incelenerek, uygun başlangıç malzemeleri ve optimum üretim şartları belirlenmiştir. Malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, malzeme boyutu nanometre düzeyine indikçe farklılık göstermesinden dolayı üretilen nanofiberlerin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dispersif spektrometre (EDS) X-Işınları difraksiyonu (XRD), fourier transform infrared (FTIR) cihazları kullanılarak araştırılmıştır. Bunun yanında, üretim sırasında uygulanan ısıl işlem rejimini ve elde edilen nihai ürün miktarını belirlemek amacı ile diferansiyel termal analizi



/termogravimetre (DTA-TG) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara bağı olarak, B<sub>4</sub>C/C ve alümina borat nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir.

## BÖLÜM İKİ

### BOR İÇERİKLİ NANOFİBERLER

Bor bileşikleri günümüzde yaygın olarak yeni kullanım alanları bulmaktadır. Bu bileşikler yüzyıla damgasını vuracak değerde olup en büyük hammadde kaynağına sahip olan Türkiye için çok büyük önem arz etmektedir. Türkiye'nin refahı için bu kaynakların rasyonel olarak değerlendirilmesi geleceğimiz için çok önemlidir (Tokmak, 2004).

Bor bileşiklerinin yeni üretim tekniklerinin ve yeni kullanım alanlarının araştırılması ve geliştirilmesi konularında bilimsel ve teknolojik çalışmalar devam etmektedir. Amorf bor, kristalin bor, bor karbür, hegzagonal ve kübik bor nitrür ve bor alaşımları (ferro bor, nikel bor, kobalt bor) üretim teknolojileri geliştirilen başlıca bor bileşikleri arasındadır (Addemir, 2004).

Bu bileşiklerin bir boyutlu formda üretilmeleri, elektronik, fotonik ve mekanik gibi birçok teknolojik alanda bu malzemelerin uygulanabilirliğini arttırmaktadır (Li, McCann ve Xia, 2006). Çünkü bir boyutlu nanomalzemeler, çok küçük çap, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve küçük por boyutları gibi özelliklerinden dolayı hacimli (bulk) formlarına göre daha üstün özelliklere sahiptir (Lotus, 2009). Fiber çapı azaldıkça fiberlerin mekanik özellikleri artmaktadır (Dzenis, 2004). Yüksek yüzey alanı/hacim oranı verim artışına neden olurken, küçük çap ise malzemenin nanoparçacık gibi davranmasını sağlamaktadır. İnce fiberlerin yüksek mukavemet ve kırılma gerilimi gibi özellikleri seramiklerin özellikleri ile birleştirildiğinde, uzay ve havacılık uygulamalarında kullanılacak yüksek ısı ve aşınmaya dirençli kompozit malzemeler üretilmektedir (Welna, Wei, Bender, Krogman, Sneddon ve Allcock, 2005).

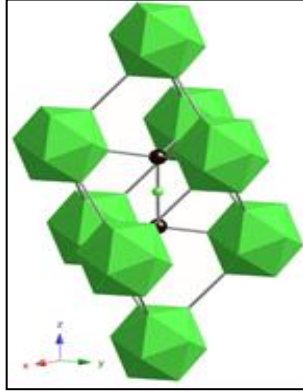
## 2.1 Bor Karbür

### 2.1.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bor karbür çok iyi bir refrakter malzeme olup, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle büyük ilgi görmektedir. Bu özellikler yüksek kimyasal ve termal kararlılık, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek nötron yakalama kapasitesi ve üstün yüksek sıcaklık termoelektrik özellikleri olup, bor karbürün birçok uygulama alanında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu uygulama alanlarından bazıları abrasiv aşınma-dirençli malzemelerin ve seramik zırhların üretimidir. Ayrıca, refrakter endüstrisinde antioksidan olarak, nükleer santrallerin basınçlı su reaktörlerinde ve radyasyondan koruyucu duvarlarda nötron emici olarak (Jung, Lee ve Kim, 2004), lepleme sanayinde aşındırıcı olarak, metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde, katı füze yakıtlarında, yüzey borlama reaktiflerinde, yüksek sıcaklığa dayanımı sayesinde diğer borürlerin sentezlenmesinde ara hammadde olarak ( $TiB_2$ ,  $SiB_2$ ,  $MoB_2$  vb.), yüksek çarpma direnci nedeniyle zırh yapımında kullanılmaktadır (Addemir, 2004). Bor karbür Amerikan Savunma Bakanlığı tarafından zırh üretiminde tercih edilmektedir. Ayrıca son yıllarda bor karbür, uygun bant aralığı nedeni ile mikroelektronik endüstrisinde p-tipi yarıiletken olarak kullanılmaya başlanmıştır (Hwang, Byun, Ianno, Dowben ve Kim, 1996).

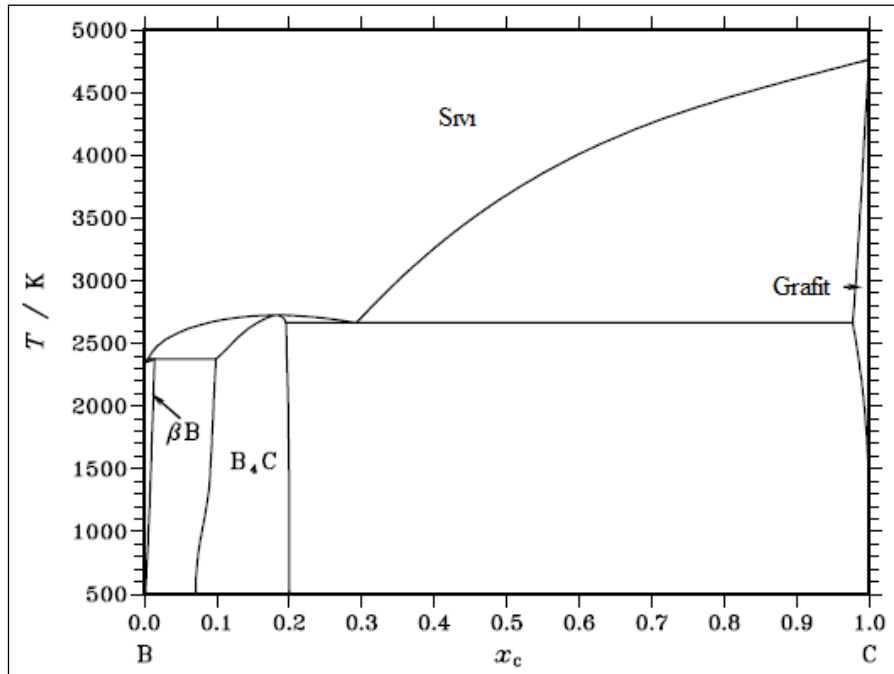
Tablo 2.1 Bor Karbürün Özellikleri (Addemir, 2004)

Özellik	Değeri
Yoğunluğu ( $g/cm^3$ )	2,51
Kristal Yapısı	Rombohedral
Ergime sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )	2450
Elektrik iletkenliği ( $25^{\circ}C$ , ohm.cm)	0,1-10
Isı iletim katsayısı ( $25^{\circ}C$ , $W/m^{\circ}K$ )	33,5



Şekil 2.1 Bor karbürün kristal yapısı. (Balakrishnarajan, Pancharatna, ve Hoffmann, 2007)

Kristal yapısı rombohedral olan bor karbür en kararlı kristal yapıya sahiptir ve stokiyometrisi  $B_{13}C_2$ ,  $B_{12}C_3$  veya  $B_4C$ 'dir (Şekil 2.1). Norbide olarak da adlandırılan  $B_4C$ 'nin genel formülü  $B_{12}C_3$  olup kristal yapısı  $B_{11}C$  icosahedra ve C-B-C intericosahedra zincirlerinden oluşmaktadır. Bor karbürün tetragonal ( $B_{50}C_2$ ,  $B_{50}C$ ,  $B_{48}C_3$ ,  $B_{51}C$   $B_{49}C_3$ ) ve orthorombik ( $B_8C$ ) faz yapıları da vardır ancak bunlar yarı karardır ve genellikle faz diyagramlarında gösterilmez (Şekil 2.2).



Şekil.2.2 B-C faz diyagramı (Sezer ve Brand, 2001)

### 2.1.2 Bor Karbür Üretimi

Toz formunda bor karbürün üretiminin çok kolay olmasına karşın bor karbürün film veya nanofiber formunda üretimi oldukça zordur.

Literatürde bugüne kadar bor karbür nanofiber üretimi ile ilgili yapılmış sadece birkaç çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda nanofiber üretimi elektro-eğirme ve nano-kalıp yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve başlangıç malzemesi (precursor) olarak 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>, 6-C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>-B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> gibi borazine ve borane denilen oldukça zehirli ve pahalı kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasalların katalizör etkisi ile 1,5-cyclooctadiene, 2,5-norbornadiene ve 1,4-cyclohexadiene ile birleşmesi sonucu:

- (1) 6-(5-Cyclooctenyl)-B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>,
- (2) 6-(5-Norbornenyl)-B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>,
- (3) 6-(4-Cyclohexenyl)-B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>,
- (4) 6,6'-(2,5-Norbornyl)-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>),
- (5) Poly(6-cyclooctenyldecaborane) (PCD,6),
- (6) Poly(6-norbornenyl-decaborane),

başlangıç malzemeleri üretilmiştir. Aynı başlangıç malzemesinden farklı ürünlerin oluşmasının nedeni kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarlarının ve reaksiyon sırasında kullanılan katalizörlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen bu kimyasallar arasından yüksek sıcaklıkta bor karbür dönüşümünün gerçekleştiği ve bor karbürün stokiometrik dengesini en iyi sağlayan başlangıç kimyasallarının 6,6'-(2,5-Norbornyl)-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>) ve Poly(6-cyclooctenyldecaborane) (PCD,6) olduğu görülmüştür (Wei, Carroll, ve Sneddon, 2006). Diğer kimyasallarda dönüşüm sonrasında son üründe karbon miktarının fazla olduğu görülmektedir.

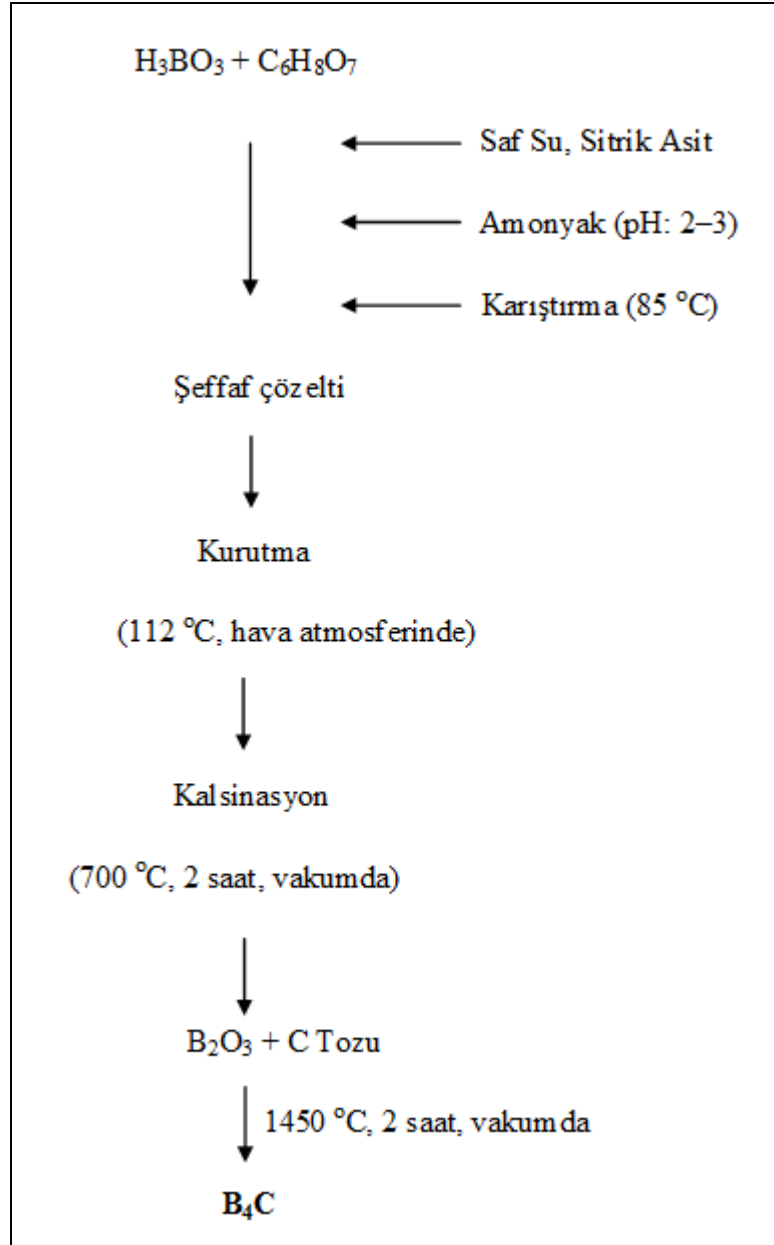
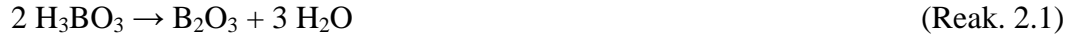
Üretilen başlangıç kimyasalları tetrahydrofuran (THF) içerisinde çözündürülerek şeffaf çözelti elde edilmektedir. Elde edilen bu çözeltiye elektro-eğirme (Welna ve ark., 2005) veya nano-kalıp (Pender ve ark., 2003) yöntemleriyle fiber formu verilerek bor karbür nanofiber üretimi gerçekleştirilmektedir.

Ancak bu kimyasalların üretimi oldukça kompleks reaksiyonlardan oluşmaktadır. Çözelti hazırlama sırasında katalizör olarak kullanılan  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ ,  $\text{L}=\text{PCy}_3$  ve  $\text{H}_2\text{IMes}$  kimyasalının atmosfer ortamında patlayıcı olması ve çok çabuk oksitlenmesi nedeni ile bu çözeltilerin hazırlanması “glovebox” adı verilen kapalı atmosfer kontrollü (vakum veya argon atmosferi) ortamlarda gerçekleşmektedir. İstenilen kimyasal üretimi gerçekleştikten sonra karışım içerisindeki safsızlıkların giderilmesi için karışıma 3 kez kolon kromatografi uygulanmıştır.

2002 yılında Sinha ve arkadaşları borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) başlangıç kimyasal maddesini kullanarak karbotermik yöntemle toz bor karbür üretimini iki aşamada gerçekleştirmişlerdir (Sinha, Mahata ve Sharma, 2002). Akım şeması Şekil 2.3’de verilen karbotermik süreç ile toz bor karbür üretiminin ilk aşaması sol-jel yöntemiyle  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{C}$  toz karışımının elde edilme ve ikinci aşaması ise yüksek sıcaklıkta bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), karbon (C) ile indirgenmesidir. Bu nedenle bor oksit süreçte önemli bir rol oynamaktadır. Gözeneksiz, yoğun, mikron altı boyutta bor karbür üretmek için bor oksidin saf, homojen, mikron boyutunda bir yapıya sahip olması istenir, bu özellikler sol-jel yöntemiyle çok basit bir şekilde gerçekleştirilebilir (Pierre, 1998), (Sinha, 2002).

Uygun miktarda borik asit saf su ile çözüldükten sonra teorik karbon miktarını sağlayacak sitrik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) ilavesi yapılır. Bu çözeltinin pH değeri 0.71 ’dir. Oluşacak jel yapısının kararlı olması ve bileşenlerin homojen bir şekilde dağılımını sağlamak için çözeltinin pH değerinin 2–3 aralığında olması gerekir. Bu nedenle çözeltiliye bazik özellikte % 25 ’lik amonyak ilavesi yapılır. 85 °C’de yeterli süre karıştırıldıktan sonra şeffaf bir çözelti elde edilir. Elde edilen çözelti yaklaşık 110°C’de normal hava atmosferinde kurutulup, çözeltideki su ve organik çözücülerin uçması sağlanarak jel yapı oluşturulur. Bir sonraki aşamada, yaklaşık 700 °C’de argon atmosferinde gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile bor oksit kristalleşmesi sağlanır (Sinha ve ark., 2002 ).

Proses sırasında borik asitin ve sitrik asitin parçalanması 2.1 ve 2.2 reaksiyonları ile verilmektedir (Alizadeh, Taheri ve Ehsani, 2004).



Şekil 2.3 Sol-gel yöntemiyle toz  $\text{B}_4\text{C}$  eldesi (Sinha ve ark., 2002).

Parçalanma reaksiyonlarına göre 1 mol  $\text{B}_2\text{O}_3$  eldesi için 2 mol  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve 3 mol C eldesi içinse 1 mol  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  kullanılmalıdır.



reaksiyonuna göre teorik başlangıç hammaddeleri için 2:1 oranında borik asit/sitrik asit suda çözünerek nihai ürünün stokiometriyi sağlanılmaya çalışılmıştır.

Bor karbür 1400°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda elektrik ark veya rezistans fırınlarında, borik asit ve karbonun (2.4) ve (2.5) reaksiyonları uyarınca karbotermik yöntemle üretilmektedir.



Borik asit ve sitrik asit başlangıç kimyasalları kullanılarak bor karbür üretilen diğer bir çalışma da Alizadeh ve ark. (2004), yaptığı çalışmadır. Bu çalışmada Alizadeh ve arkadaşları bor kaynağı olarak borik asit başlangıç maddesini karbon kaynağı olarak da petrol kokunu ve karbonu kullanmışlardır. Homojen bir karışım elde etmek için bu tozlar 1 saat öğütücüde karıştırılmıştır. Elde edilen homojen toz karışıma 1000 kPa basınç altında sıkıştırarak şekil verilmiştir. Elde edilen numunelere tüp fırında, argon atmosferinde, 1400-1500°C sıcaklık aralığına 100°C/dk hızla ısıtarak, 1 ve 5 saat süreyle ısıtma işlemi uygulanmış ve ısıtma işlemi sonrası 5°C/dk hızla soğutulmuştur. Elde edilen numunelere yapılan XRD analizleri B<sub>4</sub>C ve C tozlarının elde edildiğini göstermektedir.

Borik asit ve sitrik asit başlangıç kimyasalları kullanılarak bor karbür tozu üretilen diğer bir çalışmayı da Khanra yapmıştır (Khanra, 2007). Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanan numuneye karbotermik indirgeme yöntemi uygulanarak bor karbür tozu elde edilmiştir. Elde edilen çözelti 100°C'de 3 saat bekleterek kurutulmuş ve altın sarısı bir jel elde edilmiştir. Elde edilen jele grafit dirençli fırında, argon atmosferinde, 1000-1800°C arasında ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemde sonra yapıdaki fazlalık karbonun giderilmesi amacı ile numuneye hava atmosferinde 600°C'de 2 saat ısıtma işlemi uygulanmış ve B<sub>4</sub>C tozu elde edilmiştir. Ayrıca Khanra yaptığı bu çalışmada 1000°C'de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in oluştuğunu, sıcaklık 1200°C çıkarıldığında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piklerinin azaldığını, 1400°C'de B<sub>4</sub>C ün oluşmaya başladığını, 1600°C de ise oluşan bor karbür piklerinin şiddetlerinde artma olduğunu göstermiştir.



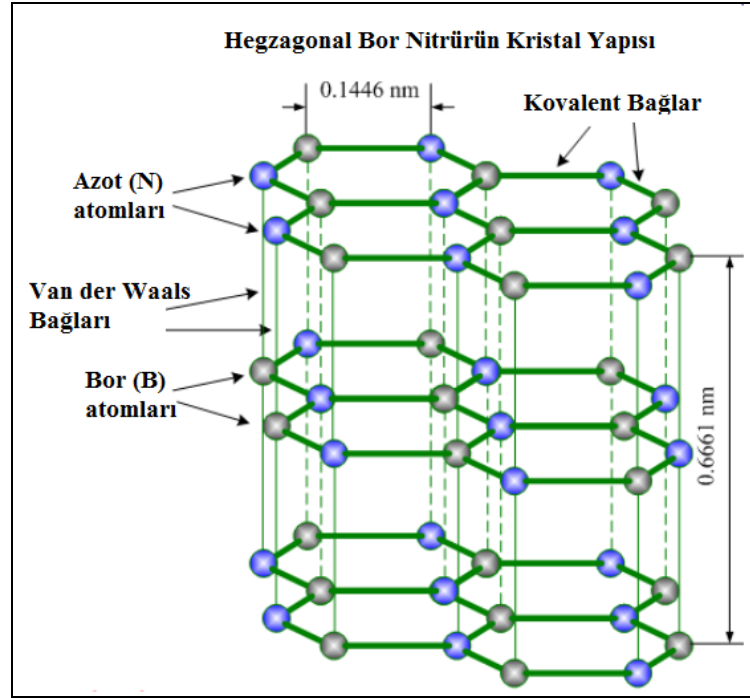
B-C faz diyagramından da anlaşılacağı üzere bor karbür dönüşümü 1450°C'de meydana gelmektedir (Şekil 2.2). Diğer taraftan incelenen bütün çalışmalarda bor karbür dönüşümü için uygulanan ısı işlemler 1100°C'nin üzerinde gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak Mondal ve Banthia (2002), yaptıkları bir çalışmada borik asit ve PVA başlangıç kimyasallarını kullanarak hava atmosferinde 800°C'de bor karbür tozu elde ettiklerini ileri sürmüşlerdir. Yaptıkları XRD analizi sonucu elde ettikleri difraksiyon piklerinin bor karbür pikleri ile bire bir çakışma göstermediğini, fakat hesapladıkları düzlemler arası mesafenin orthorombik bor karbür ile bire bir uyum sağladığını göstermişlerdir.

## 2.2 Bor Nitrür

### 2.2.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bor Nitrür, bor ve azot elementlerinin oluşturduğu, kimyasal formülü BN olan, kimyasal yöntemlerle üretilen bir bileşiktir. Genellikle bor oksit, karbon ve azot'un 1450-1600°C'de kimyasal reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir (Angın ve Aydın, 2003). Bor nitrür, hegzonal ve kübik olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir.

Hekzagonal bor nitrür, grafit ile aynı kristal yapıya sahip olmasından dolayı günümüzde "beyaz grafit" adı ile anılmaktadır (Hwang, Barakat, Muzafar, Kanjwal, Sheikh ve Kim, 2010). Yüksek kimyasal kararlılık, yüksek oksitlenme sıcaklığı, yüksek elektriksel direnci, termal iletkenliği, yüksek hidrojen depolama kapasitesi (Lin, Zheng, Shen ve Wei, 2007) ve geniş band aralığına (5,5 eV) sahip olması nedeni ile önemli malzemeler arasındadır (Qiu, Yu, Rafique, Yin, Bai ve Wang, 2009). Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluklu olanıdır (2,27 g/cm<sup>3</sup>). İneratmosferde 3000°C'ye kadar, hava ortamında 1400°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. 0-2000°C arasındaki ısı şoklarına karşı dayanıklıdır (Angın ve Aydın, 2003).



Şekil 2.4 Hegzagonal Bor Nitrür'ün kristal yapısı (Anonim, 2011).

Son zamanlarda nanotüp, nanokapsül, nanoparçacık ve nanoküme gibi değişik nanoyapılarda bor nitrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor nitrür nanotüplerin uygulama alanları; polimerik kompozitler, gaz absorpsiyonu, elektriksel nanoyalıtkanlar, elektrik alan yayıcısı ve nanoelektroniktir. Bor nitrür nanofiberlerin de bu uygulama alanlarında kullanılabileceği öngörülmektedir (Qiu ve ark., 2009).

Tablo 2.2 Bor Nitrürün Bazı Özellikleri (Qiu ve ark., 2009)

Özellik	Değeri
Yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,1
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Ergime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	2450
Elektrik iletkenliği ( $\text{ohm.cm}$ )	$10^{14}$
Isı iletim katsayısı ( $25^{\circ}\text{C}$ , $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{K}$ )	71-840, anisotropik

Bor nitrür nanofiberler (BNNF) yüksek sıcaklık seramikleri gibi kullanım alanlarının yanı sıra yarı iletkenlik özelliğinden dolayı gelişen nanoteknolojide ve inorganik fiberler gibi seramiklerin performanslarını arttırmada uygulama alanı bulmaktadır (Lin ve ark., 2007). Özellikle sürekli BNNF'ler filtrasyonda ve kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılır (Qiu ve ark., 2009).

### 2.2.2 Bor Nitrür Üretimi

Qiu, Yu, Yin, Tan, Zhou, Bai, ve Wang (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada PAN nanofiberleri nanokalıp olarak kullanarak bor nitrür nanofiber üretilmiştir. Yapılan çalışmada öncelikle elektro-eğirme yöntemi ile PAN nanofiberler üretilmiş ve nanokalıp olarak kullanılmıştır. Üretilen nanofiberlere 250°C'de hava atmosferinde 1 saat ısıtılarak stabilizasyon işlemi yapılmıştır. Stabilize edilen PAN nanofiberler (S-PAN), değişik konsantrasyonlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-etanol çözeltisine daldırılmıştır. Çözeltideki etanolün uçup borların fiberler üzerine çökmesi için yeterli süre beklendikten B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kaplanmış S-PAN nanofiberler (BO/S-PAN) elde edilmiştir. BO/S-PAN nanofiberleri bor nitrür nanofiber (BNNF) haline getirmek için üç aşamalı ısıtılarak uygulanmıştır. Birinci aşamada nanofiberlere O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> gaz karışımında 800°C'de 2 saat ısıtılarak uygulanmıştır. İkinci aşamada ise sıcaklık 1100°C'ye çıkarılmış ve NH<sub>3</sub> gaz ortamında 4 saat ısıtılarak uygulanmıştır. Bor nitrür faz dönüşümü ise 1500°C'de azot gazı ortamında 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

Qiu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada aşağıda verilen sonuçları elde ederek optimum şartları sağlamışlardır.

1. Stabilize edilmeyen PAN nanofiberlerin bor oksit ile çok iyi kaplanmamaktadır bu nedenle fiberlere 250°C'de stabilizasyon yapılmalıdır.

2. Hazırlanan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinin konsantrasyonu, çözelti miktarının fiber kütlesine oranı ve nanokalıp olarak kullanılan PAN nanofiberlerin çapı, üretilen BNNF'lerin çaplarını etkilemektedir.

3. S-PAN nanofiberlere uygulanan çözelti miktarı çok fazla olursa fiberlerin birbirine yapışma gösterdiği, çok az olursa da fiberlerin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kaplanmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisine karşılık S-PAN nanofiber miktarı 1mL/100 mg olarak sabit tutulmuştur.

## 2.3 Alüminyum Borat

### 2.3.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları

Alüminyum borat ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ), yüksek ergime sıcaklığına, düşük yoğunluğa (Kim, Lee, Kim, Kwon ve Park, 2004), düşük ısıl genleşme katsayısına (Tang, Elssfah, Zhang ve Chen, 2006) ve sürünme direncine sahiptir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Bu özellikleri sayesinde oksijene dirençli takviye elemanı olarak otomotiv makinaları kompozit malzemelerinde (Elssfah, Tang, Zhang, Song, Ding, ve Qi, 2007), (Mansur, Ore'fice ve Mansur, 2004), yüksek sıcaklık kompozitlerinde ve oksijene dirençli kompozitlerde (Kim ve ark., 2004) ve elektronik seramiklerde (Wang, Sha, Yang, Wang ve Yang, 2005) kullanılır.

Mükemmel mekanik özelliklere sahip olan alüminyum borat aynı zamanda optik malzemeler için de çok iyi bir matris oluşturur (Elssfah ve Tang, 2007). Elssfah ve Tang, (2007), evropiyum (Eu) dolguladıkları alüminyum boratın çok iyi optik özelliklere sahip olduğunu göstermişler.

Alüminyum borat normal koşullarda  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  veya  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  şeklinde iki farklı kompozisyona sahiptir (Liu, Yin, Guo ve Hoyi, 1998). Yüksek sıcaklık fazı olan  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ,  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 'dan daha kararlıdır (Dai ve ark., 2002).

Tablo 2.3 Alüminyum Boratın Özellikleri (Elssfah, Tang, Zhang, Song, Ding, ve Qi, 2007)

Özellik	Değeri
Yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,94
Kristal Yapısı	Ortorombik
Ergime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	1950
Isıl genleşme katsayısı ( $1/\text{K}$ )	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Sertlik (Mohs)	7
Elastik Modül (GPa)	400

Seramik malzemelerin mekanik özelliklerini artırıcı takviye elemanı olarak en çok kullanılan malzeme SiC dür. Çok iyi mekanik özelliklere sahip olan SiC'ün üretiminin zor ve çok pahalı olması araştırmacıları yeni malzeme arayışına

yönlendirmiştir. Alüminyum borat sahip olduğu özellikleri ile SiC'e benzerlik göstermektedir ve bu gereksinimi karşılayacak malzemedir (Elssfah, Song, Tang, Zhang, Ding ve Qi, 2007).

### 2.3.2. Alumina Borat Üretimi

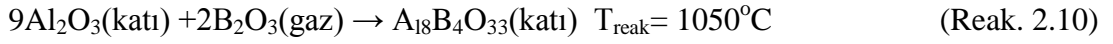
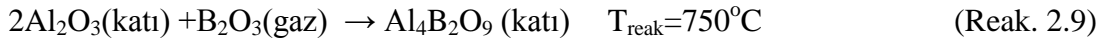
Alumina borat ( $Al_{18}B_4O_{33}$ ) fiber ve viskırılar (whisker) bugüne kadar birkaç değişik yöntemle üretilmiştir (Cheng, Ding, Shi, Cheng, Huang, Qi ve Tang, 2004). Ready ve arkadaşları sol-jel yöntemini kullanarak çapları 2-3  $\mu m$  olan  $Al_{18}B_4O_{33}$  viskırılar üretilmiş ve 1700°C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir (Dai ve ark., 2002). Mikrotüp ve nanotel şeklindeki  $Al_{18}B_4O_{33}$  alüminyum ve bor oksitini doğrudan kimyasal sentezi ile üretilmiştir (Cheng ve ark., 2004). Ancak kullanılan tüm bu üretim yöntemlerinde yapıda oldukça fazla miktarda bor oksit kalmaktadır, bu da elde edilen nihai ürün açısından düşük verime neden olmaktadır. Rohmund ve Smalley (2000), alumina ve bor tri klorür arasında katı buhar reaksiyonu ile alumina borat filaman üretimini gerçekleştirmiştir. Alumina borat nanotellerin kullanım alanını genişletmek ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için boy/çap oranı yüksek fiberler üretmek çok önemlidir (Song, Elssfah, Zhang, Lin, Luo, Liu, Huang ve ark., 2006).

Elektro-eğirme yöntemi ile alumina borat nanofiber üretimi ilk kez Dai ve ark., (2002), tarafından yapılmıştır. Dai ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda çapları ortalama 550 nm olan  $Al_{18}B_4O_{33}$  nanofiber üretilmiştir. Ancak fiber çapları nanometre mertebesinde bakıldığında oldukça büyük kalmaktadır.

Wang ve ark.(2005), alüminyum nitrat ( $Al(NO_3)_3$ ) ve borik asit ( $H_3BO_3$ ) başlangıç malzemelerini kullanarak kendi kendine katalizleme mekanizması (self-catalytic mechanism) ile 300 nm çapında nanoborular üretilmiştir. Nanoboruların çaplarının homojen olması için çözelti içerisine sitrik asit eklemiştir. 750°C'de yapılan ısıl işlem sonucu alumina boratın ( $Al_4B_2O_9$ ) fazı, 1050°C'de yapılan ısıl işlem sonucu ise alumina borat ( $Al_{18}B_4O_{33}$ ) fazı elde edilmiştir. Üretim sırasında borik asit (2.6) reaksiyonuna göre parçalanarak bor oksit oluşur ve (2.7) reaksiyonuna göre 450°C de

ergir. Sıcaklığın artması ile birlikte 500°C'de alüminyum nitrat parçalanarak alüminyum oksit taneleri oluşur (Reak. 2.8). Alüminyum oksit taneleri ergimiş bor oksit içerisinde dağılır ve bir çekirdek gibi davranarak bor oksit ile etkileşime girer. Sıcaklık 750°C'ye ulaştığında  $Al_4B_2O_9$  fazı (Reak. 2.9) 1050°C'te ulaştığında da  $A_{18}B_4O_{33}$  fazı (Reak. 2.10) oluşur.

Üretim sırasında meydana gelen reaksiyonlar sıcaklık sırasına göre şöyledir:



## 2.4 Bor Hidrür

### 2.4.1 Özellikleri ve Kullanım Alanları

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının bor hidrürleri bulunmakla birlikte, en kararlı ve ticari öneme sahip olanları alkali metallerin bor hidrürlerdir. Bu ürünler, ABD ve Avrupa'da endüstriyel ölçekte üretilip satılmaktadırlar. Hidrürler, özellikle indirgeme işlemlerinin büyük oranda kullanıldığı gelişmiş kimya sanayisine sahip ülkelerde en önemli indirgeyiciler olarak kullanılmaktadırlar. Alkali metal bor hidrürler ve özellikleri Tablo 2.4'de görülmektedir (Bilici, 2004).

İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan bor hidrürler içerisinde en çok bilineni kimyasal formülü  $NaBH_4$  olan sodyum bor hidrür bileşiğidir. Doğada bu bileşimde bulunmaz. Borlar doğada çoğunlukla oksijenle bileşik halinde bulunur.

Sodyum bor hidrürün eldesi, sodyumlu borların bünyesindeki oksijenin hidrojenle yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Yapay olarak gerçekleştirilen bu işlem oldukça pahalıdır. Sodyum bor hidrür güçlü bir indirgeyici olup, birçok organik ve inorganik bileşikler ile reaksiyona girebilmektedir. Günümüzde sodyum bor hidrür, kâğıt hamurunun ağartılması, çözeltilerden altın, gümüş gibi değerli metallerin geri kazanılması; atık sulardan kadmiyum, civa gibi ağır metallerin uzaklaştırılması; vitamin, antibiyotik benzeri organik kimyasalların üretilmesi gibi pek çok ticari alanda kullanılmaktadır. Ayrıca sodyum bor hidrürün füze katı yakıtlarında, yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak kullanımını konusunda önemli çalışmalar bulunmaktadır (Bilici, 2004).

Tablo 2.4 Sodyum Borhidrürün Özellikleri (Bonnetot ve Laversenne, 2006)

Özellik	Değeri
Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	1,08
Moleküler Ağırlığı (g/mol)	37,8
Kristal Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Ergime sıcaklığı (°C)	505
Teorik Hidrojen İçeriği	% 10,6

Genel olarak alkali bor hidrürler ve metal hidrürler hidrojen taşıyıcı özelliğe sahiptir. Sodyum bor hidrür, asitler ve sulu asitler içinde H<sub>2</sub> vererek oksitlenir. Bu arada suyu da indirgeyerek fazladan H<sub>2</sub> çıkışına neden olur. Bünyesindeki hidrojenin yanı sıra sudan da hidrojen parçalanmasını sağlar. Bu nedenle hem taşıyıcı hem de üretici özellik gösterdiğinden hidrojen pili olarak kullanılabilir (Bonnetot ve Laversenne, 2006).

#### **2.4.2. Sodyum Bor Hidrür Üretimi**

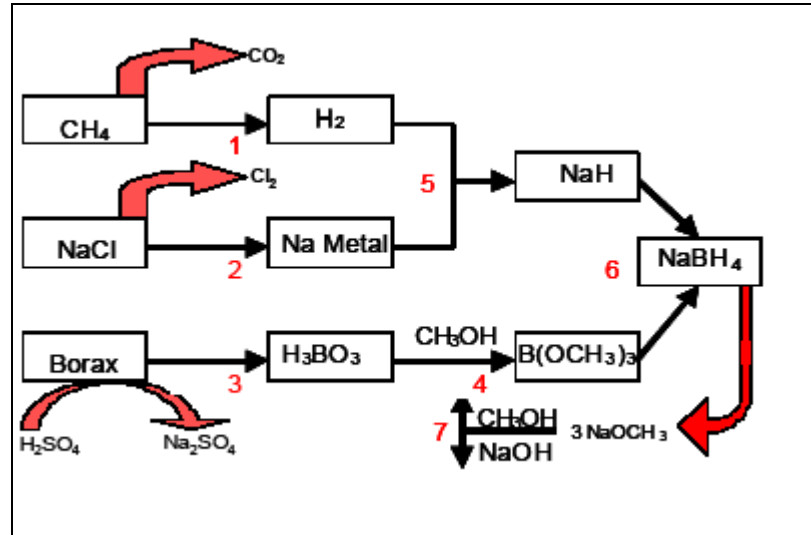
Sodyum borhidrür üretimi ile birçok yöntem bulunmakla birlikte, "Schlesinger Prosesi" ve Alman Bayer AG firması tarafından uygulanan yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedir.

### 2.4.2.1 Brown- Schlesinger Süreci

Yaklaşık 300°C’de sodyum hidrür (NaH) ile trimetil borat (B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) reaksiyonu sonucu sodyum bor hidrür üretimi için kullanılan yaygın bir yöntemdir (Wu, Kelly, ve Ortega, 2004).

Üretim süreci 7 aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.5).

- 1- Metan gazının üretimi,
- 2- NaCl’ün Na metali eldesi için elektrolizi,
- 3- Boraksın borik asit eldesi için arıtılması,
- 4- Borik asitin trimetil metanol ile trimetil borata dönüştürülmesi,
- 5- Sodyum hidrür eldesi için sodyum metalinin hidrojen ile reaksiyonu,
- 6- Sodyum hidrür ve trimetil borattan sodyum bor hidrür eldesi ve
- 7- Sodyum metoksite metanol eldesi için geri dönüşümü.



Şekil 2.5 Brown Schlesinger prosesinin şematik gösterimi (Wu, Kelly, ve Ortega, 2004)



Stokiyometrik oranlar incelendiğinde, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksitine dönüştüğü görülmektedir (Reak. 2.11) (Amendola, Sharp-



Goldman, Janjua, Spencer, Kelly, Petillo, Binder, 2000). Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçekte uygulanabilirliğini engellemektedir. 1 mol sodyum borhidrür üretmek için 4 mol sodyum metale gereksinim duyulması sodyum borhidrür üretim maliyetini etkileyen en büyük faktördür.

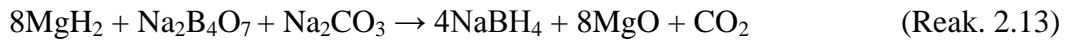
#### 2.4.2.2 Bayer Süreci

Sodyum bor hidrür üretimi için kullanılan ticari yöntemlerden biri de Bayer sürecidir. Bu yöntem boraks, sodyum, hidrojen ve silika kullanılarak sodyum bor hidrür üretimi sağlamaktadır (Wu, Kelly ve Ortega, 2004).



(2.12) reaksiyonu yaklaşık 700°C’de gerçekleşir. Boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 740°C civarında erir ve sodyum metali reaksiyon sıcaklığında sıvı haldedir. Sodyum bor hidrürün ayrışma sıcaklığı 400-500°C civarındadır. Bayer sürecinde işlem sıcaklığının sodyum bor hidrürün ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta olması nedeniyle patlama riski yüksektir.

Üretim maliyeti sodyumdan daha düşük olan magnezyum kullanımı ile sodyum bor hidrür üretimi sağlayan Bayer sürecine benzer bir süreçte Toyota tarafından geliştirilmiştir. Bu süreçte;



reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Günümüzde bu reaksiyonlarla ilgili olarak yüksek hızda çok ürün elde edilmesi için yeterli gelişme sağlanamamıştır. İndirgeme işleminden önce mikron boyuttaki metal parçacıkları içeren solüsyonların kimyasal aktivasyon problemleri metallere

MgH<sub>2</sub> eldesi ile çözülebilir. Sonuç olarak NaBO<sub>2</sub> uygun hızda iyi bir reaksiyon ürünü eldesi için kullanılabilir (Kantürk ve Pişkin, 2007).

## BÖLÜM ÜÇ

### NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİM YÖNTEMLERİ

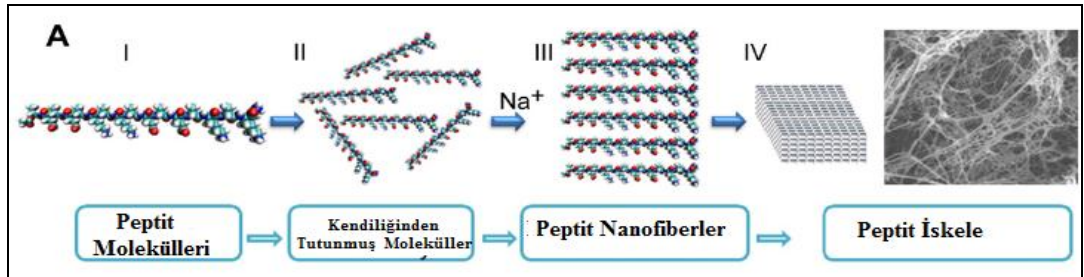
Bir boyutlu nanoyapılar birçok değişik yöntemle üretilmektedir. Kendiliğinden tutunma, çekme, faz ayırma, nano-kalıp, elektro-eğirme, ergiyik püskürtme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), ve lazer buharlaştırma yöntemi bunlardan başlıcalarıdır.

#### 3.1 Kendiliğinden Tutunma Yöntemi

Kendiliğinden tutunma (self-assembly), küçük moleküller ile bloklar inşa etmek anlamına gelmektedir (Şekil 3.1). Önce küçük moleküller eşmerkezli olacak şekilde aralarında bağ oluşturarak dizilir. Sonra, bu moleküllerin büyük oranda birleşmesi ile nanofiberler oluşur. Oluşan en küçük birim, makro moleküler fiberlerin şeklini belirler (Ramarkrishra, 2005).

Aşağıdan-yukarı yaklaşımına uyan bu yöntemde üretim moleküler seviyede gerçekleştiği için çok küçük çaplı nanofiberler elde edilir. Atom ve moleküller birbirlerine hidrojen bağı, hidrofobik kuvvetler ve elektriksel etkileşimler gibi bağlarla bağlıdır ve çok kararlıdır (Ndreu, 2007).

Luo ve arkadaşları yapıları çalışmalarında peptit moleküllerini kullanmışlar ve kendiliğinden tutunma yöntemi ile peptit nanofiberleri üretmişlerdir (Luo, Wang ve Zhang, 2011).

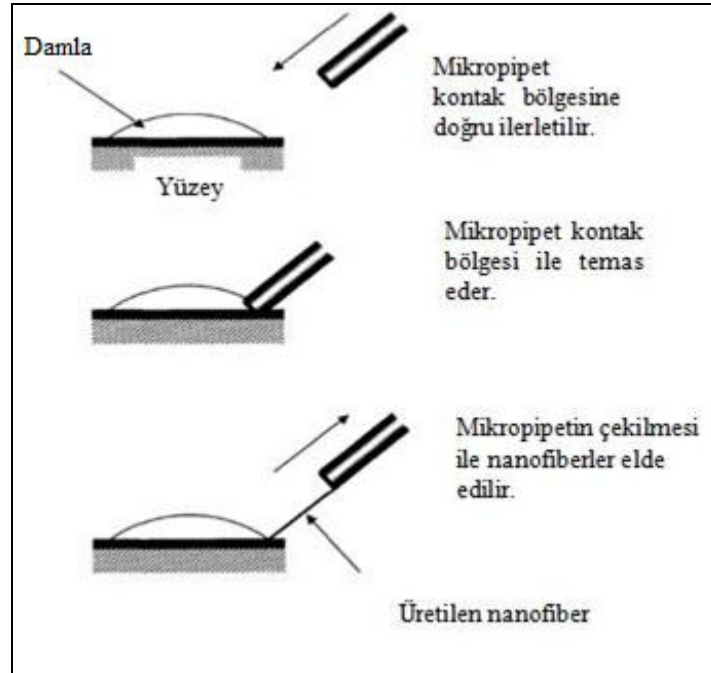


Şekil 3.1 Kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanofiber üretimi (Luo ve ark., 2011).

Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstün yanı ucuz ve uygulamasının kolay olmasıdır. Kimyasal maddeler hazırlanan çözelti içerisinde kendiliğinden tepkimeye girerek fiber oluşturmaktadır. Ayrıca bir makineye ihtiyaç yoktur. Fakat bu yöntem ile sürekli fiber elde etmek zordur. Her malzemeye uygulanmadığı için düşük verimlidir. Ayrıca çok uzun ve karmaşık bir yöntemdir.

### 3.2 Çekme Yöntemi

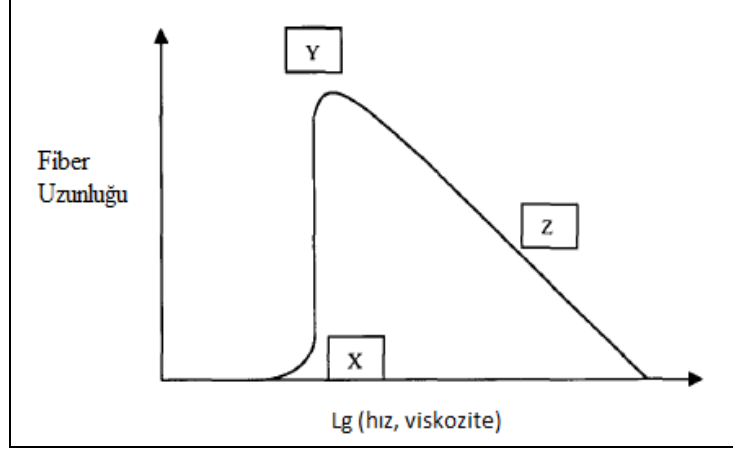
Çekme yöntemiyle nanofiberler üretiminde birkaç mikrometre yarıçapa sahip mikropipet bir mikro manipülatör yardımıyla polimer damlacığına daldırılır (Şekil 3.2). Ardından mikro-pipet damlacıktan yaklaşık  $10^{-4}$  m/s hızla çekilir ve fiberler bir yüzeyde toplanır (Ramarkrishra, 2005). Bu işlem aynı damlacık üzerinden birkaç defa tekrarlanır. Yüzeydeki buharlaşma nedeni ile damlacığın viskozitesi artar.



Şekil 3.2 Çekme yöntemi ile nanofiber üretimi (Ramarkrishra, 2005).

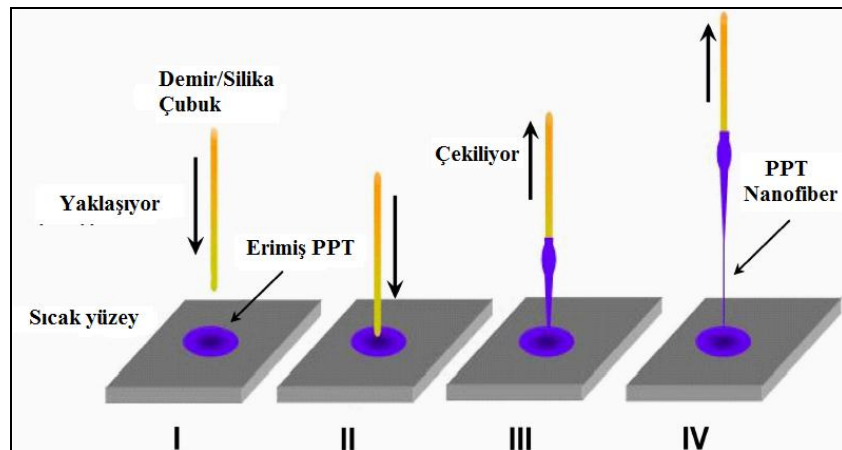
Şekil 3.3'deki grafiğin X kısmına karşılık gelen bölgede yani buharlaşmanın başında çekilen fiberler Rayleigh kararsızlığı nedeni ile kırılır. Buharlaşmanın ikinci aşamasında (grafikteki Y bölgesi) ise fiberler başarılı bir şekilde çekilebilir.

Buharlaştırmanın son aşamasında ise (grafikteki Z bölgesi) damlacığın yoğunluğu çok arttığı için yine fiberde kırılmalar başlar.

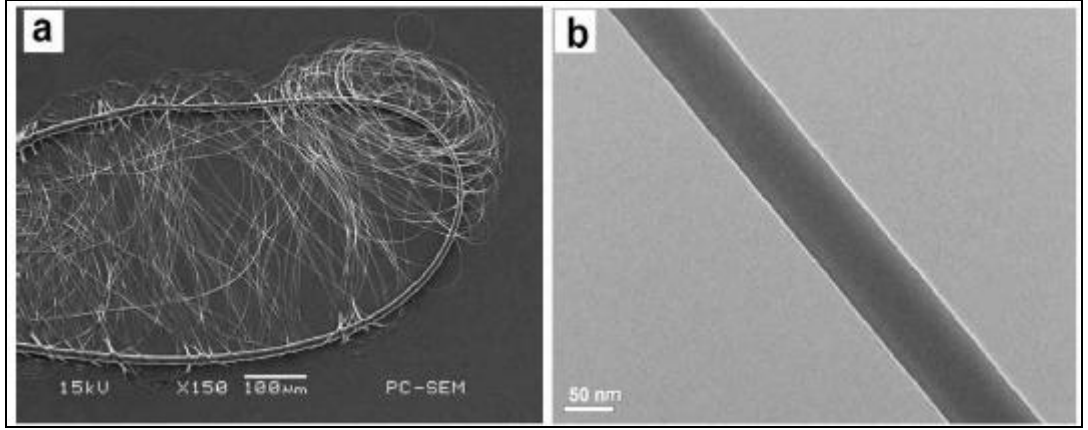


Şekil 3.3 Çekilen fiber uzunluğunun çekme hızı ve çözelti viskozitesi ile değişimi (Ramarkrishra, 2005).

Xing, Wang, ve Li (2008) tarafından yapılan çalışmada poly(trimethylene terephthalate) (PTT) nanofiber üretmek için çekme yöntemi kullanılmıştır. 250°C'de eritilen PTT kimyasalından 125 µm kalınlığındaki demir veya silika çubuk ile yukarıya doğru 0,1m/s'lik hızla çekerek fiber üretimini gerçekleştirmiştir (Şekil 3.4). Xing ve ark.,(2008) bir seferde 60 nm çapında ve 500 mm uzunluğunda PTT fiberleri üretmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.4 PTT Nanofiberlerin çekme yöntemi ile üretimi (Xing ve ark.,2008)



Şekil 3.5 Çekme yöntemi ile üretilen PTT Nanofiberlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (Xing ve ark.,2008).

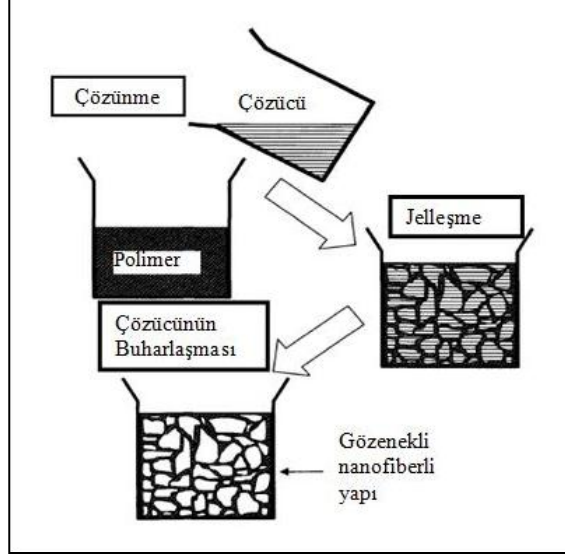
### 3.3 Faz Ayırma Yöntemi

Bu yöntem ile nanofiber üretimi beş temel aşamada gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.6):

1. Polimer çözme: Polimer uygun bir çözücü ile çözülür.
2. Jelleşme: Jelleşme için polimer, içerisine uygun kimyasal madde eklenerek, jelleşmenin gerçekleşmesi için teflon şişeye konulup buzdolabında bekletilir.
3. Çözücü uzaklaştırma: Çözücü değişimi için teflon şişe saf suyun içerisine konur ve 2 gün bekletilir. İki gün içerisinde saf su günde 3 kez değiştirilir.
4. Dondurma: Jel sudan çıkarılır ve kâğıt süzgeç yardımıyla süzülür, donması için  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat bekletilir,
5. Soğuk kurutma: Donmuş olan jel soğuk kurutma kanallarına boşaltılır ve  $-55^{\circ}\text{C}$  de 1 hafta bekletilir (Ramarkrishra, 2005).

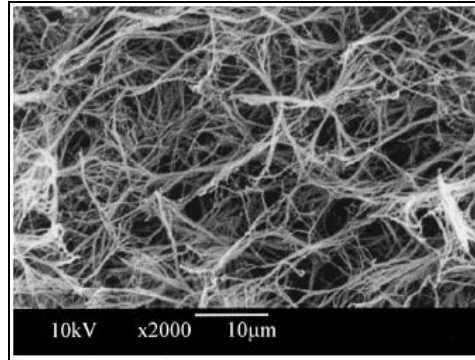
Bu yöntemde faz ayrımı fiziksel uyumsuzluk sayesinde gerçekleşir fakat katı polimerin gözenekli fiber yapıya dönüşümü uzun zaman alır. Bu yöntemin

dezavantajı sürekli fiber üretilmemesi ve jelleşme adımını içerdiği için sadece polimerlere uygulanabilmesidir.



Şekil 3.6 Faz ayırma yöntemi ile fiber üretimi (Ramarkrishra, 2005).

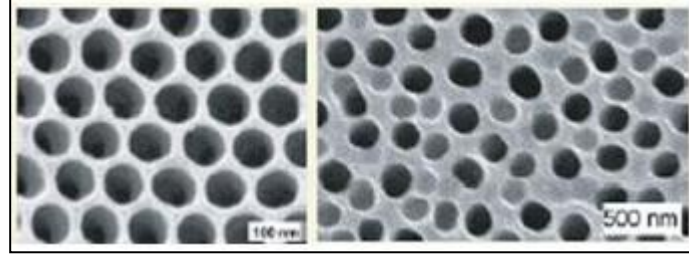
Tan ve Lim (2004), faz ayırma yöntemini kullanarak L-laktik asit (PLLA) fiberleri üretmiştir. Bunun için öncelikle PLLA polimeri tetrahydrofuran (THF) içerisinde  $60^{\circ}\text{C}$ 'de çözülmüştür. Elde edilen homojen çözeltiden bir damla mika altlık üzerine damlatarak  $-30^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat bekletilmiştir. Buzdolabından çıkarılan numune yapısındaki THF'in uzaklaşması için 1 gün boyunca saf suda bekletilmiştir. Sudan çıkarılan numuneyi kuruması için vakum altında bir gün boyunca dondurucuda bekletilmiş ve çapı 50-500 nm aralığında değişen PLLA nanofiberler üretilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Faz ayırma yöntemi ile üretilmiş PLLA nanofiberlerin SEM görüntüsü (Tan ve Lim, 2004).

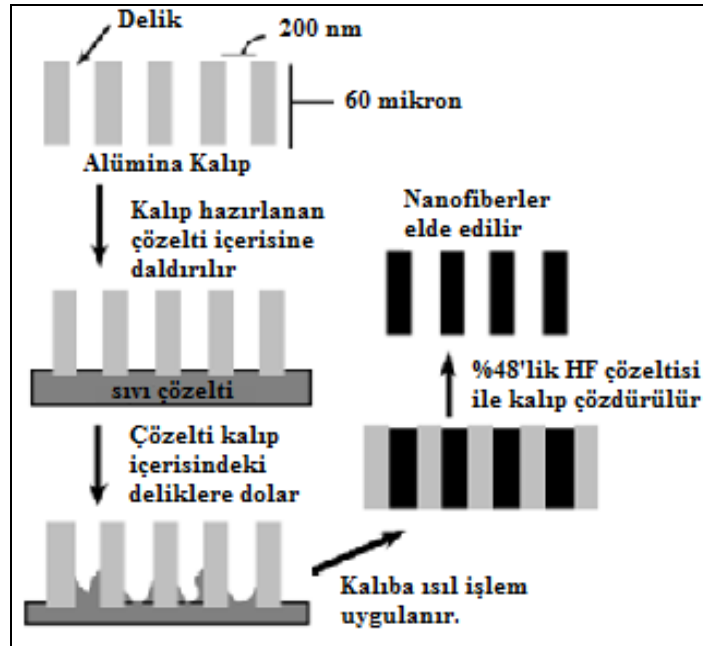
### 3.4 Nano-kalıp Yöntemi

Adından da anlaşılacağı gibi bu yöntemde nanofiber veya nanotüp elde etmek için nano-kalıp kullanılır. Nano-kalıp malzemesi gözenek çapları nano boyutta olan alumina ultra filtredir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Alumina ultra filtre (Shaislamov ve diğer., 2007).

Bu yöntemin avantajı malzeme çeşitliliğinin çok olmasıdır. Bu yöntemle yarı iletken, metal, seramik ve polimer nanofiber ve nanotüpler üretilir (Ndreu, 2007). Nanokalıp yönteminin en belirgin özelliği nanotüp üretiminde tüpün iç ve dış çaplarının istenilen şekilde kontrol edilebilmesidir (Gasparac, Kohli, Mota, Trofin, ve Martin, 2004).

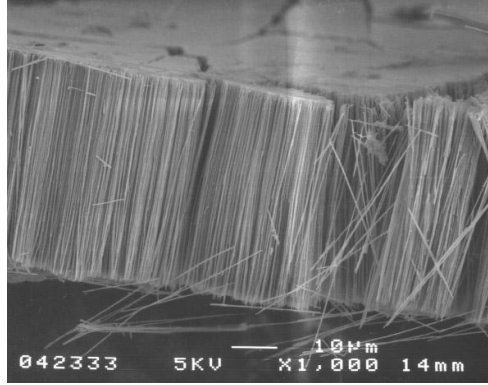


Şekil 3.9 Nanokalıp yönteminin şematik gösterimi (Ramarkrishra ve ark., 2005)



Sol-jel yöntemiyle çözelti hazırlanır. Hazırlanmış başlangıç çözeltisi, vakum kullanılarak alumina filtreden geçirilir ve alumina filtre yüzeyi kuruduktan sonra argon gazı atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra alumina kalıp asit içerisinde tutulmak suretiyle parçalanır. Su, metanol ve aseton ile nanofiberlerin yüzeyi temizlenerek 80°C’de kurutulur (Şekil 3.9) (Shaislamov ve diğer., 2007) (Ramarkrishra ve diğer., 2005).

Nanotüp üretiminde ise toluen gibi çözücü içeren başlangıç çözeltisi, vakum ile filtreden geçirilir. Ardından çözücü buharlaştırılarak filtre yüzeyinde ince bir tabakanın kalması sağlanır. Kaplanmış filtreye piroliz işlemi uygulanır. HF asit ile alumina filtre çözündürülerek nanotüp yapı üretilir.



Şekil 3.10 Bor karbür nanofiberlerin SEM görüntüsü (Pender, Forsthoefel ve Sneddon, 2003).

Nanokalıp yönteminin en belirgin özelliği nanotüp üretiminde tüpün iç ve dış çaplarının istenilen şekilde kontrol edilebilmesidir (Gasparac, Kohli, Mota, Trofin, ve Martin, 2004). Gasparac ve ark. (2004) nanokalıp yöntemini kullanarak silika nanotüplerini ve Pender ve arkadaşları da aynı yöntem ile bor karbür nanofiberleri üretmiştir (Şekil 3.10) (Pender, Forsthoefel ve Sneddon, 2003).

### 3.5 Elektro-eğirme Yöntemi

Elektro-eğirme teknolojisi sol-jel yöntemi ile birleştirildiğinde, polimer veya seramik çözeltiden belirli bir elektrik alan altında sürekli nanofiber, nanotüp ve

dolgulu nanofiber üretimi gerçekleştirmektedir. Elektro-eğirme, dolu ve boş içyapılı, uzun, homojen çapta ve çeşitli bileşimlerde nanofiber üretimi sağlayan bir yöntemdir (Dan ve Xia, 2004). Bu yöntem gerçekleştirilen tez çalışmasında nanofiberlerin esas üretim yöntemi olarak “elektro-eğirme” yöntemi kullanıldığı için Bölüm 4’de kapsamlı olarak incelenecektir.

### 3.6 Ergiyik Püskürtme Yöntemi

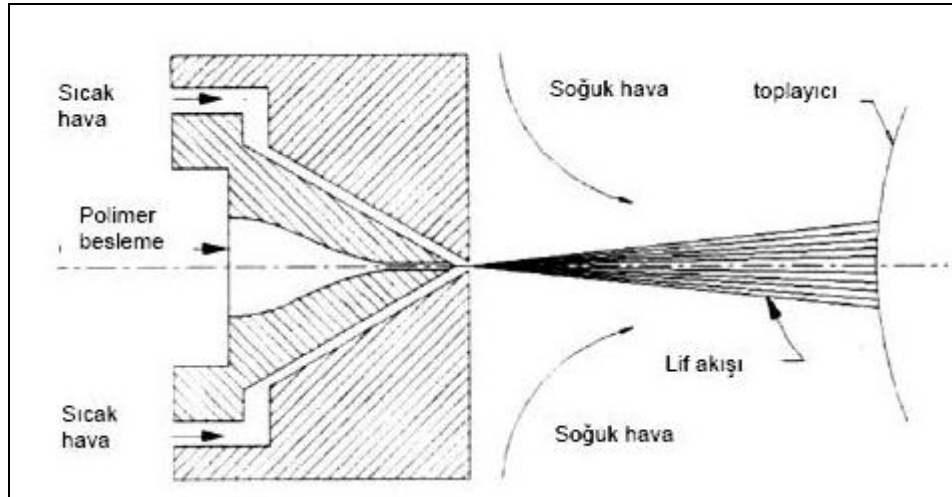
Günümüzde, çok miktarlarda küçük çaplı fiber üretmek için kullanılan yaygın bir üretim tekniği ergiyik püskürtme (meltblowing) tekniğidir. Diğer fiber üretim tekniklerine göre çözücü gerektirmeyen bir yöntem olduğu için daha ekonomik bir süreç olup yüksek üretim hızına sahiptir. Ayrıca, bu yöntem polimerlerin birçok türleri ile uyumludur (Tan, Zhou, Ellison, Kumar, Macosko, ve Bates, 2010).

Bu yöntemde öncelikle polimer eritilmekte, filtrasyon adımlarından geçmekte ve sonra bir pompa ile fiber çekim başlığına gelmektedir. Düzenegin başlığından fişkırtılan erimiş polimer direkt olarak düzenek ağzında yüksek hızdaki sıcak havaya maruz kalmaktadır (Şekil 3.11). Bu şekilde fiber hava karışımı oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta fiberleri çekmek için hava sıcaklığı fiberlerin erime sıcaklığına göre ayarlanır. Daha sonraki aşamada soğuk hava uygulanır. Soğuk hava ile karşılaşan polimer katılaşır. İncelen fiberler en son aşama olarak alt tarafta bulunan toplayıcı üzerine düşer. İnce fiber yapımı fiber çekim başlığı çıkışındaki erimiş polimerin çok düşük viskozitede olmasını gerektirmektedir. Hava hızı ve hava sıcaklığı fiber özelliklerini büyük ölçüde belirlemektedir (Gün, Demircan ve Şevkan, 2011).

Üretilen fiberlerin çapları genellikle 0,5–10 mikron arasındadır. Ayrıca bu metotla üretilen fiberlerin mukavemetleri düşüktür ve üretildikleri haliyle fiber çapları düzenli bir dağılım göstermez.

Polimerden doğrudan kumaş dokusunda tekstil malzemesi oluşturma olanağı sağlayabilen bu yöntemin dezavantajı üretim ekipmanı maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Ergiyik püskürtme yöntemi ile miktarca fazla fiber üretimine elverişli

olması nedeniyle bu işlemin geliştirilmesi için birçok araştırma grubu tarafından çalışmalar sürdürülmektedir (Balcı, 2006).

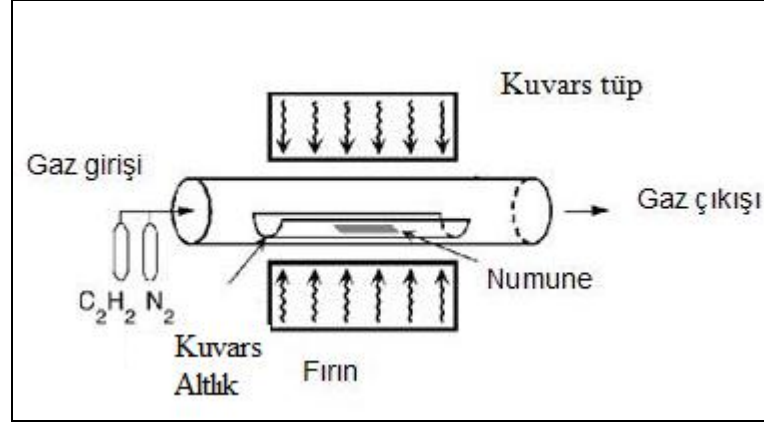


Şekil 3.11 Ergiyik püskürtme yöntemi ile nanofiber üretimi (Balcı, 2006).

### 3.7 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), basit anlamı ile gaz fazdan katı malzeme elde etme yöntemidir. Bu yöntemde, başlangıç malzemesi olarak gazlar ve gaz halindeki moleküllere enerji transfer etmek için dirençle ısıtılan bobinler kullanılır. Enerji kaynağı üretilen malzeme atomuna çarpar ve genellikle Ni, Fe, Co ile kaplanmış ve ısıtılmış altlığa doğru yayılır. Isınan altlık üzerinde ve yakınındaki gaz atomlarının kimyasal reaksiyon sonucu altlık üzerinde ince filmler ve tozlar oluşur.

CVD yöntemi ile malzeme üretimi iki aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar katalizör hazırlanması ve malzeme sentezidir. Katalizör hazırlama işlemi genellikle geçiş elementinin altlığa püskürtülmesi ve ardından katalizör partiküllerinin çekirdeklenmesini sağlamak için amonyak gibi bir kimyasal ile dağlanması veya tavlama işleminin yapılması şeklindedir. Tavlama işlemi ile altlıkta metal topakları meydana gelir ve bu topaklardan da malzeme oluşumu gerçekleşir. Bu yöntem ile nanotüplerin üretimi için 650-900°C arası sıcaklıklara gereksinim vardır (Rao ve Govindaraj, 2005).

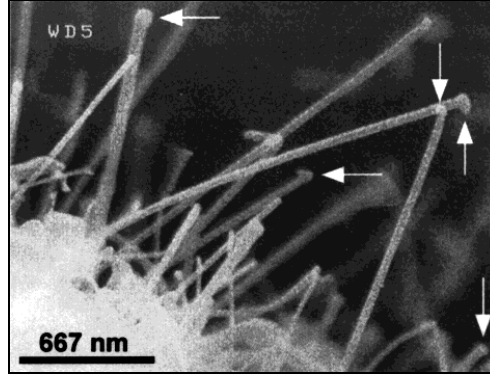


Şekil 3.12 CVD yönteminin şematik gösterimi (Rao ve Govindaraj, 2005)

Farklı malzemelere uygulanan CVD yönteminin gerçekleştirilmesinde kullanılan cihazlar da farklılık göstermektedir. Bu çeşitlilik üretim sırasında lazer, plazma, iyon, foton ve sıcak filament kullanımına, sıcak veya soğuk reaktör kullanımına, düşük veya yüksek atmosfer basıncı kullanılmasına, taşıyıcı gaz olup olmamasına ve 200 ile 1600°C arasındaki üretim sıcaklıklarına göre değişmektedir (Creighton ve Ho, 2001).

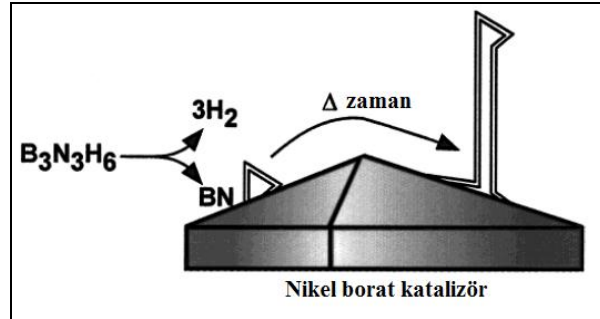
Söz konusu süreç uygun koşullarda tümüyle gaz fazında gerçekleştirildiğinde sürekli üretim mümkün olabilmektedir. Bu teknik ile elde edilen ürün kalitesinin iyi olmamasına rağmen, ticari nanotüp üreticilerinin birçoğu tarafından kullanılan bir üretim yöntemi haline gelmiştir (Rao, 2005).

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek saflıkta ve istenilen kristal yapıda bor karbürün üretimi gerçekleştirilmektedir (Sezer ve Brand, 2001). Klasik yüksek sıcaklık gerektiren bor karbür üretim yöntemleri ile yüksek kalitede bor karbür üretimi mümkün olmamaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile düşük gözeneklilikte ve yüksek düzenlilikte ince veya kalın filmlerin oldukça karmaşık yüzeylere bile kaplanması mümkündür. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile bor karbür üretiminde kullanılan başlıca gaz karışımları  $BI_3-CH_4$ ,  $BCl_3-CH_4-H_2$ ,  $BBr_3-CH_4-H_2$ , ve  $BCl_3-CCl_4-H_2$ 'dir (Sezer ve Brand, 2001).



Şekil 3.13 CVD yöntemi ile üretilmiş BN nanotüplerin SEM görüntüsü (Lourie ve ark., 2000)

Lourie ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada CVD yöntemi ile bor nitrür nanotüpler üretilmiştir (Şekil 3.13) (Lourie, Jones, Bartlett, Gibbons, Ruoff, ve Buhro, 2000). Tüp fırın içerisindeki  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaBH}_4$  karışımına  $300\text{-}400^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem uygulanarak borazin üretilmiştir. Borazine ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) başka bir tüp içerisine  $1100^\circ\text{C}$ 'de, azot atmosferinde nikel borat katalizörü üzerinde bor nitrür nanotüpler üretilmiştir (Şekil 3.14).

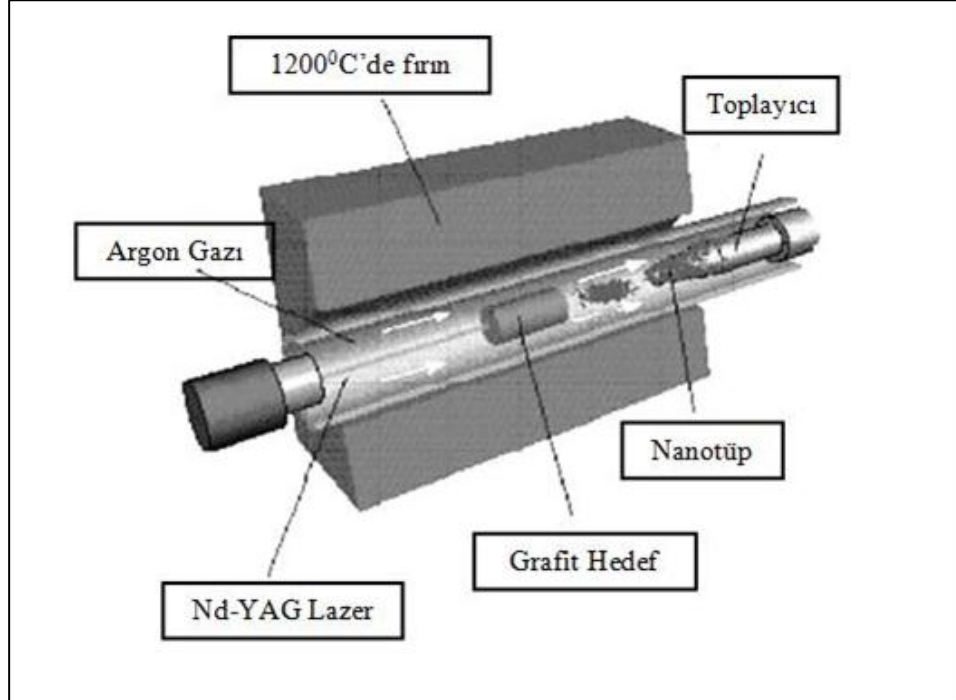


Şekil 3.14 BN nanotüp üretimi (Lourie ve ark., 2000)

### 3.8 Lazer Buharlaştırma Yöntemi

Karbon nanotüplerin üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimi için geliştirilmiştir. Bu süreç, kontrollü bir atmosferde, asal bir gaz akışı sağlanarak yatay bir tüp içerisinde gerçekleştirilir. Tüpe lazer gönderilerek grafit ve Co veya Ni gibi metal bir katalizör karışımı içeren bir hedefe çarptırılır. Lazer darbeleri sonucu hedeften küçük miktarda geçiş metali içeren karbon karışımı ayrılır. Fırın içerisinde sürekli geçmekte olan asal gaz nanotüplerin su ile soğutulan

Cu toplayıcıda birikmesini sağlar. Nanotüpler işlem sonunda fırın dışına alınır (Şekil 3.12), (Rao, 2005).



Şekil 3.12 Laser buharlaştırma yöntemi ile karbon nanotüp üretimi (Rao, 2005)

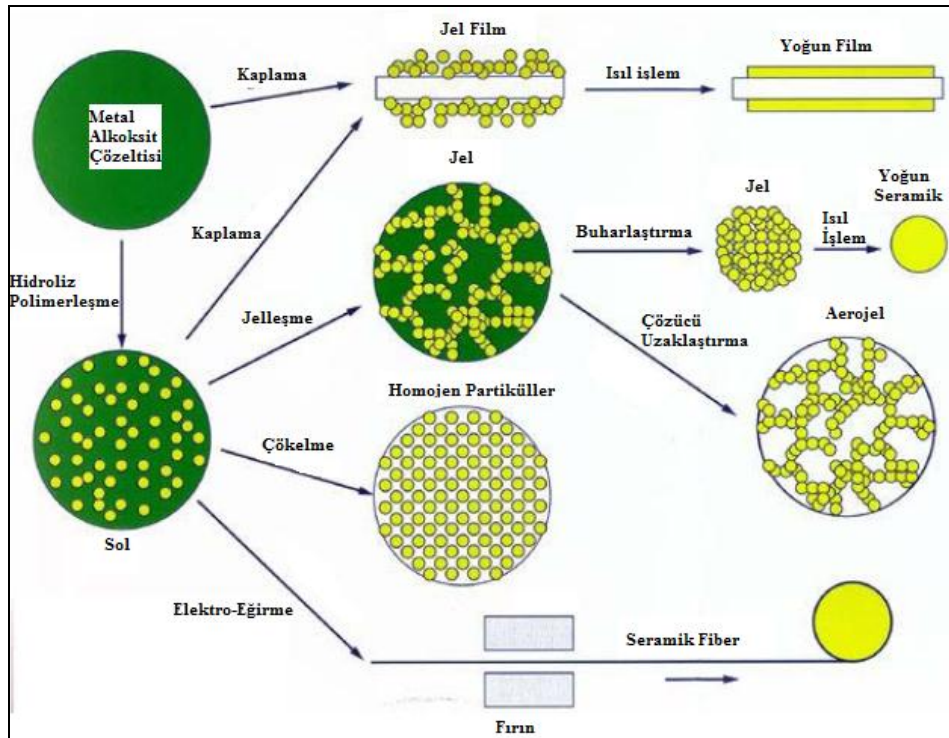
## BÖLÜM DÖRT

### ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE FİBER ÜRETİMİ

Elektro-eğirme yöntemi ile seramik nanofiber ve nanotüp üretimi üç temel basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar: (1) elektro-eğirme için uygun çözeltinin hazırlanması, (2) bu çözeltiliye fiber formunu kazandırmak üzere elektro-eğirme işleminin uygulanması ve (3) gerekli faz dönüşümlerinin gerçekleştirilmesi için ısıtma işlemi uygulanmasıdır.

#### 4.1 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemelerin üretim tekniğine verilen genel isimdir. Bu yöntem ile ince ve reaktif toz üretimi, kaplamalar, fiberler, özel camlar ve aşındırıcı tozlar üretilebilir (Şekil 4.1), (Toplan, 2010).



Şekil 4.1 Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürün yapıları (Pierre, 1998).

Sol-jel yöntemi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol-jel yönteminde ilk olarak metal alkoksit çözeltileri veya metal tuzları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin çözücü olarak belirli oranlarda su ve çilasyon reaktifi olarak ta asitle birleştirilerek bir çözelti meydana getirilir. Bu çözeltinin belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde hidroliz, yoğunlaşma ve jelleşme reaksiyonları gibi birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon oluşur. Sol-jel yöntemi son aşamada taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesini kapsamaktadır.

Bu yöntemde temel özellik, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini moleküllerine ayırmaktır. Bu amaçla çeşitli başlangıç maddeleri (precursor) kullanılmaktadır. Sol-jel sentezlenmesi başlangıç maddelerine göre ikiye ayrılır (Brinker ve Scherer, 1990):

- 1- Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler
- 2- Koloidal jellerin oluşturduğu sistemler

Koloidal süspansiyonların jelleşmeleri, sistemdeki suyun uzaklaştırılması ve sistemin aşırı doymuş hale gelmesi ve kolloid tanelerinin birbirlerine değmeleri sonucu oluşur ve bu sistemde geriye dönüş vardır.

Tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerde jelleşme su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerleşmesi ve oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu oluşur ve bu sistemde geriye dönüş yoktur.

Sol-jel yöntemi, elektro-eğirme yöntemi ile birleştirildiğinde oksit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO/ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) ve oksit olmayan ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ) seramik nanofiber üretimine olanak sağlamaktadır. Bugüne



kadar bu birleştirilmiş yöntem kullanılarak 20 çeşit seramik nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir (Sigmund, Yuh, Park, Maneeratana, Pyrgiotakis, Daga, ve ark., 2006).

Geleneksel sol-jel yöntemi ile homojen ve kararlı bir jel hazırlamak çok zordur. Çünkü hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları yerel reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Eğer karıştırılan iki başlangıç malzemesinin hidroliz hızları birbirinden farklı ise homojenliği sağlamak çok zordur. Sistem içerisinde faz ayrışmaları meydana gelir ve sistem kararsız olur. Bu sorunlar elektro-eğirme yöntemi ile giderilebilir. Elektro-eğirmede sol-jel reaksiyonları fiberlerin düşük boyutları sayesinde çok küçük hacimde gerçekleşir. Elektro-eğirme işlemi sırasında jetin uzaması ile çözücünün yapıdan uzaklaşması daha çabuk olur, böylelikle çözeltideki bileşenler hızlıca katılır ve fiber olarak kararlı bir faz oluşur. Tüm bu özellikler fiber yapısında faz ayrımının olmamasını sağlar (Li, McCann ve Xia., 2006).

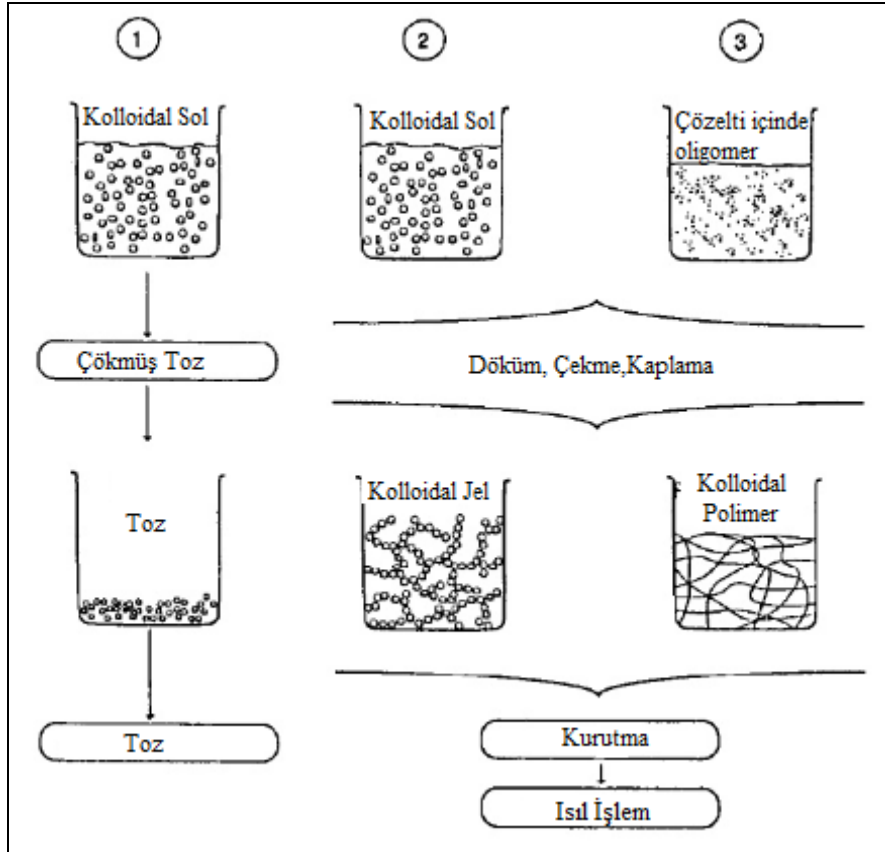
Kroker ve ark., (2001),  $BCl_3$  ve B-trichloroborazene-bis(trimethylsilyl)-carbodiimide başlangıç malzemelerini kullanarak toz formunda  $B_4C$  üretimi gerçekleştirmiştir (Kroke, Völger, Kloneczynski, ve Riedel, 2001). Hadian ve Bigdeloo, (2006) borik asit ve sitrik asit başlangıç kimyasallarını kullanarak sol-jel yöntemi ile toz formunda bor karbür üretmiştir.

#### **4.1.1 Sol-Jel Yönteminin Basamakları**

Değişik yöntemlerle oluşturulan inorganik çözeltiler ve jeller, genellikle direkt olarak bir sıvı içerisinde çözülmüş olan kimyasal maddeler ile hazırlanır. Bu başlangıç kimyasallarının tüm tipleri karışabilir olduğu sürece kullanılabilir ve moleküler boyutta kimyasal dönüşümleri kompleks bir yapıya sahiptir (Pierre, 1998). Yöntem genellikle üç farklı yaklaşım şeklinde uygulanmaktadır (Şekil 4.2), (Brinker ve Scherer, 1990).

İlk yaklaşımda, koloidal sol hazırlanır, tozlar sol içerisinde çöktürülür ve kurutulur. Böylelikle seramik toz elde edilir. İkinci yaklaşımda, koloidal sol

içerisindeki parçacıklar birbirine bağlanır ve jel oluşturur. Oluşan jel kurutulduğunda gözenekli seramik elde edilir. Gözeneklerin küçülmesi ve kristalizasyonun sağlanması için ısıtma işlemi uygulanır. Son yaklaşımda ise, oligomerik yapı polimerleştirilerek jel yapı elde edilir. İkinci ve üçüncü yaklaşımda çözelti döküm, çekme veya kaplama işlemleri ile jelleşme sağlanır.



Şekil 4.2 Sol-jel yöntemi için üç genel yaklaşımın şematik gösterimi (Fabes, Zelinski, ve Uhlmann, 1993).

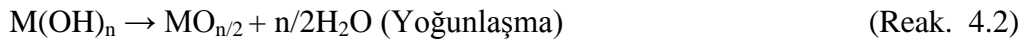
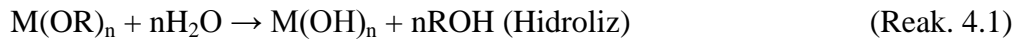
Anlaşıldığı üzere sol-jel yönteminde sol, koloidal katı taneciklerinin sıvı içerisinde kararlı bir süspansiyonudur. Jel ise koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen, sıvı içerisindeki üç boyutlu ağı yapıdır.

Sol-jel yöntemindeki temel amaç çözüldüden moleküler seviyede seramik yapıları elde etmektedir. Yöntem karıştırma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma ve sinterleme basamaklarını içermektedir (Rosa-Fox, Piñero ve Esquivias, 2002).

#### 4.1.1.1 Karıştırma

Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddelerinin uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözelti hazırlanır.

Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Metal alkoksitler genellikle  $M(OR)_n$  şeklinde gösterilir ve burada M, metali, R, alkali grubunu ifade eder. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. OR'deki alkil gruplarını değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılık sağlanır. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazık veya nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz (Reak. 4.1) olur. Yoğunlaştırma reaksiyonunda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanır (Reak. 4.2), (Toplan, 2010).



(4.1) ve (4.2) reaksiyonları sonucunda oluşan küçük parçacıklar kolloidal halde olup sonuçta oluşan metal oksitler de üç boyutlu ağırsı bir yapı oluşturur. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları asit ve baz ilavesi ile hızlandırılıp yavaşlatılabilir.

Hidroliz sırasında peptitleşme de gerçekleşir. Peptitleşme, çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Peptitleşmede kullanılan en uygun maddeler, elektrolitlerdir. Elektrolitler, taneciklere belli bir yük vererek kolloidlerin kararlı olmalarını sağlar. Bir çözelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa,  $OH^-$  iyonları ile (bazlarla), pozitif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa,  $H^+$  iyonları ile (asitlerle) peptitleştirilir. Eklenecek asit miktarı ortamın pH değeri ile ayarlanır.

#### 4.1.1.2 Jelleşme

Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla, jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jel, zayıf ve kuvvetli bağlardan oluşan mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddedir. Düşük sıcaklıklarda “sol”ün jele dönüşmesiyle bir (fiber), iki (film) ve üç boyutlu (hacimli) yapılar üretilir.

Jel genel olarak biri katı ve diğeri sıvı olmak üzere iki bileşenden oluşur. Jelleşme olayı, kolloidal taneciklerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunda en önemli adım jelin çatlak oluşumuna olanak vermeden kurutulmasıdır. Bunun için çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler en aza indirilebilir.

#### 4.1.1.3 Yaşlandırma

Jel oluşuktan sonra sıvısı içerisinde kaldığında hidroliz, peptitleşme ve yoğunlaşmanın etkisi ile jelin yapısı ve özellikleri zamanla değişir. Yaşlandırma işlemi aşırı yoğunlaşma, büzülme ve kabalaşma adımlarından oluşur (Rosa-Fox, Piñero ve Esquivias, 2002).

Reaksiyona girmemiş hidroksil gruplarının aşırı yoğunlaşması üç boyutlu ağ yapısının oluşumunu arttırır ve beraberinde büzülme meydana gelir. Genellikle alkoksit esaslı jel oluşumunda hidroliz reaksiyonu çok hızlı bir şekilde oluşur ve tamamlanır. Yaşlandırma sırasında hidroksil grupları kaybolurken çapraz bağlanma ile yeni yapı oluşur (Pierre, 1998).

Kabalaşma veya olgunlaşma adımı farklı eğrilik yarıçaplarına sahip yüzeylerdeki çözünebilirlik farkından kaynaklanan çözünme ve yeniden çökme sürecidir. Bu adımda jelin ağ yapısında herhangi bir büzülme oluşmazken jelin dayanımı değişir. Bu değişim sıcaklık, pH, konsantrasyon ve çözücünün cinsi gibi çözünebilirliği etkileyen faktörlere bağlıdır (Rosa-Fox, Piñero ve Esquivias, 2002).

#### *4.1.1.4 Kurutma*

Kurutma sırasında, jelin gözeneklerine tutulmuş çözücü giderilir. Bu işlem sırasındaki en önemli problem gaz-sıvı arayüzündeki gerilim nedeni ile malzemenin çatlamasıdır. Bu gerilim malzemenin çekme mukavemetinden daha büyük olursa malzeme kırılabilir. Bu nedenle malzeme çok düşük kurutma hızında kurutulmalıdır.

#### *4.1.1.5 Kalsinasyon/ Sinterleme*

Sıcaklığa bağlı olarak seramik malzemelerde porozitenin kademeli bir şekilde azaltılması olayına sinterleme denir (Pierre, 1998). Sinterleme işlemi kurutma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılır. Kalıntı, OH ve OR grupları, fiziksel olarak absorplanmış alkol ve su gider, jeldeki gözenekler küçülür ve hacimde azalma gözlenir (Eserci, 2007). Sol-jel seramiklerinde yoğunlaşma çok sayıda atomsal difüzyon ile olur. Difüze olan benzer tipteki yapılar aynı zamanda çekirdeklenme ve çoğu termodinamik olarak kararlı olan kristalin fazının büyümesi ile kristalleşmeyi artırır. Sol-jel seramiklerinde yoğunlaşma aynı zamanda kristalleşme ile beraber gerçekleşir (Pierre, 1998). Sol-jel seramikleri kurutmanın ardından yapılan ısıtma işlemleri sonrasında bile büyük yüzey alanlarına ve çok düşük tane boyutlarına sahiptir, ancak tane büyümesine eğilimleri vardır.

### ***4.1.2 Sol-Jel Yöntemini Etkileyen Parametreler***

Beş farklı adımdan oluşan sol-jel yöntemi pH, reaktant ve yaşlandırma gibi bazı parametrelerden etkilenir.

#### *4.1.2.1 pH Etkisi*

Hem hidroliz hem de yoğunlaşma çözeltinin pH'ından etkilenirler. Asidik bir ortamda yoğunlaşma, hidrolize göre daha yavaştır. Oluşan jelin çapraz bağlantısı zayıftır ve ortaya çıkan oksit düşük yüzey alanına sahiptir. pH arttıkça gözenek hacmi ve oksit yüzey alanı gibi yoğunlaşma oranı çapraz bağlantının boyutu ve jelin

gözenekliliği de artar. pH'ın daha fazla artması gözenek boyutunda artışa neden olur fakat yüzey alanı için net etkisi söylenemez (Eserci, 2007).

#### *4.1.2.2 Reaktant Etkisi*

Organik bir ortam kullanan tipik hazırlıklarda metal alkoksitler başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Alkoksi grubunun büyüklüğü hidrolizin ve yoğunlaşmanın oranını etkileyebilir (Eserci, 2007).

#### *4.1.2.3 Yaşlandırma*

Sıvı karışım jel halinde katılaştıktan sonra, jel yaşlanmaya bırakılır. Bu dönem esnasında, hidroliz, peptizleşme ve yoğunlaşma devam eder. Son oksitin özelliklerindeki yaşlanma etkisi, pH, sıcaklık, başlangıç maddeleri ve su konsantrasyonları gibi değişkenlere bağlıdır (Eserci, 2007). Pek çok durumda yaşlandırma çapraz bağlanmayı, karışımın vizkozitesini ve jelin yoğunluğunu artırır.

#### *4.1.2.4 Kurutma*

Kurutma sırasında, jelin gözeneklerine tutulmuş çözücü giderilir. Çözücü buharlaştıkça sıvı-buhar ara yüzeyi gözenek içerisinde gelişir ve beraberindeki yüzey gerilimi gözeneğin katı duvarlarına çeker. Farklı büyüklükteki gözeneklere etkiyen kılcal basınçla birlikte kurutma esnasında gözenek yapısı çöker. Bu nedenle, gözenek büyüklüğü ve gözenek hacmini korumak için homojen gözenekli jeller hazırlamak, sıvının yüzey gerilimini azaltmak veya sıvı-buhar ara yüzeyinin tamamını kurutmaya gidermek için değişik teknikler kullanılır.

### ***4.1.3 Sol-Jel Yönteminin Başlıca Uygulama Alanları***

İlk olarak cam üretimi ile ivmelenen sol-jel tekniği günümüzde film, fiber, toz, kompozit ve gözenekli malzemelerin üretimi gibi çok farklı alanlarda uygulama

olanağı bulmuştur. Sol-jel yönteminin yaygın olarak kullanıldığı uygulama alanları şunlardır:

- Aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapılmasında,
- Optik amaçlı kaplamalarda; örneğin camların yansıtma özelliği olmayan  $TiO_2$  ile kaplanması,
- Fiber optiklerde,
- Yüksek mukavemetli fiber üretiminde ve
- Elektronik ve manyetik malzemelerin üretiminde.

#### ***4.1.4 Sol-Jel Yönteminin Avantajları***

Sol-jel yöntemi, teknolojik öneme sahip olmasından dolayı birçok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Günümüzde uygulaması gittikçe artan bu yöntemin avantajları şunlardır:

- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır.
- Toz boyutu mikronun altında elde edilir.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.
- İnce filmler gibi özel numuneler üretilebilir.
- Hava kirliliğine neden olmaz.

#### **4.1.5 Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları**

Sol-jel yönteminin birçok avantajının yanı sıra dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Bu yöntemle üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- Proses esnasında büzülme miktar büyüktür.
- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilir.
- Yapıda kalıntı karbon yer alabilir.
- Organik çözeltiler sağlığa zararlıdır.
- İşlem süresi uzundur.

#### **4.2.Elektro-Eğirme Yöntemi**

##### **4.2.1 Giriş**

Elektriğin Miletli Thales tarafından keşfinden 2200 yıl sonra elektriğin sıvılar üzerindeki etkisi keşfedilmiştir. Milattan sonra 1600'lü yıllarda William Gilbert bir parça kehribar taşını küresel bir su damlacığına yaklaştırdığında damlacığın koni şeklini aldığını gözlemlemiştir (Goldstein, 2004).

1900'lü yılların başlarında su damlacığının elektrikten etkilenmesi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. 1917 yılında Zeleny, 1952 yılında Vonnegut ve Neuber, 1962 yılında da Magarvey ve Outhouse bu konuda çalışmalar yapmıştır.

20. yüzyılın başlarında Anton Formhalas, ipeğe benzer fiber üretmek amacıyla çalışmalarına başlamıştır. İpeğin o zamanlarda çok pahalı ve değerli olması Formhalas'ı ipeğin yerine geçebilecek bir malzeme üretmeye yönlendirmiştir. Çözeltiden elektrik alan altında iplik üretimi fikrini geliştirmiş, 1934 yılında



elektrostatik kuvvet etkisi ile mikrometre çaplarında selüloz asetat fiberler üreterek fiber üretiminin ilk patentini almıştır (Goldstein, 2004). Daha sonra 1935 yılında Carothers naylon fiberleri üretmiş ve bunu polyester fiberlerin üretimi takip etmiştir; fakat yöntem ticari olarak kullanılmamıştır (Vrieze ve Clerck, 2009).

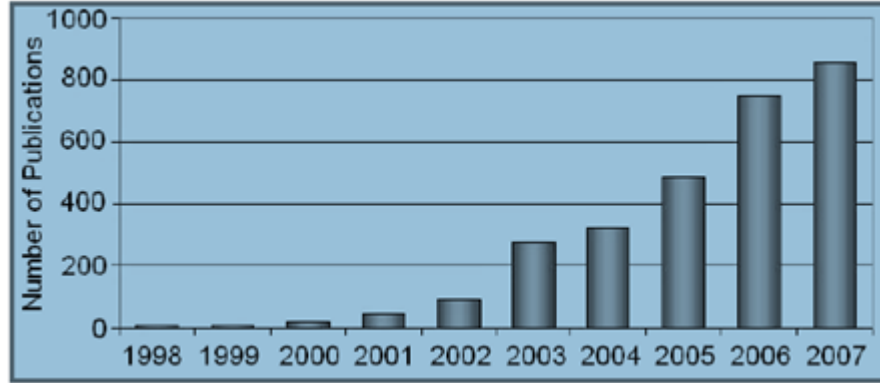
1960'lara gelindiğinde Taylor tarafından elektrik alanın sıvı üzerindeki etkisi ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Taylor öncelikle iletken sıvı damlacığı üzerine elektrik alan etki ettiği zamanki denge koşullarını incelemiştir. 1969 yılında koni şeklinde olan ve iğne ucunda elektrik alan sebebiyle oluşan polimer damlasının şekli ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu yıllardan sonra polimer damlacığının konik şekli araştırmacılar tarafından Taylor konisi olarak anılmaya başlanmıştır (Goldstein, 2004), (Subbiah, Bhat, Tock, Parameswaran, ve Ramkumar, 2005), (Lyons ve Ko, 2005).

1971 yılında Baumgarten ve ekibi ilk kez bir mikron altındaki fiberlerin üretimini gerçekleştirmiş ve bu yıllardan itibaren araştırmacılar nanofiberlerin morfolojisi ile ilgili çalışmalar yapmaya başlamıştır (Lyons ve Ko, 2005).

1987'de Hayati ve ekibi deneysel koşullar ve elektrik alanın fiber kararlılığına etkisini araştırmışlardır. On yıllık bir sürecin ardından araştırmacılar elektro-eğirme tekniği ile üretilen nanofiberlerin, filtreleme, koruyucu kıyafetler, katalizör altlıklar gibi uygulama alanlarında yüksek verim ile kullanımını sağlamak amacıyla çalışmalara başlamışlardır (Subbiah ve ark., 2005).

1990' lı yıllara kadar bu teknik sadece elektro-eğirme olarak adlandırılmış ancak bu tekniğin ince fiber üretiminde kullanılması ile ilgili sadece birkaç makale yayınlanmıştır (Li ve Xia, 2004). Bu teknik ile ilgili akademik çalışmalar 1990'lı yıllarda Akron üniversitesinde Reneker ve grubunun, MIT'de ise Routledge ve grubunun çalışmaları ile hız kazanmıştır. 1995 Reneker ve ekibinin yayınladığı makalenin ardından elektro-eğirme ile ilgili çalışmalar artmıştır. Reneker bundan sonra fiberlerin kararsızlığı, elektro-eğirme yöntemi, elektro-eğirme ile elde edilebilen farklı morfolojiler ve fiber oluşumunun modellenmesi hakkında makaleler

yayınlanmıştır (Heikkila, 2008). Bundan sonra elektro-eğirme ile ilgili makalelerin sayısında hızlı bir artış olmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Elektro-eğirme ile ilgili makalelerin yıllara göre değişim grafiği (Heikkila, 2008)

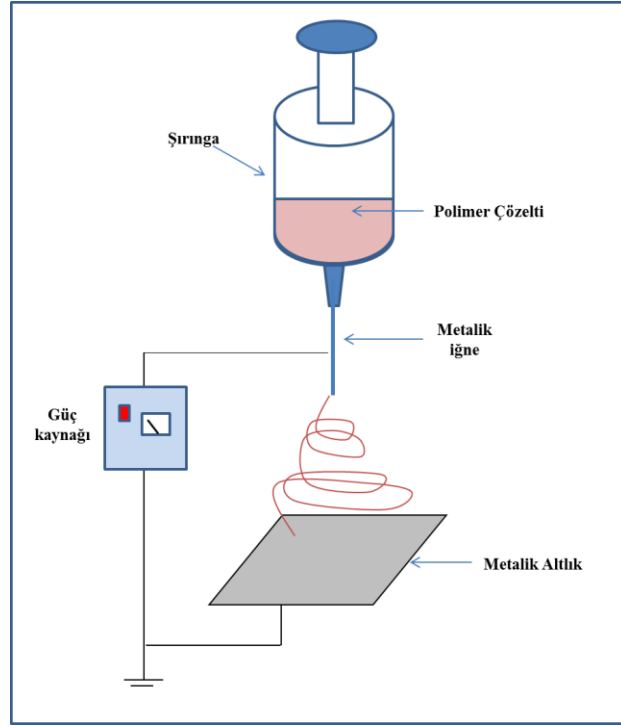
#### 4.2.2 Elektro-Eğirme Sistemi

Elektro-eğirme yöntemi, polimer, metal oksitler veya seramikler gibi çeşitli malzemelerden dolu ve boşluklu içyapılı, sürekli ve düzenli çapta nanofiber üretimine olanak sağlamaktadır. Diğer yöntemlerden farklı olarak bu yöntem ile bir boyutlu nanoyapıların oluşturulması, polimer çözeltisinden oluşan viskoelastik jetin elektriksel kuvvetler etkisiyle tek eksenli uzaması olayına bağlıdır.

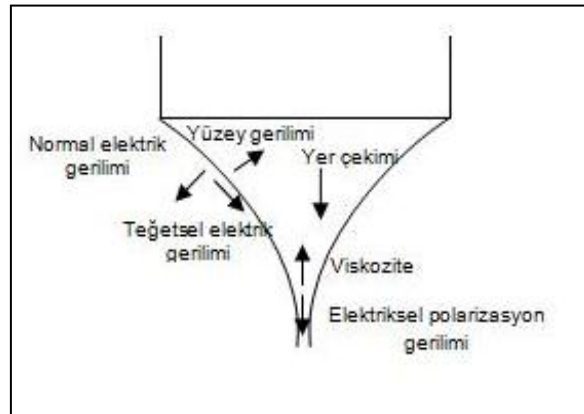
Elektro-eğirme sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler yüksek voltaj kaynağı, çözelti besleme ünitesi ve toplayıcı altlıktır (Şekil 4.4). Alternatif akım kullanımının da yaygın olmasına karşın elektro-eğirme yönteminde genellikle doğru akım kaynakları kullanılmaktadır. Metalik iğne içerisinde polimer çözeltisi bulunan bir şırınganın ucunda yer almaktadır. Şırınga pompasının kullanımı ile çözelti iğneye doğru sabit ve kontrol edilebilir bir hızla beslenir. Genellikle 1–30 kV arası yüksek gerilim uygulanarak iğne ucunda asılı duran polimer damlacığı elektriklenir ve indüklenmiş olan yük damlacık yüzeyine eşit olarak dağılır (Dan ve Xia, 2004), (Sigmund ve ark., 2006).

İşlem sırasında iğne ağzından çıkan damlacığa etki eden kuvvetler; yerçekimi, yüzey gerilmesi, viskozite ve elektriksel gerilme kuvvetleridir (Şekil 4.5). Bu

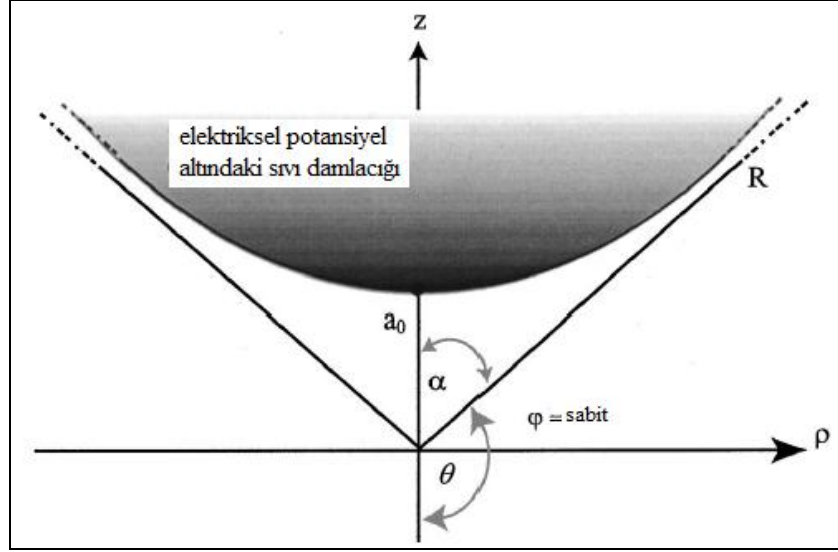
kuvvetler birbirini dengeleyerek iğne ucunda Taylor konisini oluşturur. Taylor konisinin matematiksel ifadesini açıklamak için eksensel simetrik sıvı damlası kullanılır (Taylor, 1964). Eşpotansiyel düzlemden  $a_0$  uzaklığında bulunan sıvı damlasına etki eden elektriksel potansiyel  $\phi_0$  olsun. Elektriksel potansiyel küresel koordinatlarda ( $R$  ve  $\Theta$ ) ve silindirik koordinatlarda ( $\rho$  ve  $z$ ),  $\Phi = \phi + \text{sabit}$  olarak tanımlanır (Şekil 4.6), (Yarın, Reneker, Kumbhongse, 2001).



Şekil 4.4 Elektro-ğirme sisteminin şematik gösterimi



Şekil 4.5 Taylor konisinin oluşumuna etki eden kuvvetlerin şematik gösterimi (Sigmund ve ark., 2006).



Şekil 4.6  $\phi = \varphi + \text{sabit}$  elektriksel potansiyel altındaki eksenel simetrik sıvı damlası (Yarın, Reneker, Kumbhongse, 2001).

Elektriksel kuvvetlerle yüzey gerilim kuvvetleri dengede olduğunda sıvı damlası şekildeki gibidir.  $\varphi_0$  potansiyeli, yüzey gerilim katsayısı  $\sigma$  ve  $a_0$  cinsinden

$$\varphi_0 = C(\sigma a_0)^{1/2} \quad C = \text{boyutsuz faktör} \quad (\text{Eşit. 4.1})$$

$$\varphi = \varphi_0 F_1(R/a_0, \theta) \quad F_1 = \text{boyutsuz fonksiyon} \quad (\text{Eşit. 4.2})$$

şeklindedir. Sıvıyı saran potansiyel

$$\phi = C(\sigma a_0)^{1/2} F_1(R/a_0, \theta) + \text{sabit} \quad (\text{Eşit. 4.3})$$

$F = CF_1$  bağıntısı eşitlik 4.3'de yerine konduğunda

$$\phi = (\sigma a_0)^{1/2} F\left(\frac{R}{a_0}, \theta\right) + \text{sabit} \quad (\text{Eşit. 4.4})$$

elde edilir.  $R \gg a_0$  olduğunda,  $\psi(\theta) = \text{boyutsuz fonksiyon}$  olmak üzere

$$F\left(\frac{R}{a_0}, \theta\right) = (\sigma a_0)^{1/2} \psi(\theta) \quad (\text{Eşit. 4.5})$$

$a_0$ 'dan bağımsız olarak eşitlik 4.3'ün benzer hali

$$\phi = (\sigma a_0)^{1/2} \psi(\theta) + \text{sabit} \quad (\text{Eşit. 4.6})$$

şeklindedir. Laplace eşitliği olan bu denklem çözümlerse,

$$\psi(\theta) = P_1(\cos \theta) \quad (\text{Eşit. 4.7})$$

$P_1(\cos \theta)$  Legendre fonksiyonu bulunur.  $\psi(\theta)$ 'ın sabit bir değerde olması için  $0 < \theta < \pi$  olmalıdır.  $P_1(\cos \theta) = 0$  için sıvı damlacığının yüzeyi eşpotansiyelde olur ve buradan  $\theta = 130,7099^\circ$  bulunur.  $\alpha = \pi - \theta$  eşitliğinden  $\theta$ 'nın değeri yerine konulursa  $\alpha = 49,3^\circ$  olarak bulunur. Sonuçta yüzey gerilim kuvvetleri ile elektriksel kuvvetler arasındaki dengeden yararlanarak oluşan koninin tepe açısını  $98,6^\circ$  olarak bulunur (Taylor, 1964).

Taylor konisinin oluşumundan sonra, elektriksel kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerini yendiği anda sıvı jet meydana gelir. Bu elektriklenmiş jet hızla uzayarak uzun ve ince ipliksi yapı oluşur. Sıvı jetin devamlı uzaması ve çözücünün buharlaşması sonucunda fiber çapı mikrometre seviyesinden yüz nanometre gibi küçük değerlere düşer. Böylece nanometre mertebesinde sürekli fiberler elde edilir (Sigmund ve ark., 2006), (Kowalewski, Błonski ve Barral, 2005).

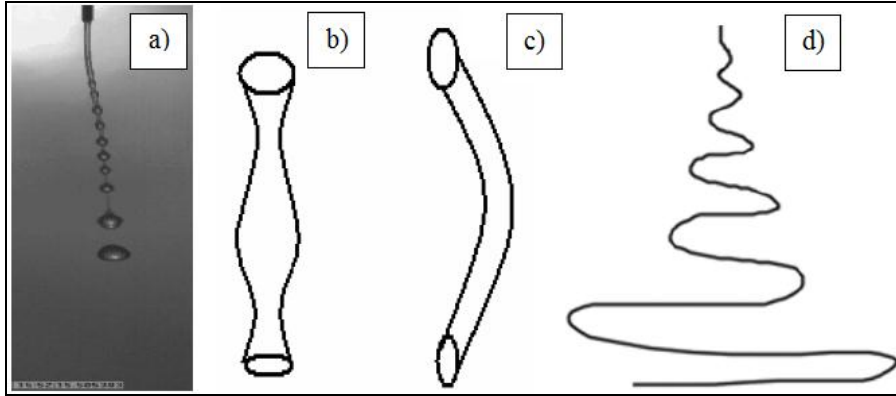
Fridrikh ve ark.,(2009), elektro-eğirme işlemi ile üretilen fiber çapını hesaplamıştır. Sıvı damlası üzerine etki eden kuvvetlerin dengesinden yararlanarak hesaplanan fiber çapı ( $h_f$  = fiber çapı,  $\gamma$  = yüzey gerilimi,  $\bar{\epsilon}$  = sıvının dielektrik sabiti,  $Q$  = akış hızı,  $I$  = akım,  $\sigma_0$  = yük yoğunluğu,  $E_t$  = elektrik alan,  $K$  = iletkenlik,  $R$  = whipping çapı,  $h$  = jet çapı ),

$$I = 2\sigma_0 Q^2 / h + \pi E_i K h^2 \quad (\text{Eşit. 4.8})$$

$$h_i = \left( \gamma \bar{\epsilon} \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi(2 \ln \chi - 3)} \right)^{1/3} \quad (\text{Eşit. 4.9})$$

$$\chi = \frac{R}{h} \quad (\text{Eşit. 4.10})$$

Eşitlik (4.9) de görüldüğü üzere fiber çapı akış hızı, elektrik akımı ve yüzey gerilim kuvvetine doğrudan bağlıdır. Aynı zamanda homojen çap dağılımına sahip boncuksuz fiber üretiminde yüzey gerilim kuvveti, elektrik yükü ve çözelti viskozitesi çok önemlidir. Yüzey gerilim kuvveti jetin şeklini küreye değiştirerek yüzey alanını küçültmeye çalışırken, elektrik yükleri ise arttırmaya çalışır. Tüm bu hızlı değişimlere karşı çözelti viskozitesi direnç gösterir (Goldstein, 2004). Yüzey gerilim kuvveti, elektriksel kuvvetler ve viskozite arasındaki denge jetin eğilmesine yol açan Rayleigh kararsızlığı, asimetric kararsızlık ve Whipping kararsızlığı gibi üç temel kararsızlığın oluşumuna yol açar (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Jet kararsızlıkları (a) Rayleigh kararsızlığı (b) eksensel simetrik kararsızlık (c) eğilme kararsızlığı ve (d) Whipping kararsızlığı (Goldstein, 2004).

İlk kararsızlık olan Rayleigh kararsızlığı düşük elektrik alanda çözeltinin yüzey gerilim kuvvetleri nedeni ile oluşur. Çözeltinin iğne ucundan damlaması şeklinde gözlemlenir (Şekil 4.7.a), elektrik alan arttırıldığında yok olur. İkinci kararsızlık ise yüksek elektrik alanda çözelti iletkenliğine bağlıdır. Jet hareket halinde iken yüzey yükleri ile yüzey gerilim kuvveti arasındaki etkileşim nedeni ile ortaya çıkar. Yüzey

yükleri fiberi inceltip uzamasına olurken, yüzey gerilim kuvveti yüzey alanını azaltarak fiberin şeklini küreye çevirmeye çalışır (Şekil 4.7.b). Fiberin bükülmesine neden olan üçüncü kararsızlık yüzey yüklerinin fiber boyunca aynı miktarda olmamasından ve jet üzerinde dipol oluşturmasından kaynaklanır. Oluşan dipole elektrik alan etkisi ile tork etki eder ve fiberin eğilmesine neden olur (Şekil 4.8.c). Fiber altlık üzerine ulaşana kadar fiber boyunca meydana gelen eğilmeler nedeni ile Whipping kararsızlığı oluşur (Şekil 4.9.d). Whipping kararsızlığı nedeni ile fiberin altlığa ulaşma yolu uzadığı için fiber daha da incelir.

Sıvı damlasındaki kararsızlık değişimleri bölünebilirlik olarak tanımlanır ve  $X$  ile gösterilir.  $X$  elektrostatik itme kuvvetlerinin yüzey gerilim kuvvetine oranıdır ve matematiksel ifadesi

$$X = \frac{q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 R^3} \quad (\text{Eşit. 4.11})$$

dir.  $X < 1$  olduğunda sıvı damlacığının şekli korunurken  $X = 1$  iken jet oluşumu başlar ve  $X \gg 1$  iken çok ince jet elde edilir (Salata, 2005).

Elektro-eğirme yöntemi ile çapı 10 – 100 nm aralığında değişen nanofiberler üretilebilir. Ayrıca; yüksek yüzey alanı / hacim oranı, yüksek uzunluk/çap oranı ve gözenekli fiberlerde gözenek boyutunu kontrol edebilme olanağı sağlar. Fiber üretim parametreleri (Bölüm 4.2.3) değiştirilerek fiber yapısı, boyutu ve şekli değiştirilebilir.

### ***4.2.3 Elektro-Eğirme İşlemini Etkileyen Parametreler***

Elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi sırasında fiberlerin yapısını ve boyutunu etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Elektro-eğirme yönteminde fiber üretimine etki eden parametreler (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Çözelti özellikleri	İşlem parametreleri	Çevre Koşulları
Viskozite	Uygulanan voltaj	Sıcaklık
Yüzey gerilim kuvveti	Akış hızı	Nem
İletkenlik	Çözelti sıcaklığı	Atmosfer cinsi
Dielektrik sabiti	Mesafe	Basınç
Çözücünün uçuculuğu		

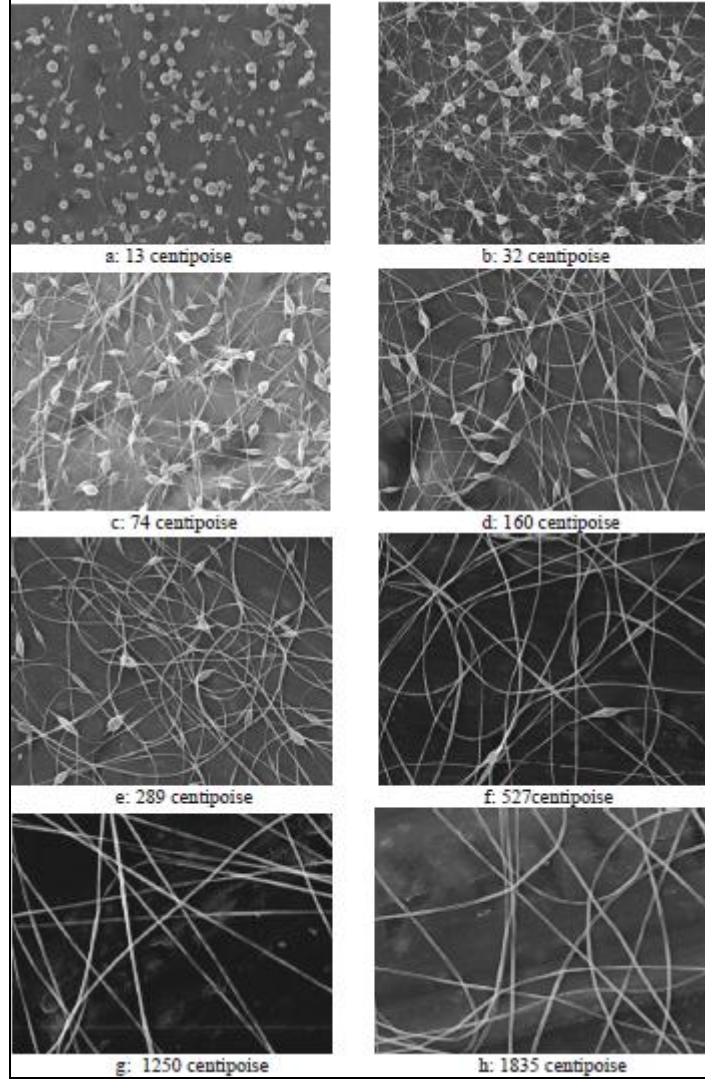
#### 4.2.3.1 Çözelti Özellikleri

Elektro-eğirme sırasında kullanılacak çözeltinin özellikleri elde edilecek fiber yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu özellikler konsantrasyon, viskozite, yüzey gerilimi, çözelti iletkenliği ve çözeltinin dielektrik sabitidir (Ramarkrishra ve ark., 2005).

*4.2.3.1.1 Viskozite.* Elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretebilmek için hazırlanan düzgün fiber üretimi için en önemli parametrelerden biridir. Üretim sırasında kullanılan çözeltinin viskozitesinin çok yüksek değerde olması iğne ucunun tıkanmasına, çok düşük olması da çözeltinin yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlamasına ve üretimin engellenmesine neden olur. Bunun için çözelti viskozitesi çok iyi ayarlanmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesinin üretim sırasında sıvı jetin parçalanması sonucu oluşan ve istenmeyen bir durum olan boncuksu yapı oluşumu üzerinde etkisi vardır. Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen fiberlerin üzerinde boncuk meydana gelmektedir. Çözelti viskozitesi artırıldığında boncukların şekli küreden elipse dönüşmekte ve giderek yok olmaktadır. Fong, Chun ve Reneker. (1999), farklı viskozitede hazırladıkları poly(ethylene oxide) (PEO) çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi yapmış ve çözelti viskozitesi arttıkça fiberlerdeki boncuk oluşumun azaldığını gözlemlemiştir (Şekil 4.8). Çözelti viskozitesi 13 centipoise (Şekil 4.8.a) iken oldukça yoğun boncuk oluşumu gözlenirken, viskozite 1250 centipoise (Şekil 4.8.h) çıkarıldığında boncuksuz fiber yapı elde edilmektedir. Çözelti viskozitesinin etkilediği diğer bir özellik ise fiber çapıdır. Yüksek viskoziteli çözeltilerden daha kalın fiberler elde edilirken düşük



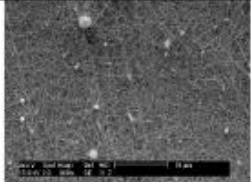
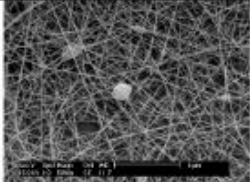
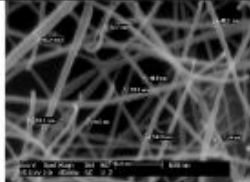

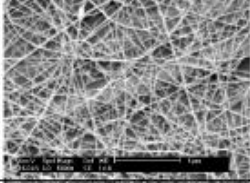
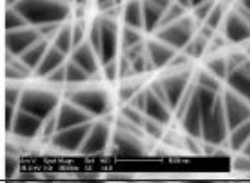
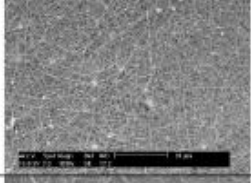
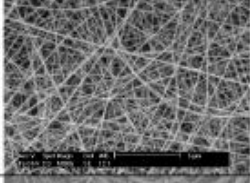
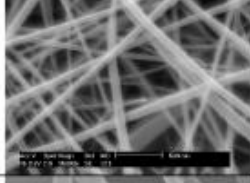
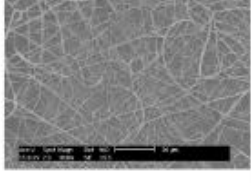
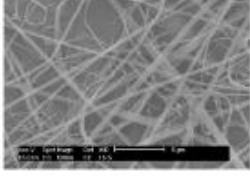
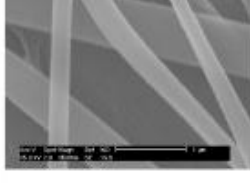
viskoziteli fiberlerden daha ince fiberler elde edilmektedir (Deitzel, Kleinmeyer, Harris, ve Beck Tan, 2001).



Şekil 4.8 Farklı viskozitelerdeki PEO çözeltisinden üretilen fiberlerin SEM görüntüleri. Çözelti viskozitesi arttıkça boncuk sayısı azalmakta ve yok olmaktadır (Fong, Chun ve Reneker, 1999).

Çözelti viskozitesi çözeltinin konsantrasyonuna ve kullanılan polimerin moleküler ağırlığına bağlıdır. Elektro-eğirme işlemi sırasında fiber formunun oluşabilmesi için optimum çözelti konsantrasyonunun bulunması önerilir, çünkü düşük konsantrasyonlarda bol miktarda boncuk oluşumu gözlenirken, konsantrasyon arttıkça yüksek viskozite gerilimi nedeni ile yuvarlak boncuk yapısının ovalleşmeye

başladığı ve sonuç olarak düzgün fiberler elde edildiği gözlenmiştir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Ancak çözelti konsantrasyonunun çok artması durumunda hem çözelti akışının sürekliliği azalmakta hem de fiber çapı çok kalın olmaktadır.

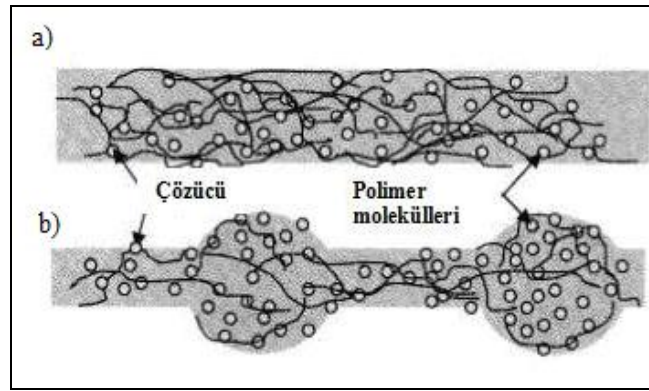
	Büyütme			Fiber Çapı (nm)
	1000 x	5000 x	35000 x	
5%	Fiber üretimi yok			
8%	Fiber üretimi yok			
10%				AV:57.1 STDV:22.69 Max:125.8 Min:18.5
12%				AV:56.0 STDV:21.36 Max:149.0 Min:20.0
15%				AV:65.1 STDV:27.11 Max:167.1 Min:14.8
19.5 %				AV:368.8 STDV:179.29 Max:1277.4 Min:110.9

Şekil 4.9 Çözelti konsantrasyonu %5 – 19.5 arasında değiştikçe fiber çapı artmaktadır (Sukigara ve ark., 2003)

Yapılan çalışmalarda çözelti konsantrasyonu ile fiber çapı arasında da güçlü bir ilişki olduğu ortaya çıkmıştır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça fiber çapı da artmaktadır (Sukigara, Gandhib, Ayutsedec, Micklud ve Kod, 2003) (Bhardwaj ve Kundu, 2010), (Zhao, Li, Yuan, Li, Zhang, Sheng, 2005). Sukigara ve arkadaşları ağırlıkça %5 ile %19,5 arasında değişen konsantrasyonlarda hazırladıkları çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretmiştir. %5 ve %8'lik konsantrasyon da hazırlanan çözeltilerden fiber elde edilememiştir. Çözelti konsantrasyonu artırıldığında fiber üretimi gerçekleşirken, fiberlerin çapında da kalınlaşma meydana gelmiştir. %10'luk konsantrasyona sahip çözeltilerden üretilen

fiberlerin ortalama çapı 57,1 nm olup, %19,5 konsantrasyona sahip çözeltilerden üretilen fiberlerin ortalama çapı 368,8 nm'dir (Şekil 4.9).

**4.2.3.1.2 Yüzey Gerilim Kuvveti.** Moleküller arasında çekim kuvvetlerin bir sonucu olarak sıvıların serbest yüzeylerinde daima büzülmek ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen bir molekül kalınlığında çok ince bir sıvı zarı meydana gelir. Bu zarı gergin tutan kuvvetlere yüzey gerilim kuvvetleri denir. Bu kuvvetler sıvının saflığına ve sıcaklığına bağlı olarak değişir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).



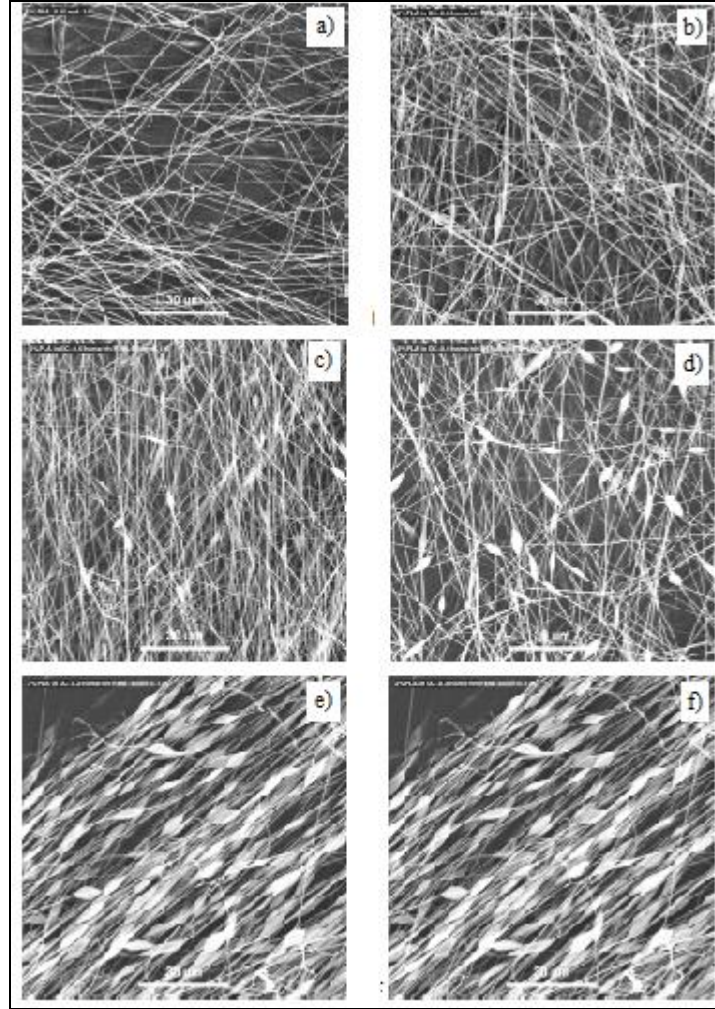
Şekil 4.10 (a) Yüksek viskozitede çözücü molekülleri ile polimer moleküllerinin homojen dağılımı ve (b) Düşük viskozitede çözücü moleküllerinin yüzey gerilimi nedeniyle bir araya toplanmasının şematik gösterimi (Ramakrishna ve ark., 2005).

Elektro-eğirme sırasında fiber üretiminin gerçekleşebilmesi için elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilim kuvvetini yenmesi gerekir. Ayrıca yüzey gerilim kuvveti üretim sırasında boncuk oluşumuna da neden olabilir. Çözücü moleküllerinin konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde yüzey gerilim kuvvetinin etkisi ile moleküller bir araya toplanarak küresel şekil meydana getirir. Yüksek viskoziteye sahip çözeltilerde çözücü molekülleri ile polimer molekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle boncuk oluşumu engellenmiş olur (Şekil 4.10), (Ramakrishna ve ark., 2005).

**4.2.3.1.3 Çözelti İletkenliği.** Elektro-eğirme işlemi sırasında oluşan jetin yüzeyindeki yüklerin birbirini itmesi nedeniyle jetin boyunda uzama meydana gelir. Eğer çözelti

iletkenliği artırılırsa jet üzerinde daha fazla yük taşınabilir. Çözeltinin iletkenliği iyon ilavesi ile artırılabilir. Eğer çözelti tam gerilme göstermez ise boncuk oluşumu gözlemlenir. Çözeltiye iyon ilavesi yapılarak jetin üzerinde meydana gelen gerilme ve uzama artırılmış olur ve aynı zamanda boncuk oluşumu da engellenir (Ramakrishna ve ark., 2005).

Çözelti içerisinde iyonların bulunması çözeltinin iletkenliğini artırır ve elektro-eğirme işlemi ile fiber üretimi için gerekli kritik voltajın düşmesini sağlar ve altlık üzerinde daha geniş bir alanda fiber oluşumuna olanak sağlar.



Şekil 4.11 Çözelti iletkenliği azalırken boncuk sayısı ve fiber çapı artmaktadır. Çözelti iletkenliği ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) (a) 3,6 (b) 2,6 (c) 2 (d) 1,9 (e) 1,8 (f) 1,7 (Jun, Hou, Schaper, Wendorff ve Greiner, 2003)

Jun, Hou, Schaper, Wendorff ve Greiner (2003), yaptıkları çalışmalarında elektro-eğirme yöntemi ile Poly-L-lactide nanofiberleri üretmiş ve çözelti iletkenliğinin fiber yapısı üzerine etkisini incelemiştir. Çözelti iletkenliği arttıkça fiber çapında ve oluşan boncuk sayısında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.11). 1,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  iletkenliğe sahip çözülden üretilen fiberde yoğun miktarda boncuk oluşumu gözlenirken, 3,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  iletkenliğindeki çözülden üretilen fiberlerde boncuk oluşumu gözlenmemiştir.

*4.2.3.1.4 Çözücünün Dielektrik Sabiti.* Elektro-eğirme işlemine çözücünün dielektrik sabitinin de büyük bir etkisi vardır. Çözeltinin dielektrik sabiti yüksek olması, boncuklu yapının oluşumunu engellediği gibi daha düşük çapta fiber üretimine neden olur.

N-N' Dimetilformamit (DMF) gibi çözücüler ilave edildikleri çözeltinin dielektrik özelliklerini artırır ve fiberin boncuksuz düzgün şekil almasını sağlar. Jetin Whipping kararsızlığı çözücünün dielektrik sabitinin artması ile artmaktadır ve bu nedenle daha geniş bir bölgede fiber birikimi ve daha küçük çaplarda fiber üretimi sağlanır (Ramakrishna ve ark., 2005).

Bununla beraber, çözeltinin eğirme özelliğini arttırmak için, çözültiye yüksek dielektrik sabitine sahip çözücü eklenmesi, karışımların birbirinden etkilenmesine ve elde edilen fiber yapısının değişmesine neden olacaktır (Ramakrishna ve ark., 2005).

*4.2.3.1.5 Çözücünün Uçuculuğu.* Çözücünün hızlı bir şekilde buharlaşması, jetin incilmesi ve faz ayrışımının hızlı bir şekilde meydana gelmesi için önemli bir faktördür. Çözücünün buhar basıncı, buharlaşma hızı ve fiberlerin kuruma süresi için önemli bir etkidir. Lee ve ekibi polivinil klorür (PVC) fiberlerin üretiminde çözücünün hacimsel oranının fiber çapı ve morfolojisi üzerine etkisini araştırmış ve ortalama fiber çapının tetrahidrofuran (THF) / N-N' Dimetilformamit (DMF) karışımından oluşan çözücüde DMF miktarının artışı ile azaldığını belirlemiştir. Megelski ve ekibi ise polistren (PS) fiberlerin üretiminde THF/DMF karışımını farklı oranlarda kullanmış ve daha yüksek uçuculuğa sahip olan karışımlar ile yapılan



çalışmalarda daha yoğun bir fiber oluşumu gözlemlemiştir (Ramakrishna ve ark., 2005), (Subbiah ve ark., 2005).

#### 4.2.3.2 İşlem Parametreleri

Elektro-eğirme işlemindeki diğer bir önemli faktör de işlem parametreleridir. Bu parametreler; işlem sırasında uygulanan voltaj, çözeltilinin akış hızı, çözeltilinin sıcaklığı, fiberlerin toplandığı altlığın cinsi, kullanılan iğnenin çapı ve iğne ucu ile toplayıcı altlık arasındaki mesafedir.

4.2.3.2.1 *Uygulanan Voltaj.* Elektro-eğirme işleminin en temel parametresi çözeltiliye uygulanan yüksek gerilimdir. Yüksek gerilim çözeltiliye elektrik alandan etkilenebilmesi için gerekli olan yükü ve iğne ucu ile altlık arasında elektrik alanının oluşmasını sağlar. Genellikle yüksek voltaj değeri 6 kV'dan daha büyük bir değerdir. 6 kV'dan daha düşük voltaj değerlerinde çözeltilinin iğne ucunda Taylor konisi şeklini alması ve nanofiber oluşumu olanaksızdır. 6 kV'un üzerindeki voltaj değerleri jetin voltajın uygulandığı yönde hareket etmesine neden olur. Jet üzerindeki yüklerden kaynaklanan itici kuvvetlerin etkisi ile viskoelastik çözeltili gerilir. Eğer gerilim artırılırsa çözeltili üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve daha hızlı jet oluşumu meydana gelir. Fakat bu durum Taylor konisinin kararsız olmasına neden olur (Ramakrishna ve ark., 2005).

Elektro-eğirme işlemi sırasında yüksek gerilim uygulandığında çözeltili 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 fiber elde edilir. Düşük viskoziteye sahip bir çözeltiliye yüksek voltaj uygulanması durumunda işlem sırasında ikinci bir jet oluşumu meydana gelir ve bu durum fiber çapının düşmesine neden olur.

Fiber çapını etkileyen diğer bir durum ise elektro-eğirme jetinin havada kaldığı süredir. Bu sürenin uzun olması fiberlerin toplayıcı yüzeye birikmeden önce daha uzun süre gerilmesi ve uzamasına neden olur. Böylece düşük voltaj uygulanması

durumunda jetin hızının ve elektrik alanının azalması jetin havada kaldığı süreyi artırarak daha ince fiber oluşumunu sağlar.

Elektro-eğirme sırasında uygulanan 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 gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalarda gözlemlenen voltaj artışı ile boncuk yoğunluğunun azaldığı durumlar jetin kararsızlığının artması ile açıklanmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005).

Yüksek gerilim fiberlerin fiziksel görünüşünün yanı sıra kristal yapısını da etkilemektedir. Uygulanan elektrik alan polimer moleküllerinin daha düzenli bir şekilde dizilmelerine neden olur ve fiberlerin kristal yapısını etkiler. Fakat polimer moleküllerinin belirli bir şekilde dizilebilmeleri için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Bu süre polimer damlasının iğne ucundan çıkıp altlık üzerine ulaşmaya kadar geçen zamandır. Eğer gerilim arttırılırsa bu süre kısılacağı için kristalleşme için gerekli süre olmayabilir. Bu nedenle voltaj ne çok yüksek ne de az olmalıdır, belirli bir kritik değerde ayarlanmalıdır (Deitzel ve ark, 2001), (Ramakrishna ve ark., 2005). Elektrik alanın büyüklüğü iğne ucu ile altlık arasındaki mesafe değiştirilerek de ayarlanabilir. Mesafe arttırıldığında fiberin altlık üzerine ulaşma süreside artacağı için kristalleşme için gereken zamanda sağlanmış olur.

Elektro-eğirme işleminde genellikle doğru akım (DC) voltaj kaynakları kullanılmakta olup, alternatif akım (AC) voltaj kaynaklarının da kullanılması mümkündür. Çözeltinin yüklenmesi jet oluşumu, gerilim ve eğme kararsızlığına yol açar. AC kaynaklarda, çözeltinin yüklenmesi ve jet oluşumu voltaj değişiminden önce gerçekleşir. DC kaynaklarında jette daha az eğme kararsızlığı ve gerilim oluşur ve elde edilen fiberlerin çapları daha kalındır (Ramakrishna ve ark., 2005).

*4.2.3.2.2 Çözelti Akış Hızı.* Çözelti akış hızı elektro-eğirme için gerekli çözelti miktarını belirler. Elektro-eğirme için uygun çözelti akış hızının kritik değeri Taylor konisinin kararlı olduğu değerdir (Eşit. 4.1 - 4.9) . Akış hızı bu kritik değeri

geçtiğinde fiber çapı ve boncuk oluşumu da artar. Fiber çapını arttırmak için her zaman akış hızı arttırılamayabilir. Yüksek akış hızlarında beslenen çözelti hacminin artması oluşan fiberlerin altlık üzerine düşene kadar kurummasına engel olabilir. Bu durum fiberlerin yapısının bozulmasına neden olur. Ayrıca çözelti akış hızının artması birim zamanda iğne ucundan beslenen çözelti hacmini arttıracak için fiber çapının da artmasına neden olur.

*4.2.3.2.3 Çözelti Sıcaklığı.* Çözelti sıcaklığının yüksek olması çözeltinin elektro-eğirme işlemi sırasında buharlaşma hızını arttırırken viskozitesinin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklığa sahip çözeltilerden daha düzgün fiberler elde edilir. Artan sıcaklık, polimer moleküllerinin hareketliliğinin artmasına ve sonuçta kolombik kuvvetlerin çözeltinin gerilimini artırmasına sebep olur. Ayrıca, yüksek sıcaklık enzim, protein gibi çözeltilere eklenen biyolojik materyallerin fonksiyonelliğini yitirmesine sebep olabilir (Ramakrishna ve ark., 2005).

*4.2.3.2.4 Toplayıcı Altlık.* Elektro-eğirme işleminde iğne ucu ile altlık arasında elektrik alan oluşturulması gerektiğinden altlıklar iletken olmalıdır. Bu nedenle altlık olarak alüminyum folyo gibi iletken malzemeler kullanılır. İletken olmayan bir altlık kullanılırsa toplayıcı üzerinde daha az fiber birikimi gerçekleşir (Ramakrishna ve ark., 2005).

*4.2.3.2.5 İğne Çapı.* Elektro-eğirme işlemi sırasında kullanılan iğnenin iç çapı fiber yapısını etkilemektedir. İğne iç çapının azalması üretilen fiberlerin çapını ve boncuk oluşumunu azaltır (Macossay, Marruffo, Rincon, Eubanks ve Kuang, 2007).

*4.2.3.2.6 İğne Ucu ile Altlık Arasındaki Mesafe.* İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe fiberin havada kalma süresi ve elektrik alanının büyüklüğünü etkilemektedir. İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe arttıkça fiberin havada kalma süresi artarken elektrik alanın şiddeti azalmaktadır. Fiberlerin havada kalma süresi fiberin altlığa ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması açısından önemlidir. İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe arttıkça çözücünün buharlaşması için daha uzun bir süre açığa çıkar. Böylelikle daha katı ve ince fiberler elde edilir. Buchko ve ekibi



yaptıkları çalışma sonucu mesafenin çok küçük olduğu durumlarda iğne ucu ile toplayıcı arasında oluşan elektrik alan kuvvetine bağlı olarak boncuksu yapı oluşumu gözlemlenmiştir (Subbiah ve ark., 2004). İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe azalması uygulanan voltajın artması ile benzer etkiye sahiptir. Bölüm 4.2.3.2.1 ve 4.2.2’de açıklandığı üzere elektrik alan kuvvetinin artması jetin kararsızlığının artmasına ve bu durumda boncuksu yapının oluşumuna neden olur.

#### 4.2.3.3 Çevre Koşulları

Jeti çevreleyen atmosfer koşulları üretilecek olan fiberin yapısı açısından önemli etkiye sahiptir. Bu koşullar nem, atmosfer cinsi ve basınçtır (Subbiah ve ark., 2005).

4.2.3.3.1 *Nem.* Çevre koşullarından nem fiber yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek nemli ortamlarda gerçekleştirilen üretimlerde su moleküllerinin fiber üzerinde yoğunlaşması nedeni ile gözenekli fiber yapısı meydana gelmektedir. Nem miktarının artması oluşan gözeneklerin boyutunun ve derinliğinin artmasına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar %50 nem oranının altında yapılan çalışmalarda daha düzgün fiberlerin elde edildiğini göstermektedir (Vrieze, Camp, Nelvig, Hagstrom, Westbroek, ve Clerck, 2009).

Ortamın nemi aynı zamanda üretim sırasında çözücünün fiberden buharlaşma hızını da etkilemektedir. Nemsiz ortamlarda çözücünün buharlaşma hızı daha yüksek olmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

4.2.3.3.2 *Atmosfer Cinsi.* Elektro-eğirme işleminin yapıldığı ortamda bulunan gazlar fiber üretiminin gerçekleşmesi açısından önemlidir. Gazların elektrik alan altındaki davranışları farklılık göstermektedir. Örneğin, helyum gazı elektrik alan altında parçalanmakta ve elektro-eğirme işleminin gerçekleşmesine engel olmaktadır. Bununla beraber Freon®-12 gibi yüksek parçalanma voltajına sahip gaz ortamında üretilen fiberler benzer üretim koşullarında hava ortamında üretilen fiberlerden iki katı büyüklüğünde çapa sahiptir (Ramakrishna ve ark., 2005). Ayrıca yüksek orandaki nem fiber yüzeyinde gözeneklerin oluşumuna neden olmaktadır.

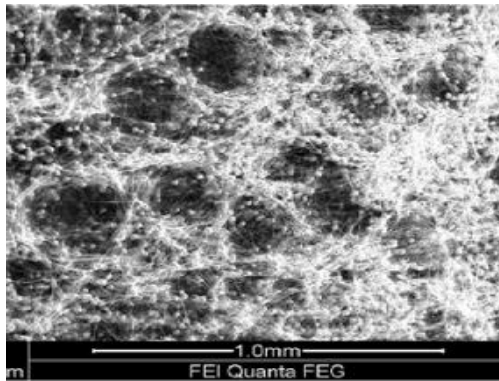
*4.2.3.3.3 Basınç.* Düşük basınçlı ortamlarda gerçekleştirilen elektro-eğirme istenilen bir işlem değildir. Çünkü iğne ucundaki çözelti düşük basınçta işlem gerçekleştirilemeden toplayıcı üzerine düşer. Ayrıca düşük basınç, jet üzerindeki elektrik yüklerinin kolay boşalması nedeni ile elektro-eğirme işlemini olanaksız kılmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005).

#### **4.4 Elektro-Eğirme Yöntemine Kullanılan Altlık Çeşitleri**

Birçok uygulamada bir boyutlu nanoyapıların uzaysal yönlenmesini kontrol etmek önemlidir. Örneğin elektronik ve fotonik aygıtlarda iyi dizilmiş ve düzenli yapılara gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle, elektro-eğirme ile üretilmiş fiberlerin tek eksenli sıralı düzen şeklinde biriktirilmesi konusunda farklı çalışmalar yapılmaktadır.

##### **4.4.1 Elektro-Eğirme Yöntemine Kullanılan Altlıkların Özellikleri**

Elektro-eğirme düzeneğinde kullanılan altlıklar iletkenlik özelliğine sahip olmalıdır. Yüksek voltaj kaynağının toprağı altlığa bağlandığı için fiberlerin iğne ucundan altlık üzerine ulaşabilmesi için iletkenlik önemlidir (Ramakrishna ve ark., 2005).

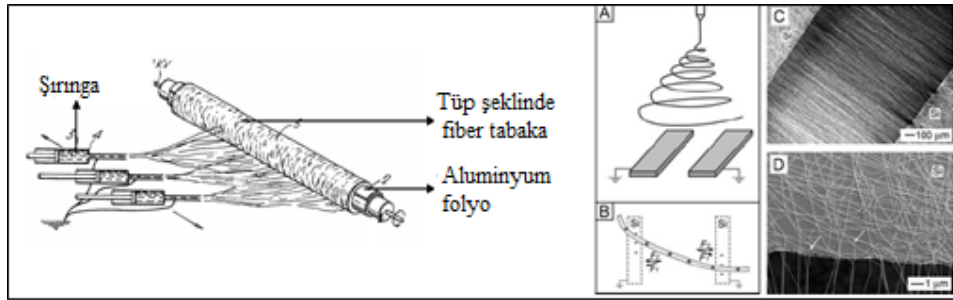


Şekil 4.12 Altlık üzerinde çukurlu biriken polikarbon nanofiberlerin SEM görüntüsü (Teo ve Ramakrishna, 2008)

Altlık olarak yalıtkan malzemelerde kullanılabilir ancak yalıtkan altlık kullanıldığında birtakım problemler ortaya çıkmaktadır. Teo ve ekibi polikarbon nanofiberleri yalıtkan altlık üzerinde biriktirmeye çalıştıklarında altlık üzerinde çukur bölgeler oluştuğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 4.12). Çukur oluşumu aynı cins yükü yüklü fiberlerin altlık üzerine ulaştıklarında topraklayıcı bir etki olmamasından dolayı birbirlerini itmeleri sonucu oluşmaktadır (Teo ve Ramakrishna, 2008).

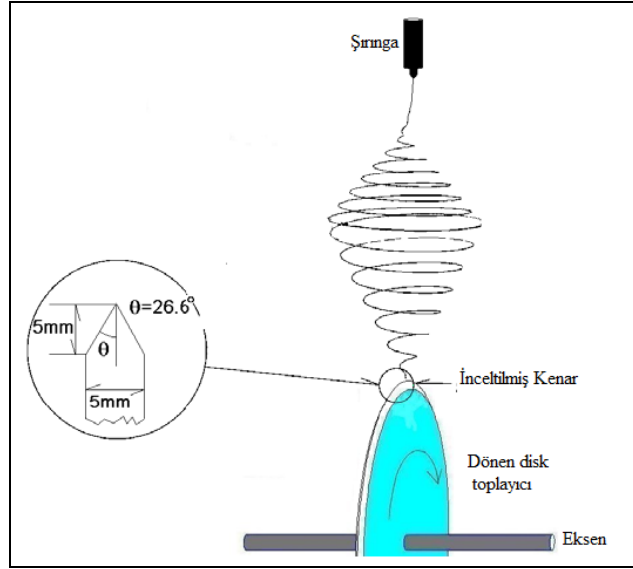
#### 4.4.2 Elektro-Eğirme Yöntemine Kullanılan Altlıkların Şekli

Farklı tiplerde toplayıcı altlık kullanılabilir. Kullanılan altlık düz bir iletken levha olabileceği gibi Şekil 4.13’da gösterildiği gibi dönen iletken bir silindir, birbirinden ayrı olacak şekilde yerleştirilmiş iki iletken çubuk veya karşılıklı yerleştirilmiş halkalar şeklinde olabilir (Dalton, Klee ve Möller, 2005). Dönen silindir ve aralarında belli bir mesafe olacak şekilde yerleştirilmiş çubuklar birbirine paralel olacak şekilde yönelmiş fiberler elde etmek amacı ile kullanılır.



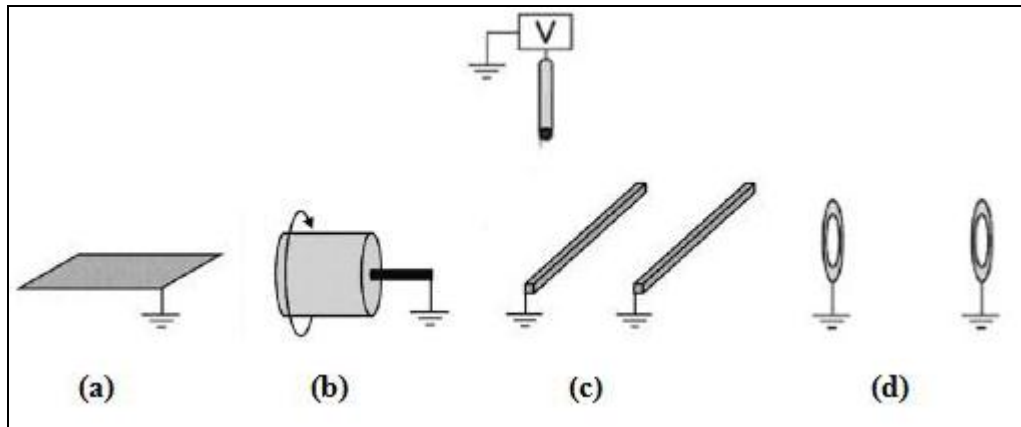
Şekil 4.13 Dönen metalik silindir ve iletken metal çubuklar (Li ve Xia, 2004)

Elektro-eğirme yöntemi ile yüksek hızda dönen silindir toplayıcılar kullanılarak fiberlerin üretilmesi birçok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır (Subramanian ve ark., 2005), (Matthews ve ark., 2002), (Xu ve ark., 2004), (Stitzel ve ark., 2005). Hava akımı yönlenmiş fiberlerin dönme yönü boyunca hareketini kolaylaştırır. Bununla beraber döner silindirde biriktirilen nanofiberlerin yönlenmeleri mükemmel değildir.



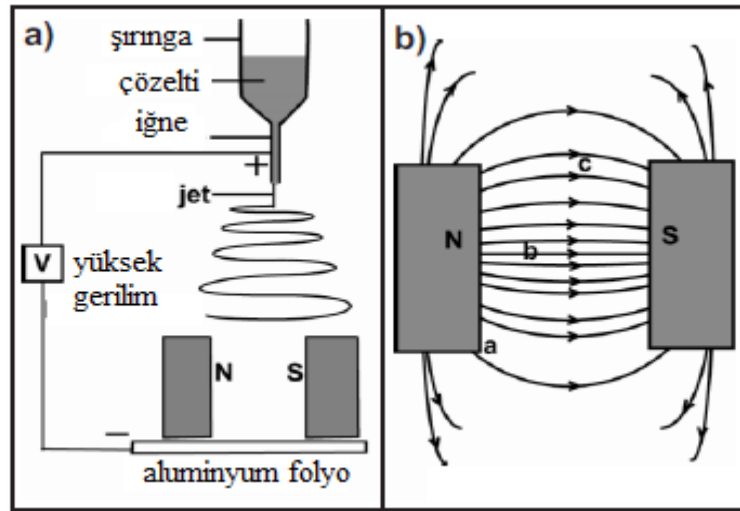
Şekil 4.14 Dönen disk şeklindeki altlığın şematik gösterimi (Zussman ve ark., 2001)

Zussman ve ekibi ilk kez kenarları inceltmiş yuvarlak şekilli diskleri toplayıcı olarak kullanarak, keskin köşelerde daha çok fiber biriktiğini gözlemlemiştir (Şekil 4.14). Fiberler birbirine paralel bir şekilde yönlenmiştir. Ayrıca elektrik alan kuvvetinin diskin kenarlarında yükseldiğini göstermiştir. Kuvvetli elektrostatik etkileşimlerden dolayı disk yüksek hızda dönerken yüklü fiberler orta kısımlarda düzgün bir yönlenme göstermiştir (Theron, Zussman ve Yarin, 2001). Benzer bir düzenek kullanarak Natarajan (Şekil 4.15.b), Xu ve ekibi (Şekil 4.13) iyi yönlenmiş nanofiberler üretmiştir (Park, Park, Yoon, Son, Min ve Kim, 2007).

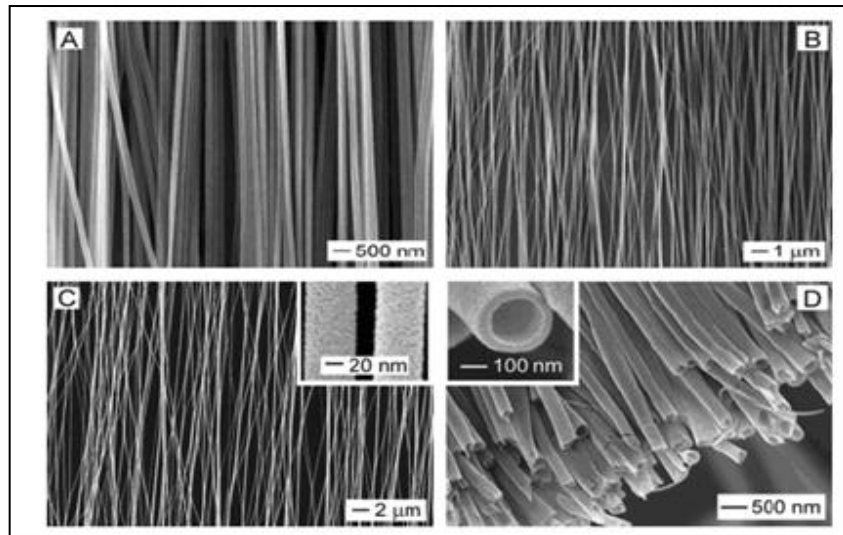


Şekil 4.15 Fiber üretiminde kullanılan toplayıcı altlık çeşitleri (a) düz levha (b) dönen silindir (c) paralel çubuklar ve (d) halkalar (Dalton ve ark., 2005).

Yang, Lu, Zhao ve Jiang (2007), manyetik elektro-eğirme adını verdikleri çalışmalarında hazırladıkları çözeltilere manyetik nano-parçacıklar ( $Fe_3O_4$ ) eklemişler ve üretilen fiberleri magnetler üzerinde biriktirmişlerdir (Şekil 4.16). Elektrik alan sayesinde önce fiber üretimi gerçekleştirilmiş sonrada magnetler arasına gelen fiberler manyetik alandan etkilenmişler ve fiberlerin yönlennmeleri gerçekleşmiştir.

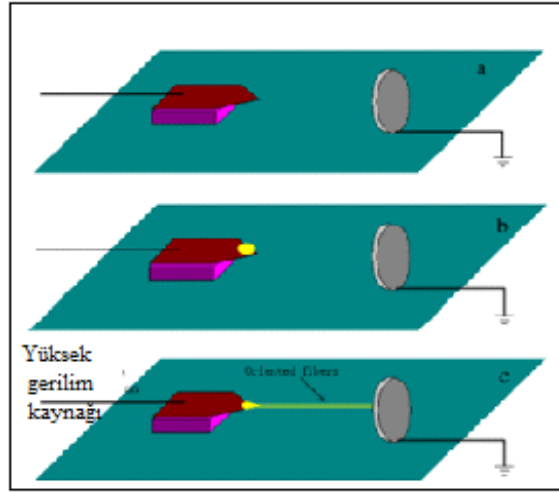


Şekil 4.16 (a) Manyetik elektro-eğirme sisteminin şematik gösterimi (b) İki magnet arasındaki manyetik alan çizgileri (Yang ve ark., 2007)



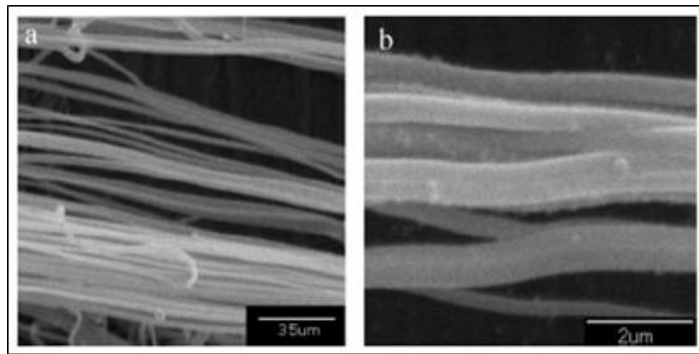
Şekil 4.17 Tekeksenli sıralanmış (a) Karbon nanofiber (b)  $TiO_2/PV$  kompozit nanofiber (c) Sb dop edilmiş  $SnO_2$  nanofiber (d) Anataz nanotüplerinin SEM görüntüleri (Dan ve Li, 2004).

Dan ve Li iletken bir toplayıcının geometrik şeklinin elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler üzerine etkisini araştırmıştır. Şekil 4.15.c'deki gibi aralarında belirli bir mesafe olan iki iletken şerit toplayıcı kullanılarak elektro-eğirme işlemi ile nanofiberler tek eksenli olarak sıralanır. Tek eksende sıralanmış nanofiberlerin yönlenmesi altlıkların yerleşimi ve uygulanan yüksek voltaj ile kontrol edilebilmektedir (Dan ve Li, 2004).



Şekil 4.18 Şırıngasız elektro-eğirme sistemi (Wu ve ark., 2007)

Wu ve arkadaşları ise fiberleri yönlendirebilmek için yatay bir sistem kullanmıştır. Şırınga pompasının olmadığı sistemde sivri uçlu bir plakanın üzerine hazırladıkları çözülden bir damla koyarak (Şekil 4.18), iki elektrot arasında elektrik alan uyguladıklarında yönlenmiş fiberler elde etmiştir (Şekil 4.19), (Wu, Lin, Zhang, ve Pan, 2007).



Şekil 4.19 Şırıngasız elektro-eğirme düzeneği kullanılarak üretilen PVA yönlendirilmiş fiberler (Wu ve ark., 2007)

## 4.5 Elektro-Eğirme ile Üretilen Nanofiberlerin Özellikleri

Elektro-eğirme yöntemi ile üretilen fiberler diğer yöntemlerle üretilen fiberlere göre çok uzun fiber boyu, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapı gibi üstün özelliklere sahiptir.

### 4.5.1 Fiber Boyu

Diğer yöntemlerde üretilen bir boyutlu nanoyapılar ile karşılaştırıldığında sürekli bir süreç olması nedeniyle elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberlerin daha uzun olduğu görülür. Bu yöntem ile üretilen nanofiberlerin uzunlukları birkaç kilometre uzunlukta dahi olabilmektedir. Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiberler yün yığınları şeklinde biriktirilebilirler. Gözenekli formda olabilen bu yapılar birçok uygulama için yararlı olabilmektedir. Örneğin, Pawlowski ve ekibi elektro-eğirme ile üretilmiş polimer nanofiberleri kanat iskeletinde kullanarak mikro-hava taşıtları için hafif kanatlar geliştirmiştir (Pawlowski, Belvin, Raney, Su, Harrison, ve Siochi, 2003). Ayrıca, Xia ve Li birkaç milimetreden santimetrelere kadar uzunluklardaki fiberleri, aralarında belirli bir mesafe olan iki iletken şerit toplayıcı kullanılarak elde etmiştir (Li, Wang, ve Xia, 2003). Bu fiberlerin yönlendirmelerini toplayıcıların hareketleri ile kontrol etmiştir (Li ve Xia, 2004), (Goldstein , 2004).

### 4.5.2 Yüzey Özellikleri

Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında eğirme yöntemi ile üretilen nanofiberler daha ince çapa ve daha yüksek yüzey-hacim oranına sahiptir ve yüksek gözenek yoğunluğuna sahip nanofiberler elde edilir. Ayrıca elektro-eğirme çözeltisi ve üretim parametreleri kontrol altında tutularak fiberlerin yüzeyinde küçük gözenekler oluşturulması yoluyla nanofiberlerin yüzey alanları artırılabilir (Li ve Xia, 2004), (Baji, Mai, Wong, Abtahi, ve Chen, 2010).

### **4.5.3 Moleküler Seviyede Dizilimi**

Elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi elektriklenmiş jetin gerilmesi ve çözücünün hızla buharlaşması olayına dayanmaktadır. Polimer zinciri işlem boyunca şiddetli kayma kuvvetine maruz kalır. Bu kayma kuvveti ve hızlı katılma, polimer zincirinin denge durumuna dönmesini engeller. Sonuç olarak zincir uzunluğu ve elde edilen polimer nanofiberin kristalinitesi diğer yöntemler ile elde edilenlerden farklıdır. Örneğin Foster ve ekibi elektro-eğirme ile üretilen poli(ferrosenildimetilsilan)'ın (PFDMS) polimer zincirini elektron difraksiyon analizi yoluyla fiber eksenine boyunca uzatmışlardır (Chen, Foster, Zhou, Fong, Reneker, Resendes, Manners, 2001). Pedicini ve Farris, poli-üretan (PU) fiber yığınının, gerilme-şekil değiştirme davranışını incelemişler ve tek eksenli dizilmiş fiberlerden farklı bir gerilme-şekil değiştirme eğrisi gösterdiklerini bulmuşlardır. Bu farklılık elektro-eğirme ile üretilen fiberdeki zincirin yönlenmesinden kaynaklanmaktadır. Martin ve Lin sıvı kristalize polimer olan poli(heksilizosirat)'dan üretilen elektro-eğirme nanofiberlerin yapısını incelemiştir. Fiberlerdeki yönlenmenin fiber çapına bağlı olduğunu belirlemiştir (Martin ve Lin, 2003), (Li ve Xia, 2004), (Baji, Mai, Wong, Abtahi, ve Chen, 2010), (Yarın, Reneker, Kumbhongse, 2001).

## **4.6 Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilen Nanofiber Tipleri**

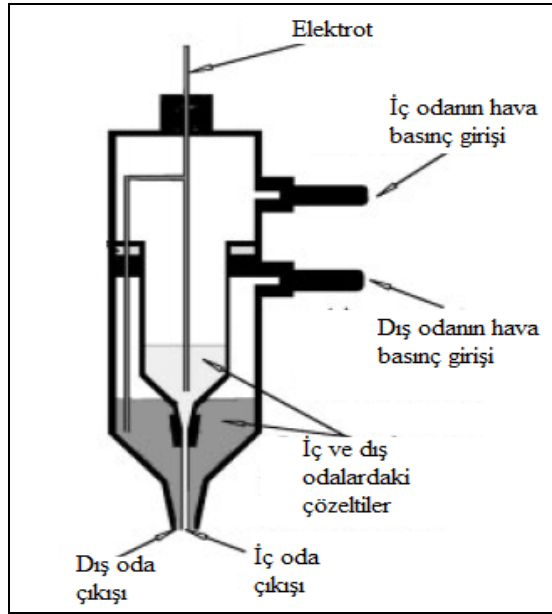
Elektro-eğirme ile üretilen nanofiberler genellikle dolu iç ve düzgün yüzey gösterirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile uygun işlem parametreleri veya yeni iğne tasarımları kullanarak çekirdek/kılıf, boşluklu ve gözenekli nanofiberler gibi özel yapıya sahip nanofiberlerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

### **4.6.1 Çekirdek/Kılıf Nanofiberler**

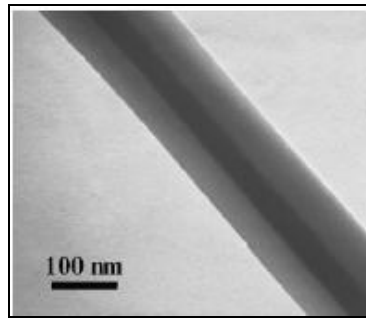
Geleneksel elektro-eğirme düzeneğinde iki farklı polimer içeren çözelti kullanılarak dolgulu nanofiberlerin üretimi mümkündür. Bunun için çift eksenli elektro-eğirme düzeneği kullanılır (Şekil 4.20).



Üretimin hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi çekirdek ve kılıf malzemelerinin birbirine karışmaması açısından önemlidir. Bunun için kullanılan çözeltilerin viskoziteleri çok iyi ayarlanmalıdır. İç kılcal borudan akan sıvının viskozitesi belirli seviyeye düştüğünde çekirdeğin kılıf ile birlikte sürekli ince iplik halinde gerilmesi olanaksızdır. Genel olarak, başlangıç çözeltilisine yapılan katkılar, örneğin polivinilpirolidon (PVP) çözeltilisine titanyum izopropoksit  $Ti(O/Pr)_4$  eklenmesi gibi, eş eksenli çekirdek/kılıf jetinin oluşumunu ve kararlılığını sağlar. Polimerleri veya çözücülerini karışabilir olan iki polimer solüsyonunun elektro-eğirme ile uygun verimde çekirdek/kılıf sıvı jet oluşturulması zordur (Dan ve Li, 2004).



Şekil 4.20 Çekirdek/kılıf nanofiber üretiminde kullanılan elektro-eğirme düzeneği (Sun ve ark., 2003)

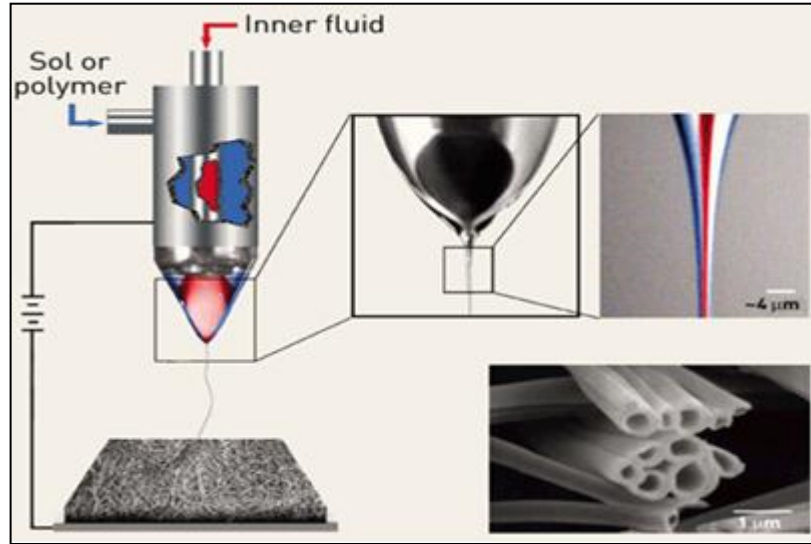


Şekil 4.21 PB/PC nanofiberlerin TEM görüntüsü. (Wei ve ark., 2006)

Wei ve arkadaşları polikarbonat (PC) ve polibütadiyen (Şekil 4.21) içeren solüsyon ile çekirdek/kılıf şeklindeki nanofiberleri üretmiştir (Wei, Kang, Sung, ve Mead, 2006). Sun ve ekibi de, iki eş eksenli kılcal borudan oluşan iğne içinden iki farklı polimer çözeltisi kullanılarak eş eksenli elektro-eğirme yöntemiyle çekirdek/kılıf nanofiberleri üretmiştir (Sun ve ark., 2003).

#### 4.6.2 Nanotüpler

Elektro-eğirme yöntemi ile nanotüp üretiminin şematik gösterimi Şekil 4.22’de verilmiştir. Nanofiber üretim yönteminden farkı burada aynı eksenli çift girişli şırınga veya ince kılcal borular kullanılmasıdır. Bu yöntemde kullanılacak olan kimyasal çözeltilerin birbirine karışmayan sıvılar olması gerekir. Fiber yapısında, iç kısım ısıl işlem sırasında kolayca yapıdan uzaklaşabilen bir kimyasaldan dış kısım ise nanotüpü oluşturacak kimyasal maddeden oluşmaktadır. Isıl işlem sırasında iç kısımdaki kimyasal, sıcaklık etkisi ile yapıdan uzaklaşır ve geriye dış kısım kalır. Böylece nanotüp oluşumu gerçekleştirilir. Elektrik alan kuvveti, dış kısmı oluşturan çözeltinin konsantrasyonu ve tüm çözeltiler için besleme hızı gibi üretim şartları kontrol edilerek nanotüplerin çapı ve et kalınlığı ayarlanabilir.



Şekil 4.22 Elektro-eğirme yöntemi ile boşluklu nanofiber üretiminin şematik gösterimi (Loscertales, Barrero, Marquez, Spretz, Velarde-Ortiz, ve Larsen, 2004).

Polimer esaslı boşluklu yapılarda eğirme sırasında jetin parçalanması sonucu oluşan kararsızlık problemi, çözeltinin sol-jel yöntemi kullanarak hazırlanması ile çözülebilmektedir. Üretilen nanotüplerin mukavemeti ve kararlılığı üretim sırasında dış yüzeyde polimer bir jel ağının oluşumu yolu ile önemli derecede artırılabilir.

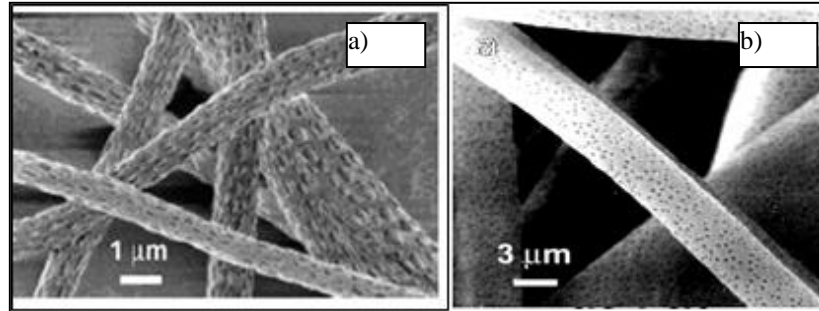
Elektro-eğirme, yüksek fonksiyonelliğe sahip nanoyapıların üretimine uygun basit bir metottur. Bu yöntem ile üretilen içi boşluklu nanoyapılar, nanoakışkanlar ve hidrojen depolama gibi uygulama alanlarında önemli bir yere sahiptir (Li ve Xia, 2004), (Li, McCann ve Xia, 2006).

#### **4.6.3 Gözenekli Nanofiberler**

Nanofiberlerin yapısı, gözenekli olduğunda yüzey alanı artar. Yüzey alanının artması fiberlerin kataliz, filtrasyon, absorpsiyon, yakıt hücreleri, güneş pilleri gibi birçok uygulamada daha verimli kullanılmasını sağlar.

Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nanofiberlerde gözenekli yapı oluşturmak için iki farklı yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlardan biri, farklı kimyasallar içeren çözeltilerden üretilen nanofiberlerin yapısında bulunan bileşenlerden birinin seçici olarak ayrılması yoluyla gözeneklerin oluşmasıdır. Diğer yaklaşımda ise, elektro-eğirme boyunca işlem parametreleri değiştirilerek farklı polimerlerin faz ayrışmalarından yararlanılmaktadır. Bognitzki ve ekibi poliaktik asit (PLA) / polivinilpirolidon (PVP) karışımı içeren fiberlerde yapısal değişiklikler meydana geldiğini gözlemlemiştir (Bognitzki, Frese, Steinhart, Greiner, Wendorff, Schaper, ve Hellwig, 2001). Bu çalışma için öncelikle PVP ve PLA'dan oluşan çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiye elektro-eğirme yöntemi ile fiber formu verildikten sonra fiberler suya batırılarak PVP'nin yapıdan uzaklaşması sağlanmıştır. Elektro-eğirme çözeltisine iki polimerde eşit miktarda yüklendiği zaman yüksek miktarda gözenek içeren fiberler elde edildiğini göstermiştir. Eğer polimerden biri diğerinden daha fazla miktarda ise polimer fazlarından biri ayrılınca sıkı bir yapı elde edilir. Bu morfolojik değişim hızlı bir faz ayrışması ve eğirme jetinin katılaşmasından kaynaklanmaktadır. Aynı araştırma grubu, eğirme parametreleri ve çözücü sistemi

akıllıca seçildiğinde gözenekli PLA (Şekil 4.23) ve polikarbonat (PC) fiberlerin direkt elde edilebileceğini bulmuştur (Bognitzki, MCzado, Frese, Schaper, Hellwig, 2001).



Şekil 4.23 Gözenekli (a) PLA ve (b) PC fiberler (Bognitzki, MCzado, Frese, Schaper, Hellwig, 2001).

Rabolt ve ekibi propilen karbonat (PC), polimetaklorat (PMMA) ve polistren (PS) polimerlerin elektro-eğirme yöntemiyle üretilmesi sırasında gözenek oluşumunu araştırmıştır (Megelski, Stephens, Chase, ve Rabolt, 2002). Çözücünün buhar basıncı ve atmosferdeki nem oranı kuvvetli bir şekilde gözenek oluşumunu etkilemektedir. Yüksek uçuculuğa sahip çözücünün hızla buharlaşması sıvı jet içindeki polimerlerin farklı fazlara ayrılmasına neden olmaktadır. Çözünün hızla buharlaşması ve işlemin gerçekleştirildiği ortamdaki nem fiberlerde gözenek oluşumuna sebep olmaktadır. Ortamdaki nem seviyesinin yüksek olması gözeneklerin yoğunluğunu ve boyutunu artırmaktadır.

Xia ve Li gözenekli seramik nanofiberlerin, eş eksenli çift kılcal borulu sistemler kullanılarak elektro-eğirme ile üretilebileceğini göstermiştir. Yaptıkları çalışmada DMF ve THF karışımı içindeki PS çözeltisi iç kılcaldan ve etanol içindeki  $PVP/Ti(O,Pr)_4$  çözeltisi dış kılcaldan verilmiştir. İki polimer (PS ve PVP) birbiri içerisinde çözünmezken çözücüler karışabilir. Elektro-eğirme işleminde bu iki çözeltinin kısmen karışabileceği gözlemlenmiştir. İki çözücünün karşılıklı difüzyonu sıvı jetin belirli bölgelerinde PS ve  $PVP/Ti(O,Pr)_4$  dağılımının homojenitesinin değişmesine yol açmaktadır. Bu iki polimer faz, çözücünün hızla buharlaştığı sonraki adımda, sürekli  $TiO_2/PVP$  matris içine dağılmış nano boyutlara sahip PS oluşturmak üzere ayrılmıştır. PS fazı kalsinasyon yoluyla ayrılır ve elde edilen fiber PS bakımından zengin bölgelerinde yüksek gözenekliliğe sahiptir. Ayrıca bu çalışma

sonucu elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş fiberlerdeki ikinci yapının çekirdek ve kılıf çözeltilerindeki polimer içeriğini değiştirerek kontrol edilebileceği gösterilmiştir (Li ve Xia, 2004).

## 4.7 Nanofiber ve Nanotüplerin Uygulama Alanları

### 4.7.1 Nanofiber Takviyeli Kompozitler

Kompozit malzemelerin mukavemetlerini ve diğer performanslarını arttırmanın etkili yöntemlerinden biri fiberlerle takviye edilmesidir. Nanofiberlerin yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları sebebiyle matriks malzeme ile aralarındaki etkileşim makro boyuta sahip fiberlere oranla daha fazladır. Reneker ve arkadaşları poly(benzimidazole)' den elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberleri epoksi ve kauçuk matrislerini kuvvetlendirmede kullanmıştır. 60 mm uzunluğunda, 30 mm genişliğinde ve 3 mm kalınlığına sahip kompozit malzeme kauçuk levhalar arasına 15 mg poly(benzimidazole) fiberlerin epoksi yapıştırılması ile hazırlanmıştır. Takviye olarak kullanılan fiber miktarının artması ile epoksi ve kauçuk nanokompozitlerin elastisite modülü 4,25 GPa'dan 5,40 GPa'a ve kırılma tokluğu 0,63 MPa.m<sup>1/2</sup>'den 1,15 MPa.m<sup>1/2</sup>'ye artmıştır (Kim ve Reneker, 1999).

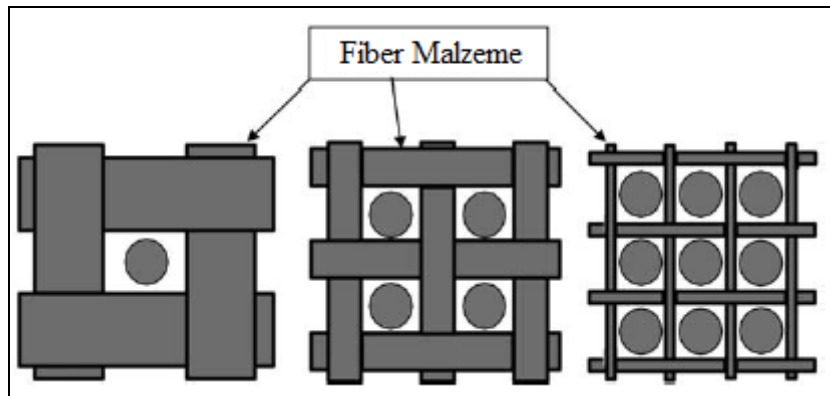
Bergshoef ve ekibi, elektro-eğirme ile üretilmiş naylon nanofiberlere epoksi reçine eklenmesi ile kompozitin rijitliğinin ve mekanik mukavemetinin arttığını göstermişlerdir. 2 mm kalınlığında hazırlanan fiber katkılı ve katkısız filmlerin elastik modülünün 2,5 MPa'dan 91 MPa'a arttığı, kırılmadaki gerilmelerin ise 2,4 MPa'dan 0,82 MPa'a azaldığı belirlemiştir (Bergshoef ve Vansco, 1999).

Ayrıca elektro-eğirme ile üretilmiş çok küçük çapa sahip fiberlerin kullanıldığı kompozitlerin rijitlik ve mukavemet dışında diğer özelliklerini de iyileştirmek için çalışmalar yapılmaktadır (Huang, Zhang, Kotaki ve Ramakrishna, 2003). Örneğin bir grup araştırmacı PAN nonofiber ile ağırlıkça %10 oranında katkılандıkları çift duvarlı karbon nanotüplerin elektriksel iletkenliklerinin 0,1 S/cm'den 1S/cm'ye arttığını belirlemiştir (Hou, Li, Graham, Greiner, Reneker, Harris ve Cheng, 2004).

#### 4.7.2 Filtre Uygulamaları

Elektro-eğirme ile üretilen nanofiberlerden oluşan filtreler yüksek yüzey-hacim oranı ve yüksek yüzey kohezyonuna sahip olmaları nedeniyle  $0.5 \mu\text{m}$ 'den daha küçük partikülleri bile rahatlıkla tutabilir, bu sayede yüksek filtrasyon verimliliği sağlar. Filtrasyon verimliliği fiber boyutu ile yakından ilişkilidir ve fiber boyu azaldıkça verimlilik artmaktadır (Şekil 4.24). Elektro-eğirme ile üretilmiş fiberlerin filtrelemede kullanımının dünyada en çok bilinen ticari uygulaması Freudenberg yünleridir ve yüksek filtrasyon verimliliklerinden dolayı 20 yıla aşkın süredir kullanılmaktadır (Huang ve ark., 2003). Medikal uygulamalar için üretilen yünler Freudenberg şirketinde üretildiği için bu isimle adlandırılmaktadır, selüloz-koton veya polyester-koton nanofiberlerin tabakalı olarak üst üste biriktirilmesi ile oluşmaktadır. Fiberlerin su geçirgenliklerinin az olması, bakteri ve virüslere karşı filtrasyon özelliklerinin yüksek olması ve üzerinde çok miktarda malzeme biriktirebilme gibi özellikleri vardır (Groitzsch ve Fahrbach, 1986).

Çeşitli dokusuz kumaşların yüzeyindeki az miktardaki nanofiberler dahi su tutma özelliğini arttırmakta ve su temas açısını düşürmektedir. Dokusuz kumaşların yüzeylerinde nanofiberler kullanıldığında kumaşların hava direnci, nefes alabilirlik gibi özelliklerde de büyük çapta iyileşme görülmektedir (Dan ve Xia, 2004).



Şekil 4.24 Fiber çapı azaldıkça filtrelerin verimliliğinin artmasının şematik gösterimi (Huang ve ark., 2003)

### **4.7.3 Biomedikal Uygulama**

Özel yapılarından dolayı elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler doku mühendisliğinde geniş kullanım alanına sahiptir. Birçok araştırma grubu elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberlerin biyomedikal amaçlı kullanımı olanaklarını araştırmaktadır (Dan ve Xia, 2004), (Lingaiah, Shivakumar, Sadler ve Sharpe, 2006).

Çeşitli proteinlerden yapılmış, nanometre boyutundaki fiberlerin üç boyutlu yerleşimi doku büyümesi için bir yapı iskelesi oluşturur. Elektro-eğirme ile üretilmiş polimer nanofiberlerin damar ve kalp için geliştirilen yumuşak dokuya sahip protezlerde kullanılması konusunda birçok çalışma yürütülmektedir. Ayrıca biyouyumlu polimer nanofiberin sert dokulu protezlerin üzerine ince bir film tabakası olarak kaplanması ve insan vücuduna yerleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda bulunmaktadır. Bu çalışmalar ile ince film halindeki bu gözenekli yapının insan dokuları ile protez arasında ara bir faz olarak görev alması ve doku-protez uyumsuzluğunu önlemesi düşünülmektedir (Dan ve Li, 2004).

Nanofiberlerden üretilen örtüler bakterilerin nüfuz etmesini engelleyerek yarayı koruyabilir. Ayrıca, nanofiberler yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle ilaç dağıtımında kullanılır (Xie, Li ve Xia, 2008).

### **4.7.4 Koruyucu Kıyafetler**

Askeri veya sivil amaçlı olarak koruyucu kıyafetler, kötü hava koşulları, kimyasal, nükleer ve biyolojik tehlikelere karşı koruyucu sistemlerin geliştirilmesi açısından önemlidir. Çeşitli zehirli gazların solunması veya doğrudan cilde temas etmesi savaş dönemlerinde askeri birlikler için önemli bir sorundur. Günümüzde mevcut koruyucu kıyafetlerin su geçirmeleri ve ağır olmaları kullanımlarını sınırlandırmaktadır ve bu nedenle hafif, hava alabilen, çözücüler ile etkileşmeyen, kimyasal etkenleri geçirmeyen kıyafetlerin üretilmesi istenmektedir. Yüksek yüzey alanları nedeniyle nanofiberler kimyasal reaktifleri etkisizleştirir veya kumaşa su geçirmeme özelliği kazandırır. Elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler yüksek

gözenekliliğe sahiptir, fakat gözenek boyutları küçüktür ve bu fiberler zararlı kimyasal reaktiflerin emilimini önler (Dan ve Li, 2004).

#### ***4.7.5 Enzim ve Katalizörlerde Nanofiberler***

Polimer ve seramik esaslı nanofiberler, büyük bir yüzey alanına sahip olması sebebiyle enzimler ve katalizörler için uygun bir destekleyicidir. Biyomedikal nanofiberler enzimlerin yüzeyine kimyasal olarak bağlanır ve yapıyı destekler.

Demir ve arkadaşları, paladyum nanopartikül katkılı poliakrilonitril nanofiberlerin katalitik aktivitesini araştırmıştır ve bu fiberlerin toz Pd katalizörlerinden 4,5 kat daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduklarını bulmuştur (Demir, Gulgun, Menceleoglu, Erman, Abramchuk, Makhaeva ve ark., 2004).

#### ***4.7.6 Tarımsal Uygulama***

Bitkilerin nanofiberler ile kaplanması yoluyla sera etkisi oluşturularak UV ışınlarından korunabilir. Ayrıca kar, dolu, kırağı gibi değişen hava koşullarına karşı korumaya yönelik olarak bitkilerin üzeri nanofiber ile kaplanabilir.

#### ***4.7.7 Sensörler***

Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek hassasiyete ve daha kısa tepki süresine ihtiyaç duyulan uygulamalarda önemli bir yere sahiptir.

Bir grup bilim adamı aktif bileşen olarak floresan indikatörü içeren elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiber kullanılarak floresanslı sensörler üretmişlerdir. Bu aygıtların metal iyonlarına karşı hassasiyetinin ince filmi ile üretilen sensörlerden daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir (Wang, Drew, Lee, Senecal, Kumar ve Samuelson, 2002).



Bir grup bilim adamı tarafından polyanilin nanofiberli gaz sensörleri üretilmiş ve nanofiberlerin çapları ile işlem süresi arasındaki ilişki belirlenmiştir. Polyanilin filmli gaz sensörleri ile karşılaştırıldıklarında işlem süresi ve hassasiyetin arttığı gözlemlenmiştir (Liu, Kameola, Czaplewski, ve Craighead, 2004).

Ertekin ve ekibi ile yaptığımız çalışmada Poly(methyl methacrylate) (PMMA) ve etil selüloz (EC) bazlı nanofiber üretilmiştir. Bu fiberlerin gümüş iyonunun tayininde optik sensör olarak kullanımı araştırılmıştır. Önerilen sensör tasarımı ince film fazı ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar üretilen nanofiberlerin ince filmlere göre daha hassas olduğunu göstermiştir (Kaçmaz, Ertekin, Süslü, Özdemir, Ergun, Çelik, ve Cöcen, 2011). Aynı grup ile yapılan diğer çalışmada ise yine PMMA ve EC polimerlerinden üretilen nanofiberlerin optik CO<sub>2</sub> sensörü olarak kullanımı araştırılmıştır (Aydoğdu, Ertekin, Süslü, Özdemir, Çelik, ve Cöcen, 2011).

#### ***4.7.8 Elektrot Malzemeler***

Nanofiberlerden üretilmiş gözenekli membranlar, polimer elektrolitlerin tutulması için iyi bir matris oluşturur ve bu özelliklerinden dolayı yüksek performanslı Li-pillerin üretiminde kullanılır. Yarı iletkenlerin veya metalik nanotellerin üretiminde diğer malzemelerin kullanılmasına gösterilen ilgiye benzer şekilde, elektriksel ve elektro optik özelliğe sahip nanofiberlere de son yıllarda gösterilen ilgi artmıştır (Choi, Jo, Lee ve Kim, 2003).

Süper kapasitör yapımında elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon nanofiberlerin aktivasyon sıcaklığı, gözenek yoğunluğu ve nanofiber yapısı kontrol edilerek akım yoğunluğun artırılması ile süper kapasitörlerin performansı artırılabilirdiği görülmüştür (Kim ve Yang, 2003).

#### ***4.7.9 Elektronik ve Optik Aygıtlar***

İletken nanofiberler Schotty bağlantı kutuları, sensörler veya uyarıcılar gibi ince elektronik aygıt veya makinelerin üretiminde kullanılması üzerine çalışmalar

yapılmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların hızı elektrotun yüzey alanı ile orantılıdır ve bu yüzden iletken nanofiberlerden oluşan membranlar yüksek performanslı pilleri geliştirmek için gözenekli elektrot olarak kullanımı uygundur. Ayrıca iletken membranlar elektrostatik yayılım, korozyondan koruma, fotovoltaiik aygıtlar gibi çeşitli uygulamalarda geniş kullanım alanı bulur.

Walters ve ekibi elektro-eğirme ile üretilen nanofiberleri bazı durumlarda ışığı geçiren bazı durumlarda ise ışığı geçirmeyen optik cihazlar için sıvı kristallerini geliştirmekte kullanmışlardır. Bu sıvı kristal aygıtların temel kısmı sıvı kristal bir malzeme ile içine nüfuz etmiş nanofiber tabakasından oluşmaktadır. Bu tabaka elektrik alan sebebiyle sıvı kristal/nanofiber kompozitin geçirgenliğini değiştiren iki elektrot arasında yer alır. Ayrıca bu çalışma grubu fiber boyutunun sıvı kristal malzemesi ile fiber arasındaki kırılma indeksini değiştirdiğini ve aygıtın geçirgenliğini kontrol ettiğini bulmuştur (Huang ve ark., 2005).

Bir grup bilim adamı da elektro-eğirme yöntemiyle polyaniline /PEO karışımli çapı 100 nm'den küçük nanofiberler üretmiş ve bu nanofiberlerin elektriksel iletkenliğinin çapa bağlı olduğunu bulmuştur. Çapı 15 nm den küçük olanlar yalıtkandır. Aynı grup ayrıca bu fiberlerden FETs' lerin (Field Effect Transistors) üretimi üzerine çalışmıştır. Bu çalışmalardan yararlanılarak eş eksenli sıralanmış nanofiber dizileri, ucuz optik polarizör olarak kullanılmak üzere geliştirmiştir (Zhou, Freitag, Hone, Staii, Johnson, Pinto, ve ark., 2003).

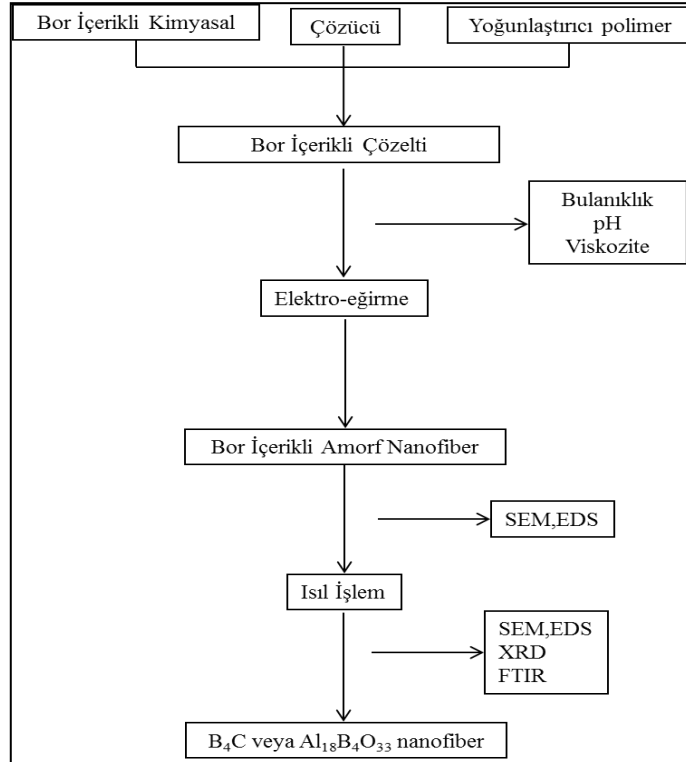
#### ***4.7.10 Nano-Kalıplar***

Nanofiberler, başka yapıda nanofiber veya boşluklu nanofiberler elde etmek için kalıp olarak kullanılabilir. Nanofiberler, polimerler, metaller veya seramiklerle kaplanarak nanotüpler oluşturulur (Huang ve ark., 2005). Qui ve arkadaşları, PAN nanofiberleri nanokalıp olarak kullanarak üzerine borik asit çöktürmüşler ve azot ortamında yaptıkları ısıl işlem sonucu BN (bor nitür) nanofiberleri elde etmişlerdir (Qui ve ark., 2009).

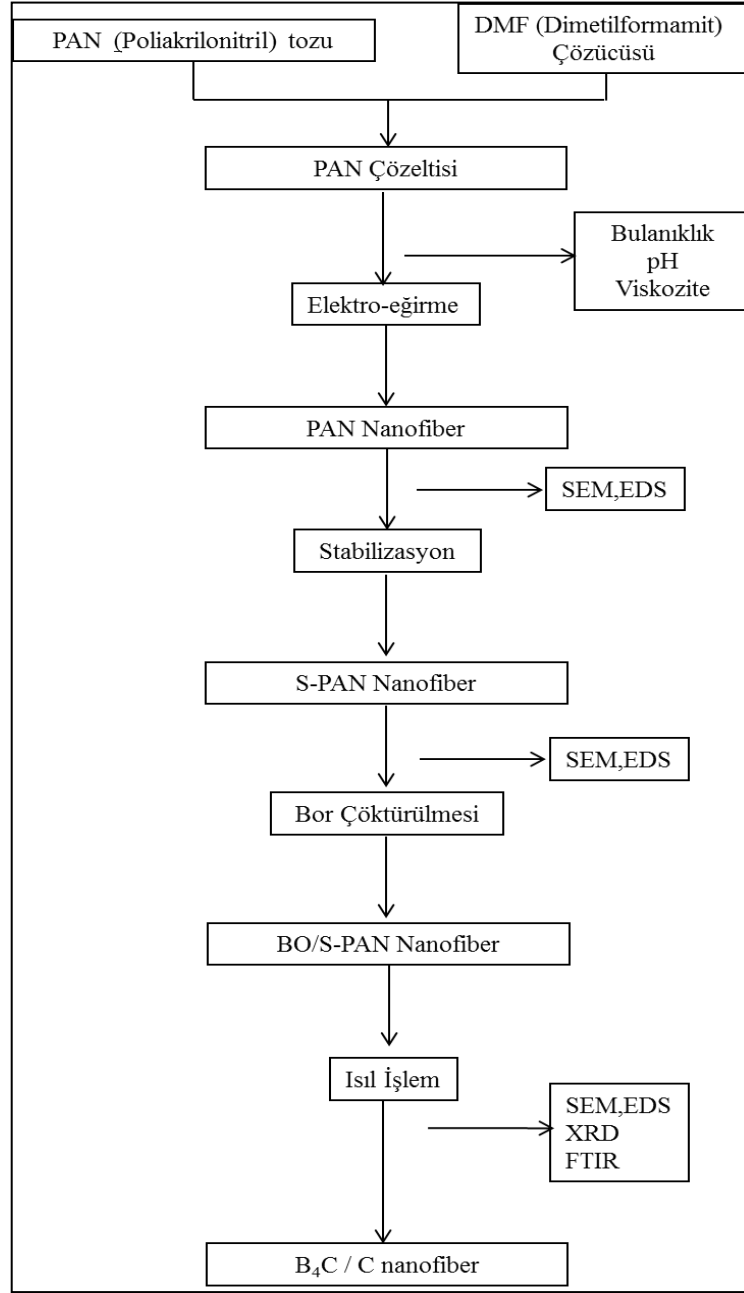
## BÖLÜM BEŞ

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada bor içerikli nanofiberlerin elektro-eğirme yöntemi ile üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda iki farklı yöntem izlenmiştir. Birincisinde bor esaslı başlangıç malzemeleri saf su, ethanol, isopropanol veya glasiel asetik asit kullanılarak çözüldürülmüş, çözelti içerisine polimerleştiriciler katılarak elektro-eğirme için uygun özellikte çözeltiler elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile fiberler üretilmiştir (Şekil 5.1). İkincisinde ise PAN (Poliakrilonitril) polimeri DMF (Dimetilformamit) çözücüsünde çözülmüştür. Elde edilen çözeltiden üretilen PAN nanofiberler nanokalıp olarak kullanılmıştır (Şekil 5.2). Her iki yöntemde de üretilen fiberlere gerekli faz dönüşümlerini sağlamak için yüksek sıcaklıkta ısıl işlemler uygulanmıştır. Çözelti hazırlama, fiber üretimi, ısıl işlem öncesi ve sonrasında olmak üzere üretimin tüm aşamalarında gerekli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.



Şekil 5.1 Bor içerikli kimyasallardan elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi için uygulanan deneysel çalışmaların akım şeması



Şekil 5.2 PAN nanofiberler üzerine bor çöktürülmesi ile bor içerikli nanofiber üretimi için uygulanan deneysel çalışmaların akım şeması

## 5.1 Malzemeler

Bor içerikli nanofiber üretimini gerçekleştirmek için gerekli olan bor esaslı başlangıç kimyasalları Tablo 5.1’de verilmiştir. Bu kimyasallardan bazılarının ekonomik olmaması, bazılarının ise Türkiye’ye satışlarının yasak olması nedeni ile çalışmada Tablo 5.1’de verildiği gibi bor kaynağı olarak bor isopropoksit

( $C_9H_{21}BO_3$ ), borik asit ( $H_3BO_3$ ), boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks ( $C_{10}H_{28}B_2S_2$ ), polimer destekli bor hidrür ( $C_{28}H_{38}BN$ ) ve alüminyum katkılı borik asit ( $CH_3CO_2Al(OH)_2.H_3BO_3$ ) kullanılmıştır. Literatürde bu kimyasallardan borik asit, bor isopropoksit ve alüminyum katkılı borik asit kullanılarak bor karbür toz ve alumina borat nanofiber üretimi yapılmıştır.

Tablo 5.1 Başlangıç malzemesi olarak belirlenen B esaslı kimyasallar

Kimyasal Adı	Formül	Miktar	Fiyat (YTL)			Kullanım
			Borkim	Köseoğlu	Demirler	
Bor Isopropoksit	$C_9H_{21}BO_3$	500mL	325	304,71	480	Kullanıldı
Borik asit	$H_3BO_3$	500g	1500	1667		Kullanıldı
Borane ammonia complex	$H_3N.BH_3$	10 g	405	447,75	450	Pahalı
2-Picoline borane complex	$C_6H_7N.BH_3$	5 g	110	120,48		Pahalı
Borane dimethyl sulfide kompleks	$(CH_3)_2S.BH_3$	100mL	390	428,44	440	Pahalı
Trichloroborane-methyl sulfide	$(CH_3)_2S.BC_{13}$	100 g	870	958,56	900	Pahalı
Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks	$C_{10}H_{28}B_2S_2$	5 g	210	190,00	275	Kullanıldı
p-Carborane ve m-Carborane	$C_2H_{12}B_{10}$	1g				Yasak
o-Carborane	$C_2H_{12}B_{10}$	500mg			250	Yasak
Alüminyum katkılı borik asit	$CH_3CO_2Al(OH)_2.H_3BO_3$	250g	114			Kullanıldı

Çözücü olarak saf su, etanol, metanol, isopropanol ve DMF (dimetilformaldehit),  $B_4C$  nanofiber üretiminde karbon kaynağı olarak PAN (poliakrilonitril- $(C_3H_3N)_n$ ), PVP [ polyvinylpyrrolidone ( $(C_6H_9NO)_n$ )] ve PVA [ polyvinyl alcohol- $(C_2H_4O)_x$ ], kimyasal tozların çözülmesini kolaylaştırmak için sitrik asit ( $C_6H_8O_7$ ) veya glisiel asetik asit ( $CH_3COOH$ ) kullanılmıştır.

## 5.2 Üretim Prosesi

Bu bölümde bor içerikli nanofiber üretimi için çözelti hazırlama, elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi ve ısıtma işlem basamaklarında izlenen yol ve uygulama koşulları açıklanmıştır (Şekil 5.1 ve 5.2). Çeşitli başlangıç malzemelerinden

nanofiber üretimi için her aşamada incelenen parametreler ve değişim aralıkları ilgili bölümlerde ayrıntılı olarak verilecektir.

### 5.2.1 Çözelti Hazırlama

Fiber üretimi için ilk aşama elektro-eğirme için uygun viskozitede çözeltinin hazırlanmasıdır. Bu işlemde toz halinde bulunan, borik asit ( $H_3BO_3$ ), boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks ( $C_{10}H_{28}B_2S_2$ ), borohydride, polymer supported ( $BH_4$ ) ve Al katkılı borik asit ( $CH_3CO_2Al(OH)_2$ ) ve sıvı halde bulunan bor isopropoksit, etanol, metanol, isoproponal ve saf su gibi çözücüler yardımıyla çözündürülmektedir. Bunun için öncelikle stokiometrik oranda belirlenen başlangıç malzemesi AND marka GR-200 model  $\pm 0,0001$  g hassasiyetle tartıldıktan sonra, kullanılan başlangıç kimyasalına uygun olarak seçilen çözücü ile HEIDOLPH marka MR-HEI model  $300^\circ C$ 'de maksimum sıcaklık 1400 rpm dönme hızına sahip mayetik karıştırıcı kullanılarak çözündürülmüştür (Şekil 5.3).

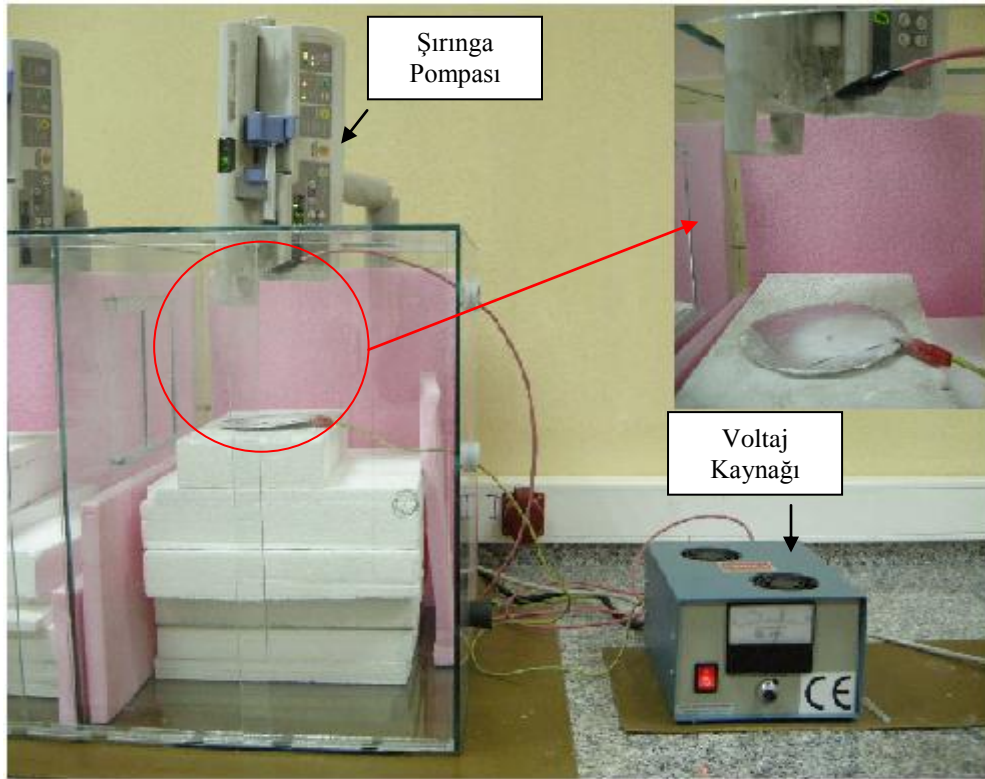


Şekil 5.3 Çözelti hazırlama düzeneği

Yoğunlaştırıcı olarak kullanılan polyvinylpyrrolidone (PVP) veya polyvinyl alcohol (PVA) başka bir yerde uygun çözücü ile çözündürülerek çözeltiliye ilave edilmiştir. Fiberlerin nanokalıp olarak kullanılması yönteminde ise ağırlıkça %8–12 aralığında değişen konsantrasyonlarda PAN/DMF çözeltisi elde edilmiştir.

### 5.2.2 Elektro-eğirme Yöntemi İle Fiber Üretimi

Elektro-eğirme için uygun çözelti hazırlandıktan sonraki aşama bu çözeltiliye fiber formunun kazandırılmasıdır. Denemeler sırasında kullanılan elektro-eğirme düzeneği Şekil 5.4’de görülmektedir. Düzenekte çözeltiliyi beslemek amacı ile Top Syringe Pump Top 5300 marka şırınga pompası kullanılmıştır. Güç kaynağı olarak Gamma High Voltage Series ES 30P marka (5 W) ve altlık olarak da alüminyum folyo, 316L paslanmaz çelik ve kuvars camlar kullanılmıştır.



Şekil 5.4 Nanofiber üretimi için deneysel çalışmalarda kullanılan elektro-eğirme düzeneği

Hazırlanan çözeltiliden yaklaşık 3–4 mL alınarak 10 mL’lik şırınga içerisine çekildikten sonra şırınga Şekil 5.4’de görülen şırınga pompasına yerleştirilmiştir. İç çapı 152  $\mu\text{m}$  dış çapı ise 305  $\mu\text{m}$  olan 22 gauge’lik iğne ucu ile altlık arasına yaklaşık 1–30 kV arasında yüksek gerilim uygulanarak fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda farklı çözeltiler ile yapılan üretimlerde çözeltinin şırınga pompasından akış hızı saatte 1 - 0,3 mL ve şırınga pompası ile toplayıcı arasındaki mesafe ise 4 – 20 cm aralıklarında değiştirilmiştir.

### 5.2.3 Isıl İşlem

Üretilen fiberlerde gerekli faz dönüşümlerini gerçekleştirmek amacı ile ısı işlemleri yapılmıştır. Isıl işlem aşamasında fiberlere öncelikle kutu fırında 100°C'de yaklaşık 1 saat kurutma işlemi yapıldıktan sonra Protherm PTF 14/750/180 (maksimum sıcaklık 1300°C), PTF 16/75/450 (maksimum sıcaklık 1600 °C) tüp fırın veya Heraeus BL 1801 yüksek sıcaklık fırını (maksimum sıcaklık 2500 °C) kullanılarak ısı işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil.5.5 Isıl işlemlerin yapıldığı 1600°C'lik fırın düzeneği

1500°C'de 4 ve 6 saatlik ısı işlemleri Almanya'da Bayreuth Üniversitesinde, Thermal Technology GmbH Marka 1600°C'lik fırında gerçekleştirilmiştir. 1300°C'lik tüp fırın kullanılırken atmosfer kontrolünün sağlanabilmesi için kuvars camdan sistem kurulmuştur. Kuvars tüpün baş kısımları herhangi bir vakum veya gaz kaçağının önlenmesi amacı ile şilifli yaptırılmıştır. Baş kısımlara yaptırılan vanalar



sayesinde atmosfer kontrolü sağlanabilmektedir. 1600°C'lik fırında ise yüksek sıcaklığa dayanıklı saf alumina tüp kullanılmıştır. Atmosfer kontrolünü sağlayabilmek amacı ile alumina tüpün ağzı metal flanşlar ile kapatılmıştır. Flanşların yüksek sıcaklıktan etkilenip genleşmemesi için tüpün ağız kısmına seramik tuğlalardan ısı kalkanları yerleştirilmiştir (Şekil 5.5).

#### **5.2.4 Bor İçerikli Çözeltilerden Fiber Üretimi**

##### *5.2.4.1 Borik Asit*

Borik asit başlangıç kimyasalı bor karbür nanofiber üretebilmek amacı ile seçilmiştir. Bu kimyasalı kullanarak iki farklı çalışma yapılmıştır. Farklılık, çözelti hazırlama aşamasında polimerleştirici ve karbon kaynağı olarak PVP veya PVA kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

*5.2.4.1.1 Borik Asit ( $H_3BO_3$ ) + Polyvinylpyrrolidone (PVP).* Borik asit hem ekonomik açıdan ucuz olduğu hem de elektro-eğirme yöntemi için gerekli çözeltiyi kolaylıkla sağladığı için başlangıç malzemesi olarak seçilmiştir. % 5'lik borik asit çözeltisi hazırlamak için 1g borik asit ve 1,8g sitrik asit 18g su içerisinde çözündürülmüştür. Ancak elde edilen bu çözelti elektro-eğirme sistemi için uygun viskozitede değildir. Bunun için çözeltilere 0,2 ile 0,8 g arasında değişen miktarlarda 7,5 mL etanolde çözündürülmüş PVP eklenmiştir.

Elektro-eğirme için uygun yoğunluktaki çözelti elde edildikten sonra nanofiber üretimine geçilmiştir. Elektro-eğirme sırasında kullanılan iğne ucu ile altlık arası mesafe 4 - 10 cm aralığında, iğne ucu ile altlık arasına uygulanan gerilim 10 - 20 kV arasında ve çözelti akış hızı da 0,3 - 0,5 mL/h olarak değiştirilmiştir.

Isıl işlemler argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızında 1000°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta numuneler 1 saat bekletilerek aynı hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

5.2.4.1.2 *Borik asit ( $H_3BO_3$ )+ Polivinil alkol (PVA)*. Bu çalışmada %3'lük borik asit çözeltisi %7,5'lük PVA çözeltisi ile karıştırılarak  $H_3BO_3$ /PVA çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilerden fiber üretimine geçilmeden önce 800°C sıcaklıkta toz bor karbür oluşması olasılığı araştırılmıştır. Elde edilen şeffaf çözeltilere öncelikle 100°C'de hava koşullarında 3 saat kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra saatte 120°C ısıtma hızıyla 800°C çıkarılıp yine hava atmosferinde 4 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ısıtma işlemi bir kez de 1300°C'de argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. 1300°C'ye 5°C/dk ısıtma hızıyla çıkılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletildikten sonra fırın aynı hızda oda sıcaklığına soğutulmuştur.

#### 5.2.4.2 *Bor Isopropoksit*

Bor karbür nanofiber üretimi için deneysel çalışmalarda sıvı formda tek başlangıç malzemesi olarak bor isopropoksit kullanılmıştır. Bu başlangıç malzemesinin sıvı formda olması nedeni ile kullanılan diğer kimyasallara oranla çözündürülmesi daha kolaydır.

%12'lik bor isopropoksit çözelti hazırlamak için 2mL bor isopropoksit 3mL ethanol içerisinde çözündürülmüştür. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının kontrolünü sağlamak için çözeltilere 3mL glasiyel asetik asit eklenmiştir. Daha sonra çözeltilere polimerleşmeyi sağlaması için %8'lik PVP çözeltisi eklenmiş ve çözelti oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda çözülmeye bırakılmıştır.

Elektro-eğirme işlemi için öncelikle hazırlanan çözeltilerden 3-4 mL alınarak 10 mL'lik cam şırınga içerisine çekilip şırınga perfüzör pompasına yerleştirilmiştir. Boncuksuz ve homojen çap dağılımına sahip fiber üretimi için optimum koşulları belirlemek amacıyla aynı çözelti kullanılarak 13 farklı elektro-eğirme çalışması yapılmıştır. Bu başlangıç malzemesi ve çözelti için belirlenen koşullarla çalışmalara devam edilmiştir. Yapılan 13 farklı elektro-eğirme çalışması sonucu belirlenen optimum parametreler: çözeltinin akış hızı 0,3 mL/h, toplayıcı altlık ile iğne ucu arası mesafe 5 cm ve gerilim 20 kV'tur. 13 farklı denemede kullanılan elektro-eğirme parametreleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

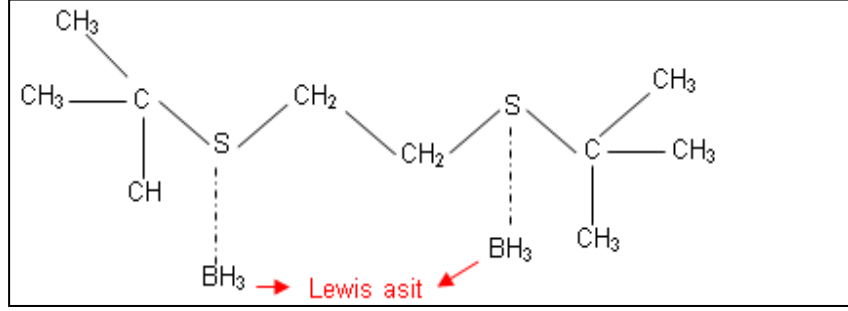
Tablo 5.2 %12,5'lik Borisopropoksit/PVP çözeltisinden nanofiber üretimi için kullanılan elektro-eğirme işlem parametreleri

Numune Adı	Akış Hızı (mL/h)	Mesafe (cm)	Uygulanan Gerilim (kV)
a	0,3	5	5
b	0,3	5	10
c	0,3	5	15
d	0,3	5	20
e	0,3	10	5
f	0,3	10	10
g	0,3	10	15
h	0,3	10	20
ı	0,5	5	10
j	0,5	5	15
k	0,5	5	20
l	0,5	10	10
m	0,5	10	20

Isıl işlem aşamasında öncelikle üretilen fiberlere 100°C de atmosfer koşullarında 1 saat kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra dakikada 5°C ısıtma hızıyla 1500°C çıkarılıp argon atmosferinde 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır.

#### 5.2.4.3 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks

Nanofiber üretiminde kullanılan bir diğer başlangıç malzemesi boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleksidir. Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleksin kimyasal yapısı incelendiğinde yapının Şekil 5.6'daki gibi olduğu görülmüştür. Yapıdaki bor hidrürler Lewis asitleri şeklinde yapıyla etkileşim içerisinde bulunmaktadır. Çözelti hazırlama işlemi sırasında Lewis asitleri çözenle karışıtlarında yer değiştirme tepkimesi ile yapıdan uzaklaşarak çözeltiliye karışmaktadır.



Şekil 5.6 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleksin kimyasal yapısı

Bu başlangıç kimyasalından nanofiber üretimi için gerekli çözelti Tablo 5.3’de belirtilen miktarlar kullanılarak hazırlanmıştır. Uygun miktardaki kimyasal metanolde çözüldürülerek içerisine karbon kaynağı olarak sitrik asit ve yoğunlaştırıcı olarak da PVP kullanılmıştır.

Tablo 5.3 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisi hazırlamak üzere kullanılan kimyasallar ve miktarları

Boran1,2-bis(tersiyer-butiltiyo)etan kompleks	Polimerleştirici		Karbon Kaynağı		Çözücü	
	Miktar(g)	Cins	Miktar (mL)	Cins	Miktar (mL)	Miktar (g)
0,15	PVP	0,22	glasiyel asetik asit	0,25	metanol	7,5

Elektro-eğirme işlemi için öncelikle hazırlanan çözültiden 2mL kadar şırınga içerisine çekilerek şırınga perfüzör pompası üzerine toplayıcı altlık ile arasında 4cm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiştir. Çözeltinin akış hızı 0,3 veya 0,5mL/h olacak şekilde ayarlandıktan sonra uygun elektrik alanı sağlamak üzere iğne ucu ile altlık arasına 5.5 veya 18 kV gerilim uygulanmıştır.

Üretilen fiberler argon atmosferinde 10°C/dk’lık ısıtma hızıyla 1000°C’ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 1 veya 4 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Sonuçta nihai ürünler elde edilmiştir.

#### 5.2.4.4 Aluminyum Katkılı Borik Asit

Aluminyum borat nanofiberler üretmek için aluminyum katkı borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada kullanılan başlangıç malzemelerinden PVA'nın konsantrasyonu değiştirilerek fiber çapı düşürülmeye çalışılmıştır. Bunun yanında ısıl işlem karbürleyici bir ortamda gerçekleştirilerek alumina borat/bor karbür kompozit nanofiber elde edilmeye çalışılmıştır. Böylece uzunluk/çap oranı yüksek ve mekanik özelliği daha iyi fiberlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Aluminyum borat nanofiber üretimi için öncelikle % 6-10 arası konsantrasyonlarda PVA çözeltisi, 80°C saf suda 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanır. Hazırlanan çözelti 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak soğutulur ve içerisine 1 g aluminyum katkı borik asit eklenerek 24 saat daha karıştırılır. 5 saat yaşlandırma işleminden sonra elektro-eğirme yöntemi ile parametreler 0,5 mL/h, 20 kV ve 10 cm olarak ayarlanıp fiber üretimi gerçekleştirilir. Farklı sıcaklıklarda meydana gelen faz dönüşümlerini incelemek için 800-1500°C arasında ısıl işlem uygulanır.

#### 5.2.4.5 Aluminyum Nitrat ve Borik Asit

Aluminyum kaynağı olarak aluminyum nitrat ve bor kaynağı olarak da borik asit başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Yoğunlaştırıcı polimer olarak ise PVA'dan daha kolay çözüldüğü için PVP kullanılmıştır. Ayrıca homojen fiber çapı elde edebilmek için çözeltiye sitrik asit ilavesi yapılmıştır.

Elektro-eğirme için gerekli çözelti hazırlanırken (>%99) 1g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve 1 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 17 mL saf su içerisinde çözdürülmüştür. Aynı yerde farklı konsantrasyonlarda 0,45-0,75-0,9-1,5 g PVP, 0,75 mL etanolde çözdürülmüştür. Aynı olarak hazırlanan çözeltiler birleştirilerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır.

Elektro-eğirmede kullanılacak çözeltinin optimizasyonu yapıldıktan sonra çözelti 10 mL'lik şırıngaya çekilmiş ve şırınga perfüzor pompasına yerleştirilmiştir. İğne ucu ile altlık arası mesafe 10 cm, çözelti akış hızı 0,3 mL/h olacak şekilde ayarlanmış ve 20 kV'luk gerilim altında nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sırasında altlık olarak 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır. Elde edilen nanofiberlere ve elektro-eğirmede kullanılan çözeltinin kurutulması ile elde edilen toza 750°C ve 1100°C'de hava atmosferinde 4 saat ısıtım uygulanmıştır.

### ***5.2.2 Bor Karbür Nanofiberlerin PAN Nanokalıp Kullanılarak Üretilmesi***

PAN nanofiberlerin nanokalıp olarak kullanarak B<sub>4</sub>C nanofiber üretimi dört temel aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar: (1) PAN nanofiberlerin elektro-eğirme yöntemi ile üretimi (2) PAN nanofiberlerin kararlı hale getirilmesi (stabilizasyonu) (3) PAN nanofiberler üzerine bor oksit çöktürülmesi ve (4) B<sub>4</sub>C faz dönüşümü için gerekli ısıtımın gerçekleştirilmesi.

#### ***5.2.2.1 PAN Nanofiberlerin Elektro-Eğirme Yöntemi ile Üretimi***

PAN nanofiber üretimi için öncelikle üretim için gerekli olan çözelti hazırlanmıştır. Bunun için ağırlıkça %8, %10 ve %12 konsantrasyonlarda PAN ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>), %99,5 saflıktaki N'N Dimetilformamit (DMF, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılarak çözülmüştür.

Elektro-eğirme için uygun çözelti hazırlandıktan sonraki aşama bu çözeltiliye fiber formunun kazandırılmasıdır. Bu amaçla içerisine hazırlanan çözeltilerden yaklaşık 5 mL çekilen şırınga perfüzor pompasına yerleştirilmiştir. İğne ucu ile altlık arası mesafe 10-15 cm, çözelti akış hızı 0,3-0,5 mL/h ve gerilim 15-20 kV aralığında değiştirilerek PAN nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 12, 10 ve 8'lik PAN çözeltilerinden fiber üretiminde kullanılan elektro-eğirme parametreleri sırasıyla Tablo 5.4, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.4 Ağırlıkça %12'lik PAN çözeltisinden nanofiber üretimi için kullanılan elektro-eğirme parametreleri

Numune Adı	Akış Hızı (mL/h)	Mesafe (cm)	Uygulanan Gerilim (kV)
a	0,3	20	20
b	0,5	20	20
c	1	20	20
d	0,5	20	15
e	0,3	20	15
f	0,3	15	18
g	0,3	15	15
h	1	10	20

#### 5.2.2.2 PAN Nanofiberlerin Kararlı Hale Getirilmesi

Bor oksitin PAN nanofiberler üzerinde daha homojen bir şekilde çökmesini sağlamak amacı ile fiberlere 250°C de 2°C/dk ısıtma hızında, atmosfer ortamında 1 saat ısıl işlem uygulanmış ve S-PAN nanofiberler elde edilmiştir.

#### 5.2.2.3 PAN Nanofiberler Üzerine Bor Oksit Çöktürülmesi

PAN nanofiberleri nanokalıp olarak kullanıp, çözelti içindeki bor oksitlerin kalıp üzerine homojen çöktürülmesi için borik asit ve bor isopropoksit kullanılarak iki farklı %1'lik bor oksit çözeltisi hazırlanmıştır.

Birinci çözelti 0,1 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve 0,1 g sitrik asit 10 mL etanol kullanılarak, ikinci çözelti 3 mL borisopropoksit, 3 mL etanol ve 3 mL glasiyel asetik asit ile hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 5'er mL alınarak şırınga yardımıyla 500 mg PAN nanofiberler üzerine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Yapıdaki etanolün uçup boroksitlerin fiber yüzeyine çökmesi için yeterli süre beklenmiştir. Ayrıca PAN nanofiberler çözelti banyosu içerisinde 1 saat bekletilerek de bor oksit çökmesi sağlanmıştır. Bu yolla elde edilen fiberler çalışmanın bu aşamasından sonra BO/S-PAN şeklinde gösterilmiştir.

Tablo 5.5 Ağırlıkça %10'luk PAN çözeltisinden nanofiber üretimi için kullanılan elektro-eğirme parametreleri

Numune Adı	Akış Hızı (mL/h)	Mesafe (cm)	Uygulanan Gerilim (kV)
a	0,3	10	15
b	0,3	10	20
c	0,3	10	18
d	0,3	16	15
e	0,3	16	18
f	0,3	16	20
g	0,5	16	15
h	0,5	16	18
ı	0,5	16	20
i	0,5	10	15
j	0,5	10	18
k	0,5	10	20

Tablo 5.6 Ağırlıkça %8'lik PAN çözeltisinden nanofiber üretimi için kullanılan elektro-eğirme parametreleri

Numune Adı	Akış Hızı (mL/h)	Mesafe (cm)	Uygulanan Gerilim (kV)
a	0,5	16	10
b	0,5	16	15
c	0,5	16	20
d	0,5	16	18
e	0,3	16	15
f	0,3	16	20
g	0,3	10	18
h	0,3	10	18
ı	0,3	10	15
i	0,3	10	20
j	0,3	8	15
k	0,3	8	18
l	0,3	8	20



#### 5.2.2.4 BO/S-PAN Nanofiberlerin Isıl İşlemi

BO/S-PAN nanofiberlerin B<sub>4</sub>C nanofiberlere dönüşümünü sağlamak amacı ile argon atmosferinde 5°C/dk ısıtma hızıyla 1500°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 2, 3, 4 veya 6 saat ısıl işlem uygulanmıştır.

### 5.3 Karakterizasyon

Deneysel çalışmalarda sürekli fiber üretimini sağlamak için uygun işlem koşullarını ayarlamak ve bu koşullarda üretilen nanofiberlerin yapısal ve morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla çözelti hazırlama, fiber üretimi ve ısıl işlem aşamalarında elde edilen tüm ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

#### 5.3.1 Çözelti Karakterizasyonu

Elektro-eğirme sistemi için uygun koşullarda çözelti hazırlayabilmek için çözeltilerin bulanıklık testi, pH ölçümü ve viskozite ölçümleri yapılmıştır.

##### 5.3.1.1 Bulanıklık Testi

Fiber üretimi öncesi çözelti hazırlarken toz halde kullanılan başlangıç malzemelerinin çözünüp çözünmediğini tespit etmek için çözeltilerin bulanık testleri standart Velp TB1 Model turbidimetre kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm aralıkları 0 ve 1000 NTU (Nephelometric Turbidity Units) şeklinde alınmıştır. Bu değer 0 NTU'ya yaklaşması çözeltilere giren toz esaslı kimyasal maddelerin tamamen çözündüğünü, 1000 NTU'ya yaklaşması ise çözünmediğini, partiküllerin sıvı çözeltilerde asılı şekilde kaldığını göstermektedir. Homojen, sürekli ve nanometre mertebesinde fiberlerin üretilmesi bulanıklık değerinin 0 NTU'ya yakın olmasıyla doğrudan ilişkilidir. Yapılan ölçüm sonucu çözelti bulanıklığının 50 NTU altında olması çözeltilerin çok iyi bir şekilde çözündüğünü göstermektedir.

### 5.3.1.2 Çözeltilerin pH Değerleri

Çözeltiler üretildikten sonra Mettler Toledo elektrot yardımıyla standart pH metre kullanılarak pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin asidik veya bazik özelliklerine karar verilmiştir.

### 5.3.1.3 Reolojik Testler

Çözeltilerin viskozite ve jelleşme noktası gibi reolojik özelliklerini belirlemede CVO 100 Dijital Reometre kullanılmıştır. Özellikle çözeltilerin viskozite değerleri, oda sıcaklığında 400 Hz frekans değerinde elde edilmiştir.

## 5.3.2 Malzeme Karakterizasyonu

### 5.3.2.1 Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre (DTA-TG)

Çeşitli başlangıç malzemelerinden hazırlanan çözeltilere fiber formu kazandırıldıktan sonra yapılacak ısıl işlem sırasında gerçekleşecek reaksiyonlar ve sıcaklıkları belirlemek üzere SHIMADZU marka taramalı DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Bu yolla fiberlere uygulanacak ısıl işlem rejimi belirlenmiştir.

Üretilen çözeltiler 100°C'de, 1 saat kurutularak toz numuneler elde edilmiştir. Hazırlanan tozların DTA-TG analizi azot atmosferinde 5°C/dk ısıtma hızı ile 25°C ile 1300°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

### 5.3.2.2 Fourier Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR)

Üretilen nanofiberlerin kimyasal yapısını saptamak için FTIR (Perkin Elmer) cihazı kullanılmıştır. 100°C de 1 saat kurutularak elde edilen toz numunelerin FTIR absorpsiyon spektrası 25°C'de, 4000–400cm<sup>-1</sup> arasındaki frekanslarda gerçekleştirilmiştir.

### 5.3.2.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Elektro-eğirme işlemiyle üretilen fiberlerdeki mevcut fazların tespiti, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemiyle Rigaku D/MAX-2200/RC marka difraktometre kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler Cu tüpüne 40kV voltaj ve 30mA akım uygulanarak  $\text{CuK}_\alpha$  ışınımı ( $\lambda=0,15418\text{nm}$ ) kullanılarak elde edilmiştir. Difraksiyon paternlerinin incelenmesi ve standart paternleri ile karşılaştırılması sonucu malzemenin kristal yapısı belirlenmiştir.

### 5.3.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Nanofiberlerin yapısal özelliklerini ve ortalama fiber çaplarını belirlemek amacıyla JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ortalama fiber çapları belirlenirken her numune için 50 fiber üzerinden ölçüm alınmıştır.

### 5.3.2.5 Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobuna bağlı EDS cihazı ile nanofiberlere yapılan nokta/alan analizleri ile malzeme bileşimleri yarı kantitatif olarak belirlenmiştir.

## BÖLÜM ALTI

### DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Çeşitli başlangıç malzemelerinden bor karbür veya alumina borat nanofiber üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla yapılan bu araştırmada deneysel çalışmalar çözelti hazırlama, elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi ve ısıtım işlem olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Belirlenen başlangıç malzemelerinin kullanılabilirliği ve üretim parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Bu nedenle bölüm beşte uygulama koşulları ayrıntılı olarak verilen her bir aşamanın en önemli işlem parametreleri dikkate alınarak bu parametrelerin nanofiber üretimine, üretilen nanofiberlerin yapısal ve morfolojik özelliklerine etkileri araştırılarak ortaya konulmuştur.

#### 6.1 Bor Karbür Nanofiber Üretimi

Bu bölümde bor kaynağı olarak borik asit, bor isopropoksit ve boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks başlangıç malzemeleri ve karbon kaynağı olarak PVP, PVA ve PAN polimerleri kullanılarak elektro-eğirme veya nanokalıp yöntemi ile bor karbür nanofiber üretimi ve üretim parametrelerinin fiber morfolojisi üzerine etkisi araştırılmıştır.

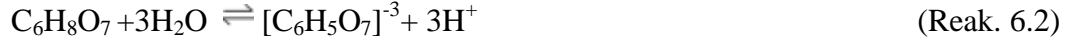
##### 6.1.1 Borik Asit/PVP Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi

###### 6.1.1.1 Çözelti Özellikleri

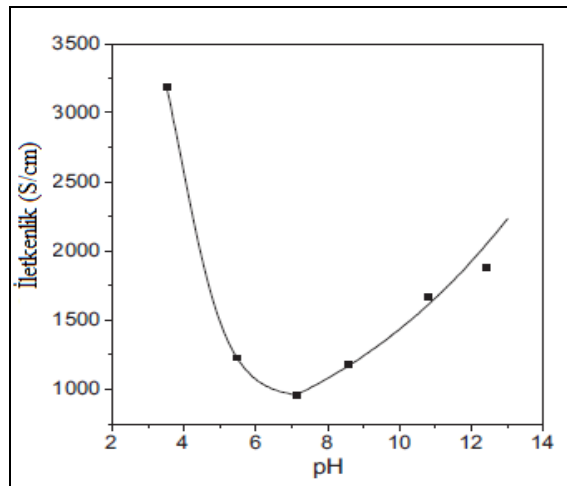
Borik asit, sitrik asit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözeltilerin ortalama bulanıklık değerleri 2,3 NTU olarak belirlenmiştir. Bulanıklık değerleri kullanılan farklı konsantrasyonlardaki borik asit ve PVP'nin iyi bir şekilde çözüldüğünü göstermektedir. Bu da çözeltinin ileri kademelerdeki davranışları

hakkında önemli ipuçları vermektedir. Özellikle çözünmeyen kimyasallardan saydam çözeltiler hazırlanamadığından yapıları düzgün olmayan fiber üretimi söz konusu olabilmektedir.

Borik asit, sitrik asit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözeltilerin pH değeri 1,07 olarak belirlenmiştir. Buradan çözeltinin asidik karaktere sahip olduğu yani iletkenliğinin de yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Borik asitin (Reak. 6.1) ve sitrik asitin (Reak. 6.2) su ile reaksiyonu sonucu  $H^+$  iyonu açığa çıkması nedeni ile çözelti asidik özellik göstermektedir.

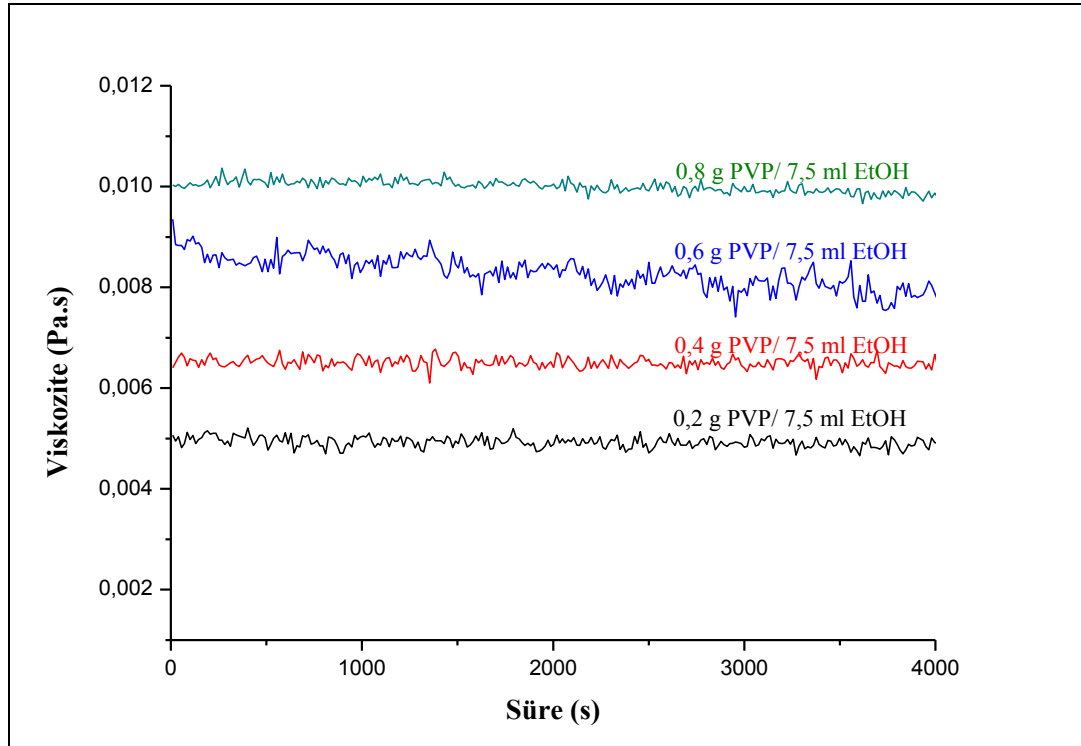


Elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi sırasında çözeltilerin pH değeri önemli parametredir. Çünkü işlem sırasında çözeltilerin elektrik alanı altındaki davranışları çözeltinin yük yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Çözeltilerin asidik özelliği arttıkça bünyesinde taşıdıkları  $H^+$  iyonlarının sayısı arttığı için elektrik alanından kolayca etkilenmektedir. Eğer çözeltide yeteri kadar yük taşıyıcı yoksa bu eksikliği gidermek için hazırlanan çözeltilere bir miktar sitrik asit ilavesi yapılmaktadır (Son, Youk, Lee ve Park, 2005).



Şekil 6.1 Çözelti iletkenliğinin pH değerine göre değişimi (Son ve ark., 2005)

Son ve ark., (2005), yaptıkları çalışmada çözeltilerin iletkenlik değerinin pH değerine bağlı olduğunu, ancak çözeltinin viskozitesine hiçbir etkisi olmadığını göstermiştir. Çözeltinin pH değeri 0'dan 7'ye yükselirken iletkenlik azalmakta, 7 den 14'e yükselirken tekrar artmaktadır (Şekil 6.1).



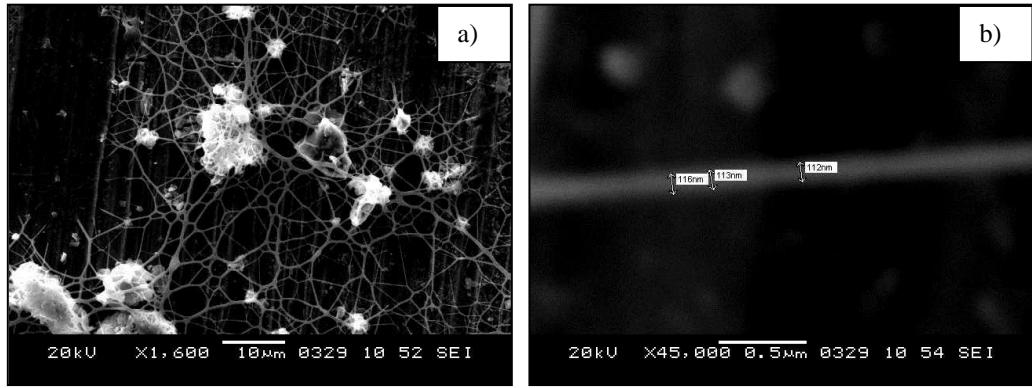
Şekil 6.2 Borik asit/Sitrik asit/PVP çözeltilerinin viskozitesinin süreyle değişimi

Borik asit, sitrik asit ve farklı konsantrasyonlarda PVP kullanılarak hazırlanan çözeltilerin reolojik davranışlarını belirlemek için viskoziteleri ölçülmüştür. Viskozite değerleri çözeltinin elektro-eğirme ile fiber üretiminde bir başka önemli parametredir. Borik asit ve değişik miktarlarda (0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g / 7,5 mL EtOH) PVP kullanılarak hazırlanan çözeltilerin viskozite değerleri sırasıyla 5 mPa.s, 6,5 mPa.s, 8,3 mPa.s ve 10 mPa.s olarak bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde, çözelti konsantrasyonu arttıkça viskozite değerinin de arttığı görülmektedir (Şekil 6.2). Çözelti konsantrasyonu arttıkça arttıkça birim hacimdeki polimer zincirlerinin miktarı arttığı için viskozite de artmaktadır (Ramarkrishra ve ark., 2005). Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin viskozitesinin süreyle değişmemesi üretim sırasında bütün fiberlerin aynı viskozitedeki çözeltiden üretilebileceğini

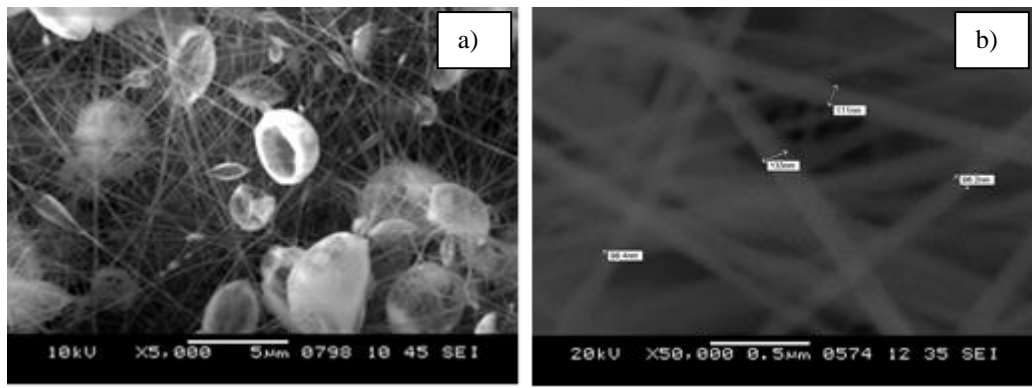
göstermektedir. Bu da aynı morfolojiye sahip fiber üretimi açısından önemlidir (Bognitzki ve ark., 2001).

0,2 g PVP kullanılarak hazırlanan çözeltilerden fiber üretimi yapılamamıştır, çünkü çözelti viskozitesi çok düşük olduğu için çözelti iğne ucundan kendiliğinden damlayarak elektro-eğirme ile fiber üretimine olanak tanımamıştır. 0,4 g PVP'den üretilen ve paslanmaz çelik altlık üzerine toplanan fiberlerin ağısı bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Viskozitenin hala düşük olması nedeni ile elektrik alanı uygulama sırasındaki saçılma etkisiyle nanofiberlerin süreksizliğinden kaynaklanan bazı bölgelerde kümelenmelerin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.3). Bu koşullarda fiberlerin ortalama çaplarının 110 nm olduğu saptanmıştır. 0,6 g PVP kullanıldığında kümelenmelerin ortadan kalktığı ve fiber yapısının daha düzgün olduğu ancak boncuklu fiber üretiminin meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.4). Ortalama fiber çapı çok değişmediği 112 nm olduğu belirlenmiştir. 0,8 g PVP kullanıldığında boncuksuz fiber yapısı elde edildiği ortalama fiber çapının da artarak 250 nm olduğu bulunmuştur (Şekil 6.5). Buradan artan çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak çözelti viskozitesinin ve fiber çapının da arttığı (Deitzel, Kleinmeyer, Harris, ve Beck Tan, 2001), ve ayrıca düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen fiberlerin boncuklu yapıda olduğu çözelti viskozitesinin arttıkça boncukların yok olduğu (Fong, Chun ve Reneker, 1999) belirlenmiştir. Fridrikh ve ark., (2003), yaptıkları çalışmada konsantrasyonu %8 ile %12 arasında değişen Polycaprolactone (PCL) polimerinden fiber üretmişler ve konsantrasyon arttıkça fiber çapının da arttığını göstermişlerdir.

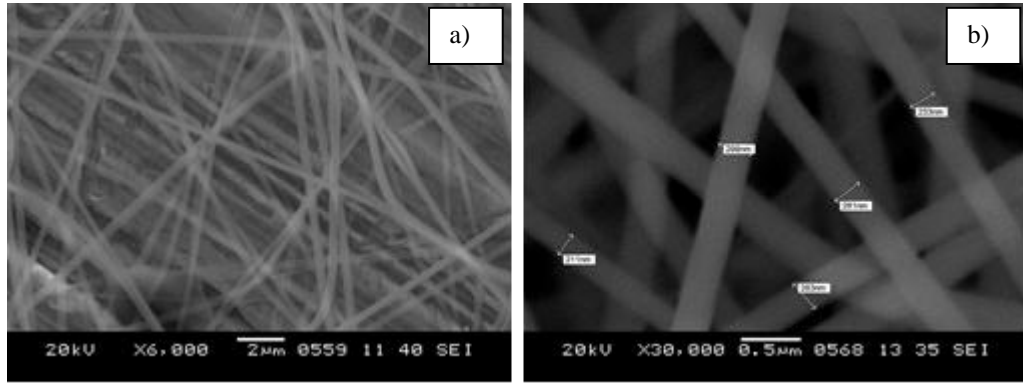
Viskozitenin çözelti konsantrasyonuyla artması nedeni ile fiberde eğilme kararsızlığı meydana gelmez. Bu da jetin yolunun kısalmasına ve jetin daha az gerilmesine neden olur. Jet daha az gerildiği için fiber çapı da büyük olur (Fridrikh S.V., Yu J.H., Brenner M.P., ve Rutledge, G.C., 2003). Düşük viskozitelere, fiber altlık üzerine ulaşınca kadar yapısındaki çözücü buharlaşmadığı için boncuk ve kümelenme oluşmaktadır (Sukigara ve ark., 2003).



Şekil 6.3 0,4 g PVP kullanılarak üretilen fiberlerin SEM görüntüsü (a) 1600x ve (b) 45000x



Şekil 6.4 0,6 g PVP kullanılarak üretilen fiberlerin SEM görüntüsü (a) 5000x ve (b) 50000x

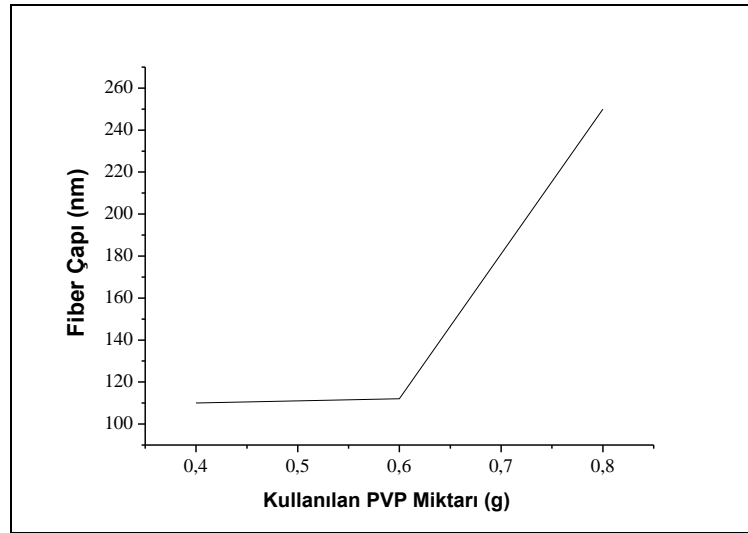


Şekil 6.5 0,8 g PVP kullanılarak üretilen fiberlerin SEM görüntüsü (a) 6000x ve (b) 30000x

Elektro-eğirme sistemi ile düzgün morfolojide fiber üretimini sağlayacak yoğunluk elde edilene kadar PVP miktarı 0,2 g'dan 0,8 g'a kadar arttırılmıştır. Çözelti içindeki PVP miktarı 0,2 g'dan 0,6 g'a arttırıldığında elde edilen fiberlerin ortalama çapları 110 nm olarak sabit kalmakta, PVP miktarı 0,8 g'a çıkarıldığında ise yaklaşık %100 bir artışla 250 nm olmaktadır. Şekil 6.6' da görüldüğü üzere fiber çapı



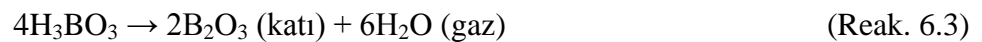
deneylerde kullanılan çözelti içindeki PVP miktarına bağlı olarak arttığını ve PVP miktarının daha fazla artırılması durumunda fiber çapının daha da artacağını göstermektedir. Ayrıca, çözelti viskozitesinin çok yüksek olması durumunda iğne ucunun tıkanarak fiber üretimini engelleyeceği için PVP miktarı çok fazla artırılmamıştır. Li ve ark., değişik konsantrasyonlarda hazırladıkları TiO<sub>2</sub>/PVP çözeltisinde elektro-eğirme eğirme yöntemi ile fiber üretmişler ve fiberlerin çapının konsantrasyon ile arttığını göstermişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda çözelti yoğunluğunun artması ile fiber çapında da artış meydana geldiği için çözelti konsantrasyonunun çok artırılmaması gerektiğini vurgulamışlardır (Li ve Xia, 2003).



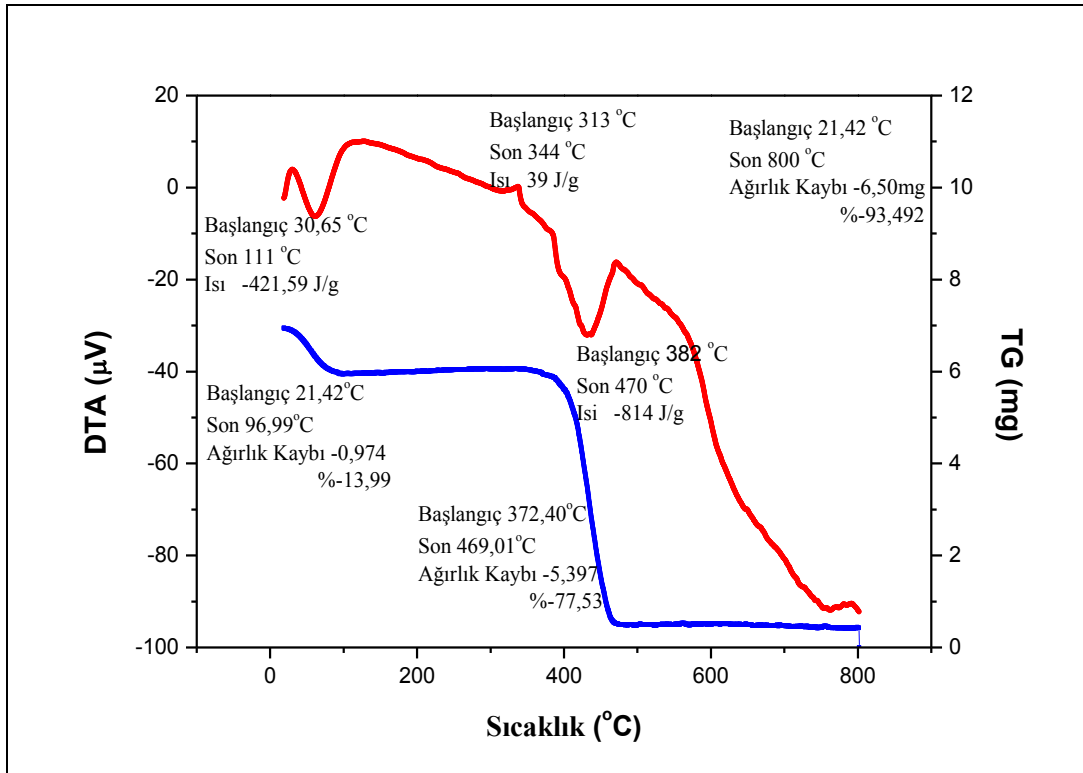
Şekil 6.6 Fiber çapının çözelti konsantrasyonuna göre değişimi

### 6.1.1.2 Malzeme Özellikleri

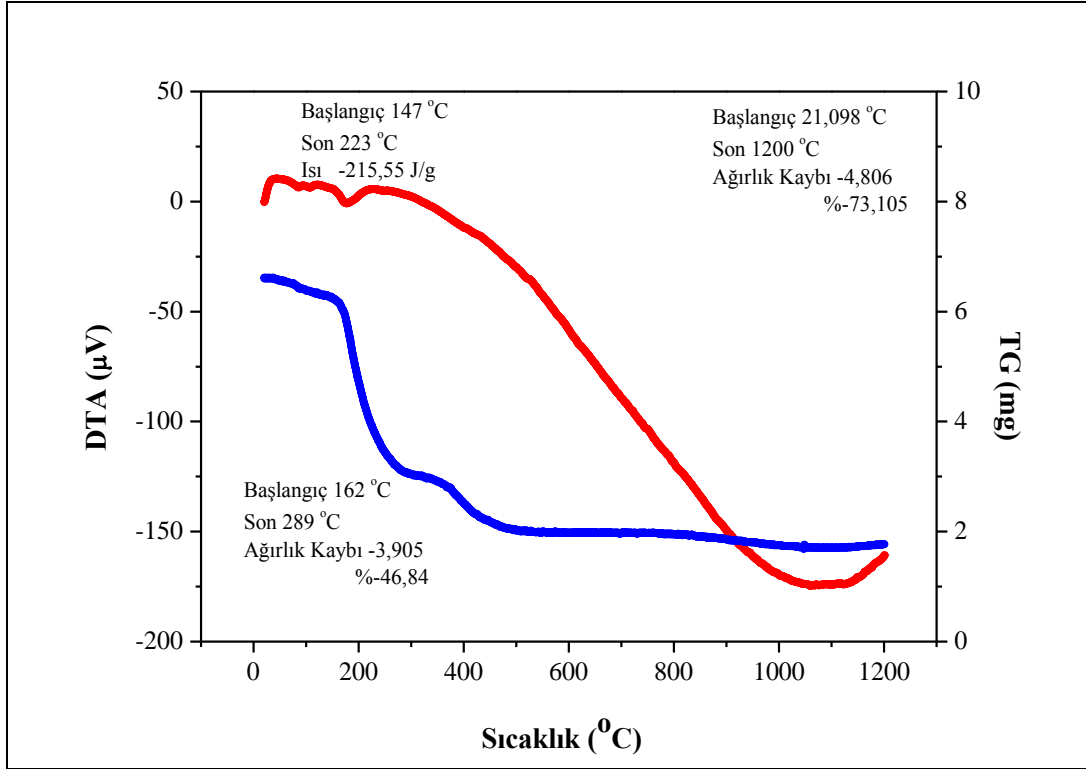
**6.1.1.2.1 Isıl İşlem Öncesi.** Borik asit/sitrik asit/PVP çözeltisinden üretilen fiberlere uygulanacak ısıl işlem rejimlerini belirlemek amacıyla, 10°C/dk ısıtma hızında 1200°C sıcaklığa kadar azot atmosferinde DTA-TG analizi yapılmıştır. 147–223°C arasındaki ekzotermik reaksiyon



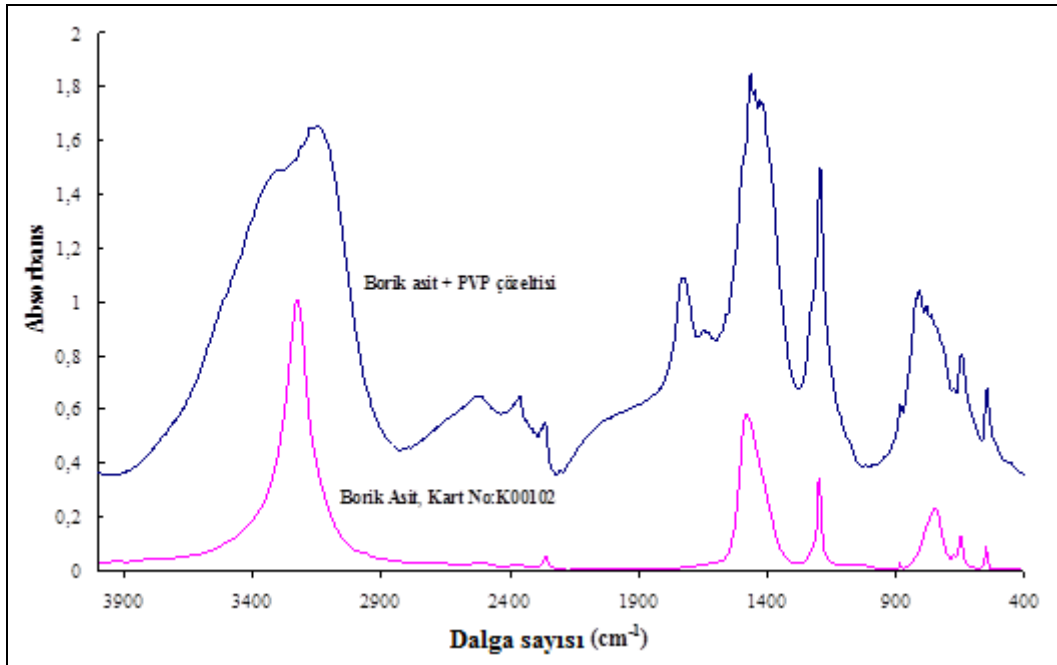
reaksiyonuna göre yapıdaki borik asitin bor oksite dönüşümünü göstermektedir (Wang ve ark., 2005). DTA-TG eğrisinde dikkat çeken PVP'nin 382–470°C aralığında karakteristik bozunma sıcaklığının (Şekil 6.7) asit etkisi ile 162-289°C aralığına kaymasıdır (Şekil 6.8). Bu durum PVP kimyasalının borik asit-sitrik asit çözeltisi içinde etkileştiği şeklinde yorumlanabilir. TG analiz sonuçlarında ise, DTA sonuçlarında görülen endotermik pike bağlı olarak yaklaşık % 46'lık bir ağırlık kaybı görülmüştür. Bu kayıp (6.3) reaksiyonuna göre borik asitin parçalanması sırasında açığa çıkan su kaybıdır. Toplam ağırlık kaybı ise % 73 seviyesindedir (Şekil 6.7). PVP polimerinin % 93 olan ağırlık kaybı PVP'nin asitler ile etkileşmesi nedeni ile %73 olmuştur. Bu durumun nedeni asitlerin malzemelerin yanmazlık özelliğini düşürmesidir (Saçak, 2005).



Şekil 6.7 PVP kimyasalının DTA-TG eğrileri



Şekil 6.8 Borik asit/Sitrik asit/PVP çözeltisinden elde edilen tozların DTA/TG eğrileri



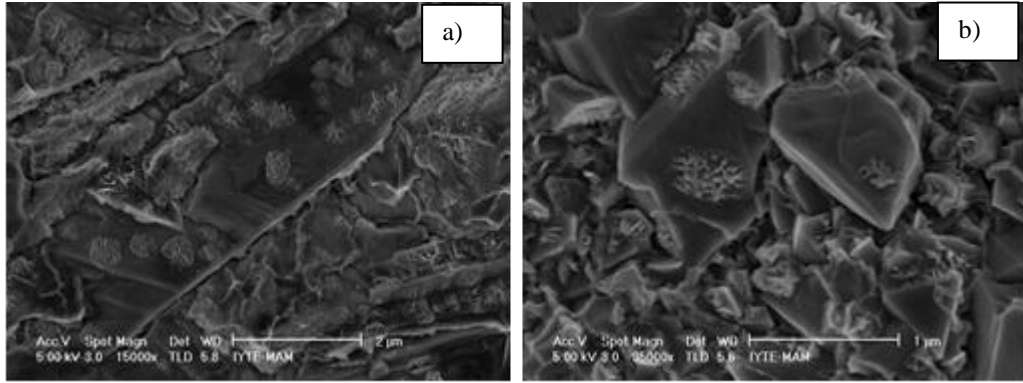
Şekil 6.9 Borik Asit/Sitrik Asit/PVP çözeltisinden elde edilen tozların absorbans pikleri

Borik asit/Sitrik asit/PVP çözeltisinin absorbans pikleri K00102 kart numaralı borik asit absorbans pikleri ile çakışma göstermektedir (Şekil 6.9). Bu sonuçlara göre

3400- 2900  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki absorbands bandı O-H bağının varlığını, 1700 -1500  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki absorbands bandı PVP'den gelen karbonil (C=O) grubunun varlığını, bundan sonraki diğer pikler ise metal oksit (M-O) bağlarının varlığını göstermektedir. Bu çalışmada metal olarak bor kullanılması nedeniyle bu bağların (B-O) olması kuvvetle olasıdır.

*6.1.1.2.2 Isıl İşlem Sonrası.* 1000°C'de argon atmosferinde 1 saatlik ısıtım sonrası fiber yapının korunmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.10). Isıl işlem sırasında fiber yapının korunmamasının nedeni olarak ısıtım sıcaklığının bor oksidin ergime sıcaklığının (450°C) üzerinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

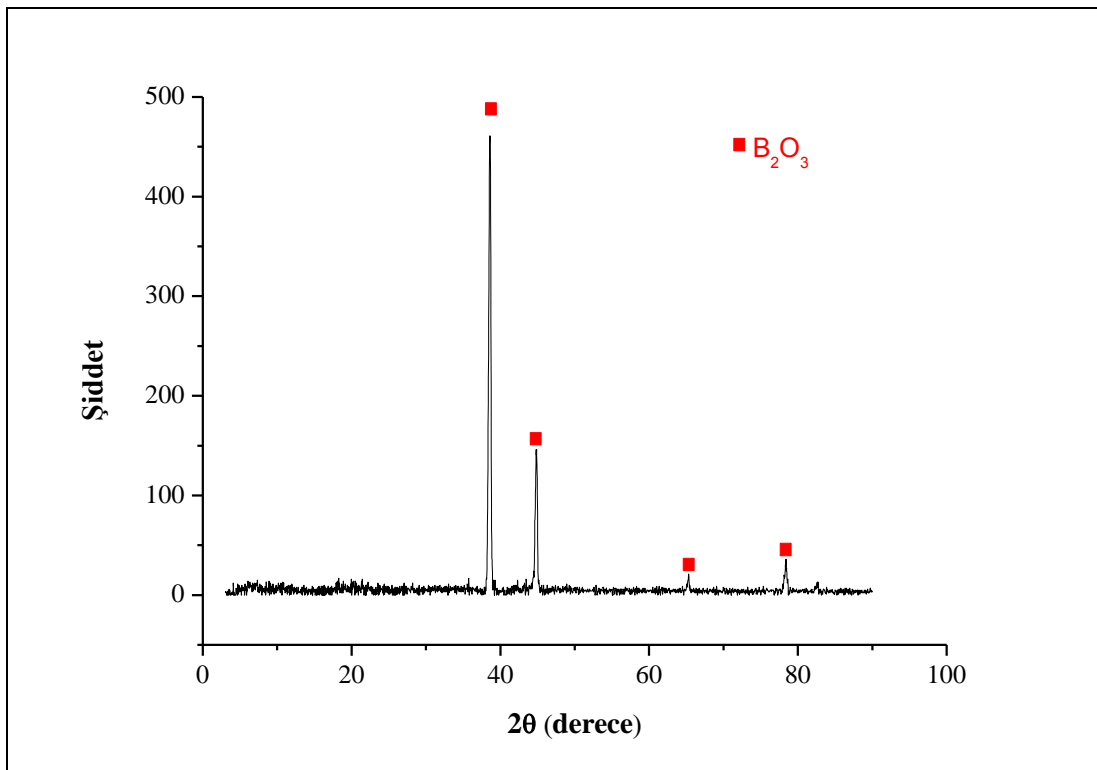
Üretilen fiberlere uygulanan ısıtım sonrasında yapılan XRD analizi sonucu 38, 44, 65 ve 78 derecelerde elde edilen difraksiyon piklerinin bor oksitin JCPDS 06-0297 difraksiyon pikleri ile bire bir çakışma gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 6.11). Isıl işlem sonrası yapıda bor oksit bulunduğu ve herhangi bir faz dönüşümünün oluşmadığı görülmüştür.



Şekil 6.10 Borik asit/Sitrik Asit/PVP nanofiberlerin ısıtım sonrası SEM görüntüleri (a)15000x ve (b)35000x

Borik asit ve sitrik asit başlangıç malzemelerinden karbotermik yöntem ile  $\text{B}_4\text{C}$  üretimi için yapılan termodinamik incelemeler 6.5 reaksiyonunun 1400 ile 2000°C arasında gerçekleştiğini göstermektedir (Alizadeh, Taheri ve Ehsani, 2004), (Khanra, 2007), (Carlsson ve ark., 2002), (Jung ve ark., 2004) Bu nedenle yapılan ısıtım sonucu bor karbür dönüşümü sağlanamamıştır. Ayrıca Şekil 6.10'den görüleceği

gibi 1000°C deki ısıl işlem sonrası fiber yapı korunmadığı için bor karbür dönüşümünü sağlamak için daha yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem denenmemiştir.



Şekil 6.11 Borik asit/Sitrik Asit/ PVP çözeltisinden üretilen fiberlerin 1000°C ısıl işlem sonrası XRD pikleri

### 6.1.1.3 Sonuç

Borik asit, sitrik asit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmada, %5 konsantrasyonda  $\text{H}_3\text{BO}_3$  çözeltisi ve %2 ile %10 arasında değişen konsantrasyonlarda PVP çözeltisinin karşımı ile oluşan  $\text{H}_3\text{BO}_3$ / PVP çözeltisine 10 ile 20 kV arasında değişen voltaj uygulanarak elektro-eğirme ile nanofiberler başarılı

bir şekilde üretilmiştir. Düşük konsantrasyona sahip  $H_3BO_3$ / PVP çözeltilerden üretilen fiberlerde boncuksu yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyon artıkça fiberlerde boncuk oluşumunda azalma meydana gelmiştir. % 10 konsantrasyona sahip PVP çözeltisi kullanılarak yapılan üretimlerde ise boncuklu yapıya rastlanmamıştır. Konsantrasyonun artması boncuksuz bir yapı elde edilmesine olanak sağlarken fiber çaplarında da artışa neden olmuştur. %2 konsantrasyona sahip PVP kullanılarak üretilen fiberlerin ortalama çapları 110 nm iken %10 konsantrasyona sahip PVP kullanılarak üretilen fiberlerin çapları ortalama 250 nm ve üzeri değerlere çıkmıştır. Elektro-eğirmede kullanılan çözelti içerisindeki PVP miktarı arttıkça fiberlerin ortalama çapı artmaktadır.

Ayrıca yapılan DTA-TG analizi, ısı işlem sonucu elde edilen nihai ürün miktarının %27 olduğunu göstermektedir. %73'lük ürün kaybı ile fiber yapının korunması çok zordur.

Bor karbür faz dönüşümünü gerçekleştirmek amacı ile  $1000^{\circ}C$  'de argon atmosferinde 1 saat süreyle yapılan ısı işlem sonucu fiber yapının korunmadığı belirlenmiştir. Genel olarak elde edilen sonuçlar neticesinde borik asit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak  $B_4C$  nanofiber elde edilemeyeceği kanaatine varılmıştır.

## **6.1.2 Borik Asit/PVA Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi**

### **6.1.2.1 Çözelti Özellikleri**

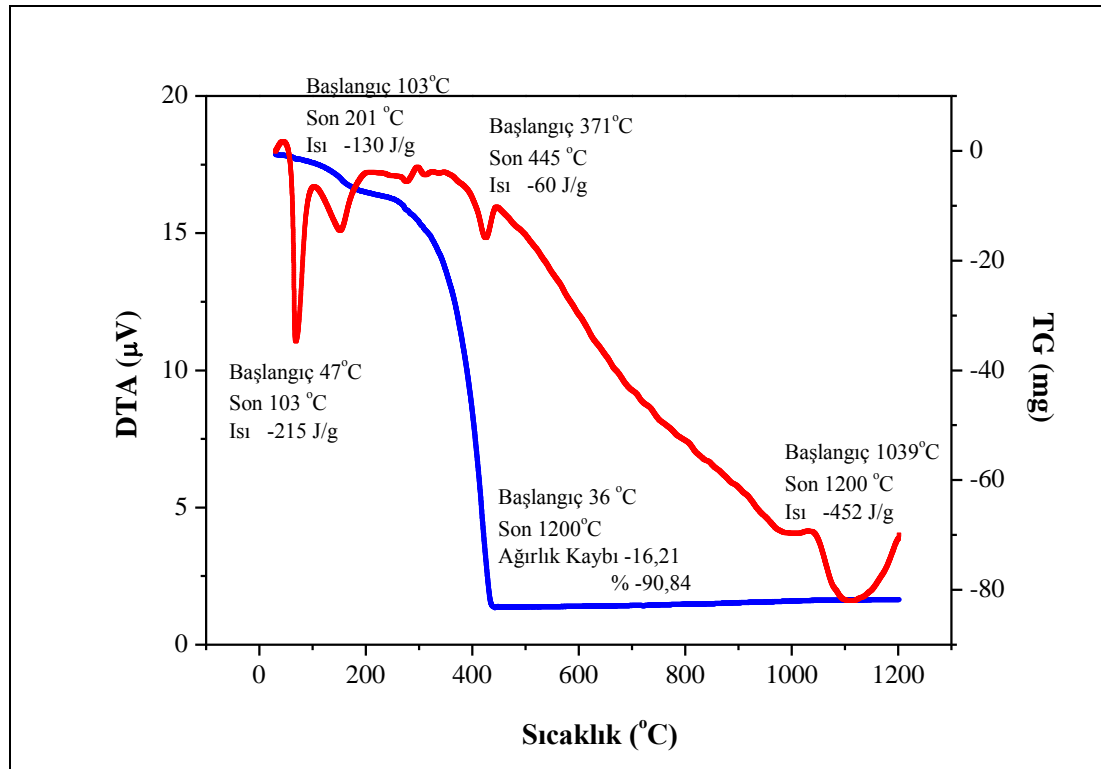
Borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözeltinin bulanıklık değerleri 5,4 NTU olarak belirlenmiştir. 50 NTU'dan çok küçük olan bu değer çözelti hazırlarken kullanılan başlangıç malzemelerinin iyi bir şekilde çözündüğünü göstermektedir.

Borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözeltinin pH değeri 2,03 olarak belirlenmiştir. Buradan çözeltinin asidik karaktere sahip olduğu

görülmektedir. Borik asit, sitrik asit ve PVP kullanılarak hazırlanan çözeltiye (pH=1,07) göre asidik özelliğinin biraz daha düşük olması çözelti içerisinde sitrik asit olmamasından kaynaklanmaktadır. Çünkü sitrik asitin çözeltiye saldıkları iyonlar çözeltilerin asidik karakterlerini arttırmaktadır. Ayrıca çözeltinin pH değerinin 7'den küçük olması iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

### 6.1.2.2 Malzeme Özellikleri

6.1.2.2.1 *Isıl İşlem Öncesi.* Borik asit / PVA çözeltisinden elde edilen tozun DTA-TG analizi 10 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C sıcaklığa kadar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.12).

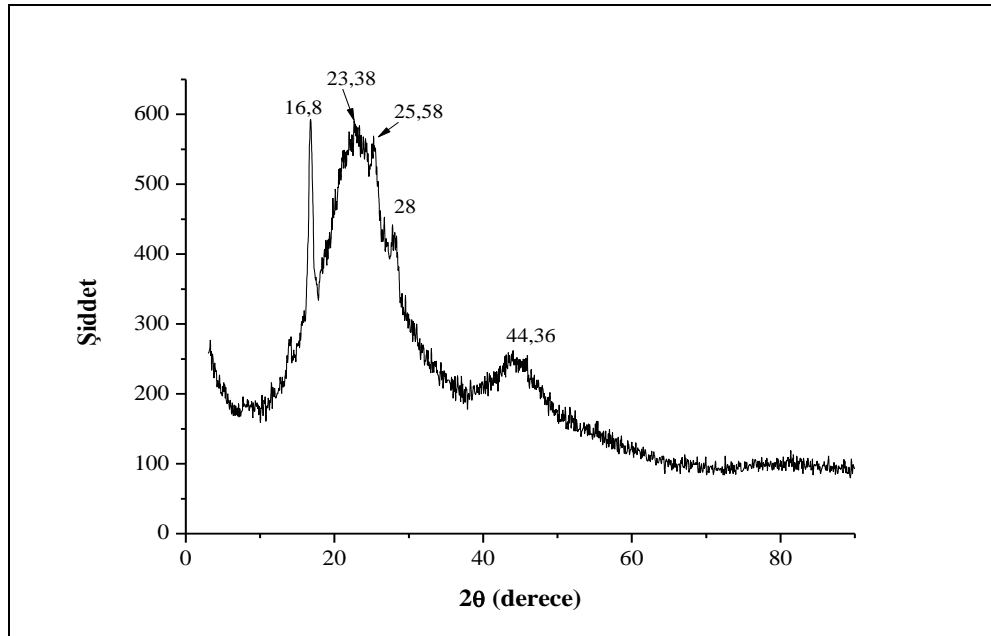


Şekil 6.12 Borik asit / PVA çözeltisinden elde edilen tozun DTA-TG eğrileri

47-103°C sıcaklık aralığında adsorbe suyun uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmüştür. 103-201°C sıcaklık aralığında görülen ekzotermik pik ise (6.3) reaksiyonuna göre borik asitin parçalanmasını göstermektedir. TG analizinde görülen iki basamaklı kütle kaybının ilki borik asit yapısındaki suyun

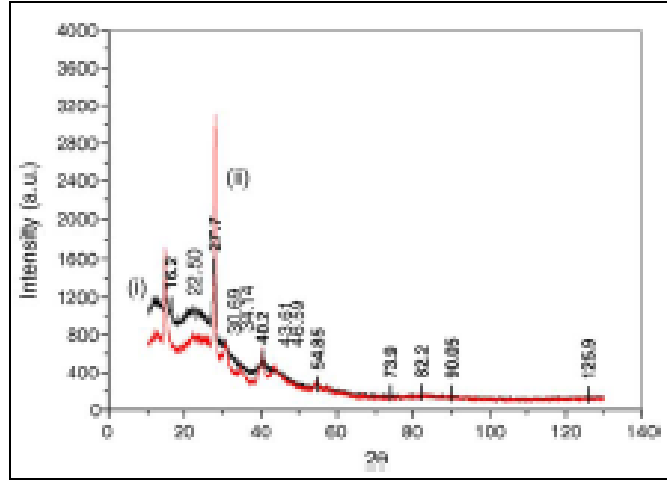
uzaklaşmasını, ikincisi ise polimerin parçalanmasını göstermektedir. Kütle kaybının 445°C'ye kadar azalması ve bu sıcaklıktan sonra sabit kalması PVA polimerinin 450°C itibari ile yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Isıl işlem süresince meydana gelen toplam kütle kaybı ise %90'dır. 1100°C'lerde meydana gelen endotermik reaksiyon bu sıcaklıkta yapıda bir faz dönüşümünün olduğunu göstermektedir.

*6.1.2.2.2 Isıl İşlem Sonrası.* Borik asit ve PVA başlangıç kimyasalları kullanılarak hazırlanan çözeltiye 800°C'de hava atmosferinde ısıl işlem uygulanmış ve ısıl işlem sonrası yapılan XRD analizi sonucu 16,8-23,38-25,58-28-44,36 derece açılarında pikler elde edilmiştir (Şekil 6.13). Ancak elde edilen bu pikler herhangi bir bor karbürün JCPDS kartı ile çakışmamaktadır. Bu sonuçlar Mondal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ulaştıkları sonuçlar ile uyuşmamaktadır (Mondal ve ark., 2005), (Şekil 6.13). Mondal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Şekil 6.14'de gösterilen XRD piklerini elde etmişlerdir. Elde edilen bu pikler bor karbürün XRD pikleri ile çakışmamasına rağmen, hesaplamalar sonucu bor karbürün düzlemler arası mesafesi ile uyumlu olması ve FTIR analizlerinde B-C bağı gözlemlenmesi nedeni ile bor karbür elde edilebildiği ileri sürülmektedir.

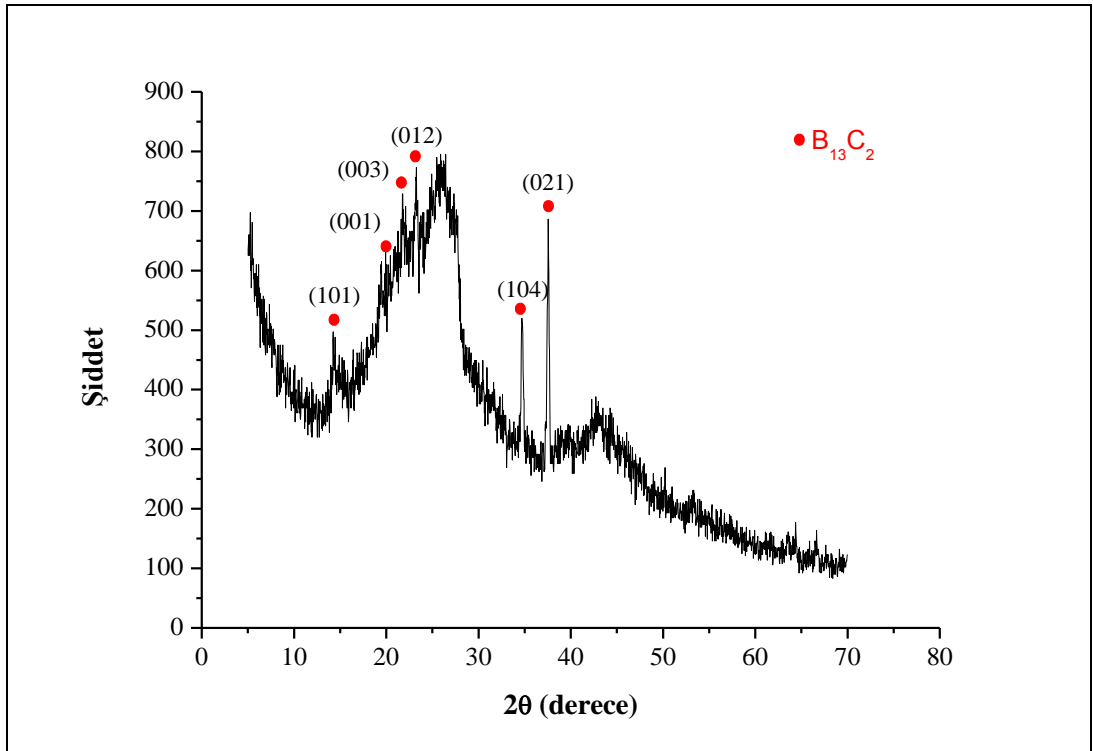


Şekil 6.13 Borik asit / PVA çözeltisinden elde edilen tozun 800°C hava atmosferinde ısıl işlem sonrası XRD pikleri





Şekil 6.14 Mondal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (i) 400 ve (ii) 800°C'de ısıtılmış toz numunenin XRD pikleri

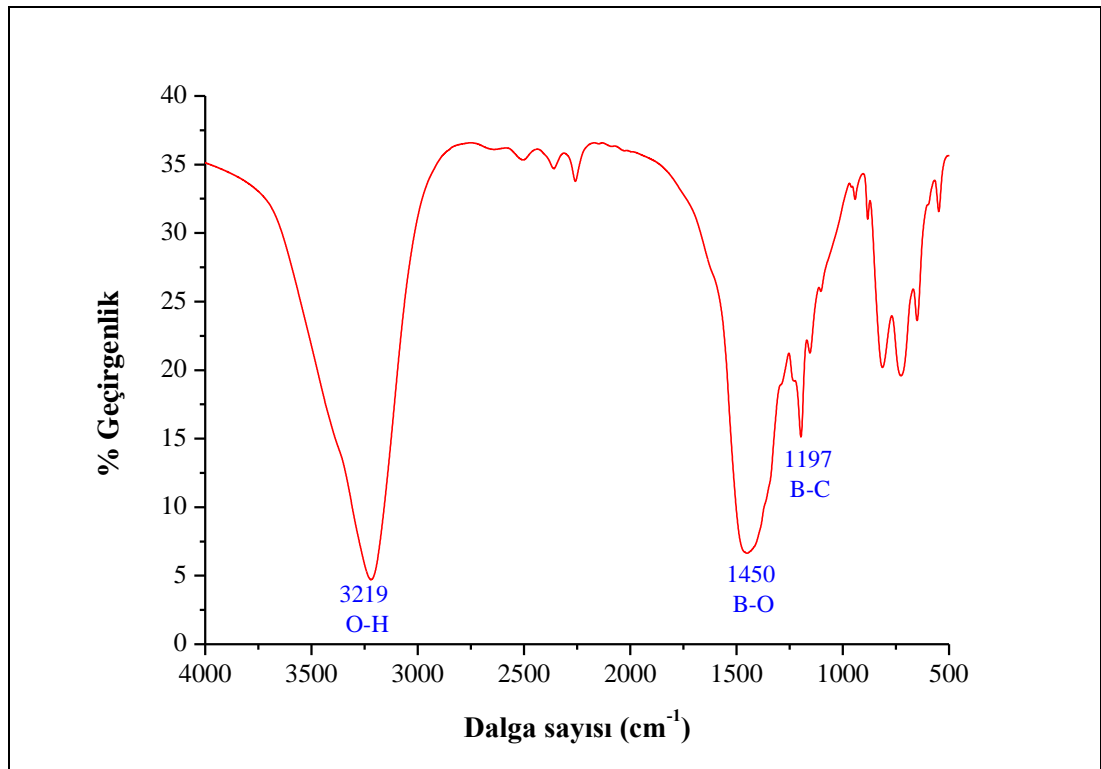


Şekil 6.15 Borik asit / PVA çözeltisinden elde edilen tozun 1300°C, Ar atmosferi, 5 saat ısıtılmış toz numunenin XRD pikleri

Aynı koşullarda hazırlanan numuneye 1300°C'de argon atmosferinde 5 saat ısıtılmış toz numunenin XRD difraksiyon pikleri bor

karbürün ( $B_{13}C_2$ ) JCPDS-861129 kart numaralı difraksiyon pikleri ile bire bir çakışma göstermektedir (Şekil 6.15).

Borik asit ve PVA'dan hazırlanan çözeltiye  $100^{\circ}C$ 'de atmosfer koşullarında 3 saat kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra saatte  $120^{\circ}C$  ısıtma hızıyla  $800^{\circ}C$  sıcaklığa çıkarılıp yine atmosfer koşullarında 4 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Elde edilen toz numunenin yapısında FTIR analizinden (Şekil 6.16)  $3219\text{ cm}^{-1}$ 'deki geçirgenlik bandı O-H bağlarının,  $1450\text{ cm}^{-1}$  civarındaki geçirgenlik bandı B-O bağlarının ve  $1197\text{ cm}^{-1}$  civarındaki geçirgenlik bandı B-C bağlarının varlığını göstermektedir. Bu sonuçlardan Mondal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada olduğu gibi malzemenin kısmen bor karbürüne dönüştüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 6.16 Borik Asit /PVA çözeltisinden elde edilen tozların  $800^{\circ}C$ 'de ısıl işlem sonrası FTIR spekturumu

### 6.1.2.3 Sonuç

Borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmada, %3'lük borik asit çözeltisi %7,5'luk PVA çözeltisi ile karıştırılarak  $H_3BO_3$ /PVA çözeltisi elde edilmiştir. Çözeltinin  $100^\circ C$ 'de hava koşullarında 3 saat kurutulması ile  $H_3BO_3$ /PVA tozu üretilmiştir. Üretilen toza  $800^\circ C$ 'de hava atmosferinde 4 saat veya  $1300^\circ C$ 'de argon atmosferinde 2 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır.  $800^\circ C$ 'de 4 saat ısıtma işlemi sonucu elde edilen FTIR spektrumlarından yapıda bor karbür olduğu belirlenmiştir. Ancak bu sonuç XRD pikleri ile uyum göstermemiştir.  $1300^\circ C$ 'de argon atmosferinde yapılan ısıtma işlemi sonrası ise bor karbürün  $B_{13}C_2$  fazı elde edilmiştir. Yapılan TG analizi uygulanan ısıtma işlemi sonucu elde edilen nihai ürün miktarının %10 olduğunu göstermektedir. %90'lık ürün kaybı ile fiber yapının korunamayacağı düşünülerek elektro-eğirme ile fiber üretimi denenmemiştir.

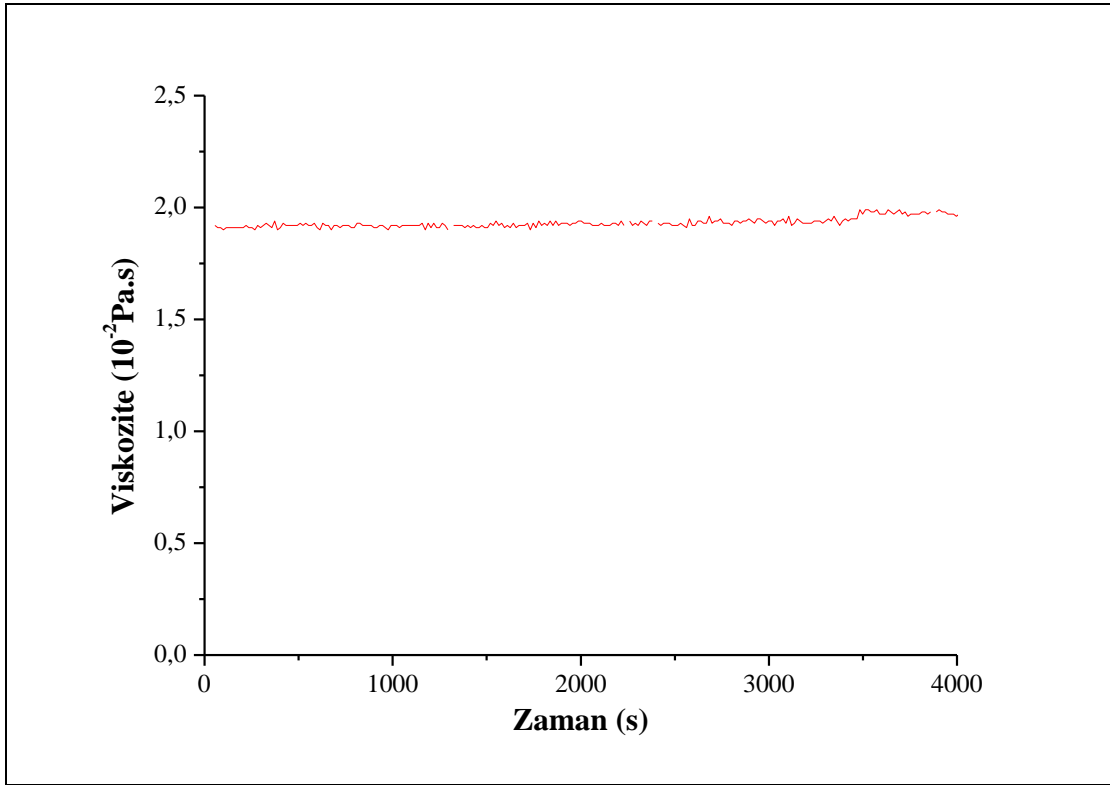
### 6.1.3 Bor İsopropoksit Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi

#### 6.1.3.1 Çözelti Özellikleri

Borisopropoksit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözelti özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir. Ölçülen değerlerden borisopropoksit ve PVP'nin iyi bir şekilde çözündüğü, çözeltinin asidik karakterde olduğu ve viskozitesinin zamanla değişmediği belirlenmiştir (Şekil 6.17). Bu özellikler, önceki bölümlerde de tartışıldığı üzere çözeltinin elektro-eğirme ile fiber üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.1 Borisopropoksit / PVP çözeltisinin özellikleri

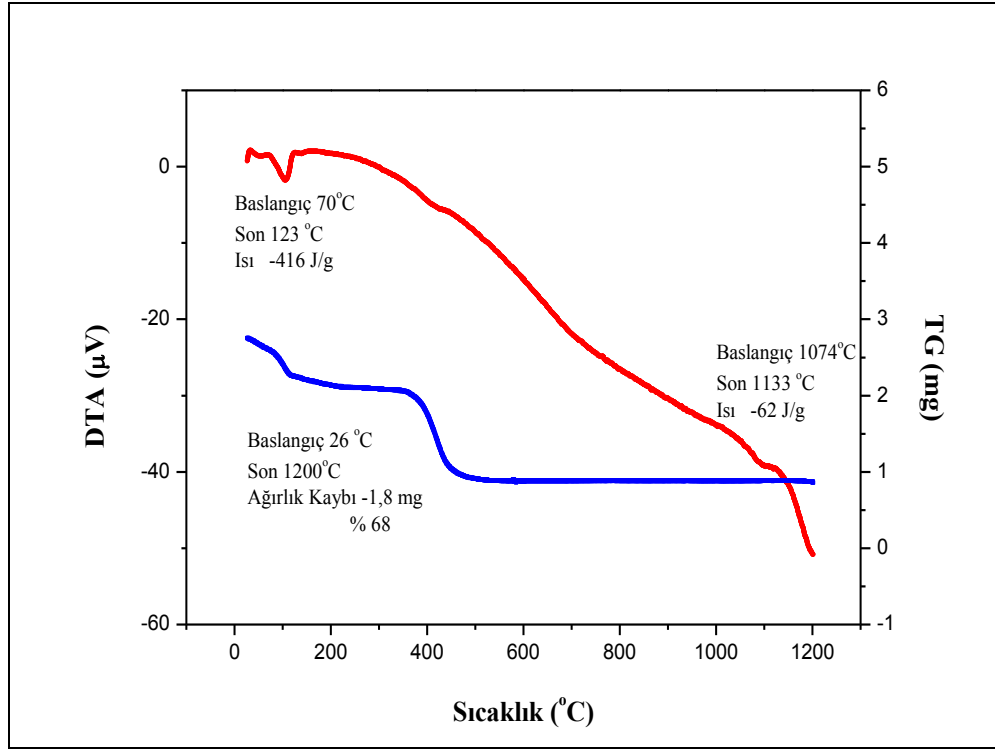
Özellik	Değer
Bulanıklık (NTU)	2,6
pH	1,7
Viskozite ( $10^{-2}$ Pa.s)	1,9



Şekil 6.17 Borispropoksit/PVP çözeltisinin viskozitesinin zamanla değişimi

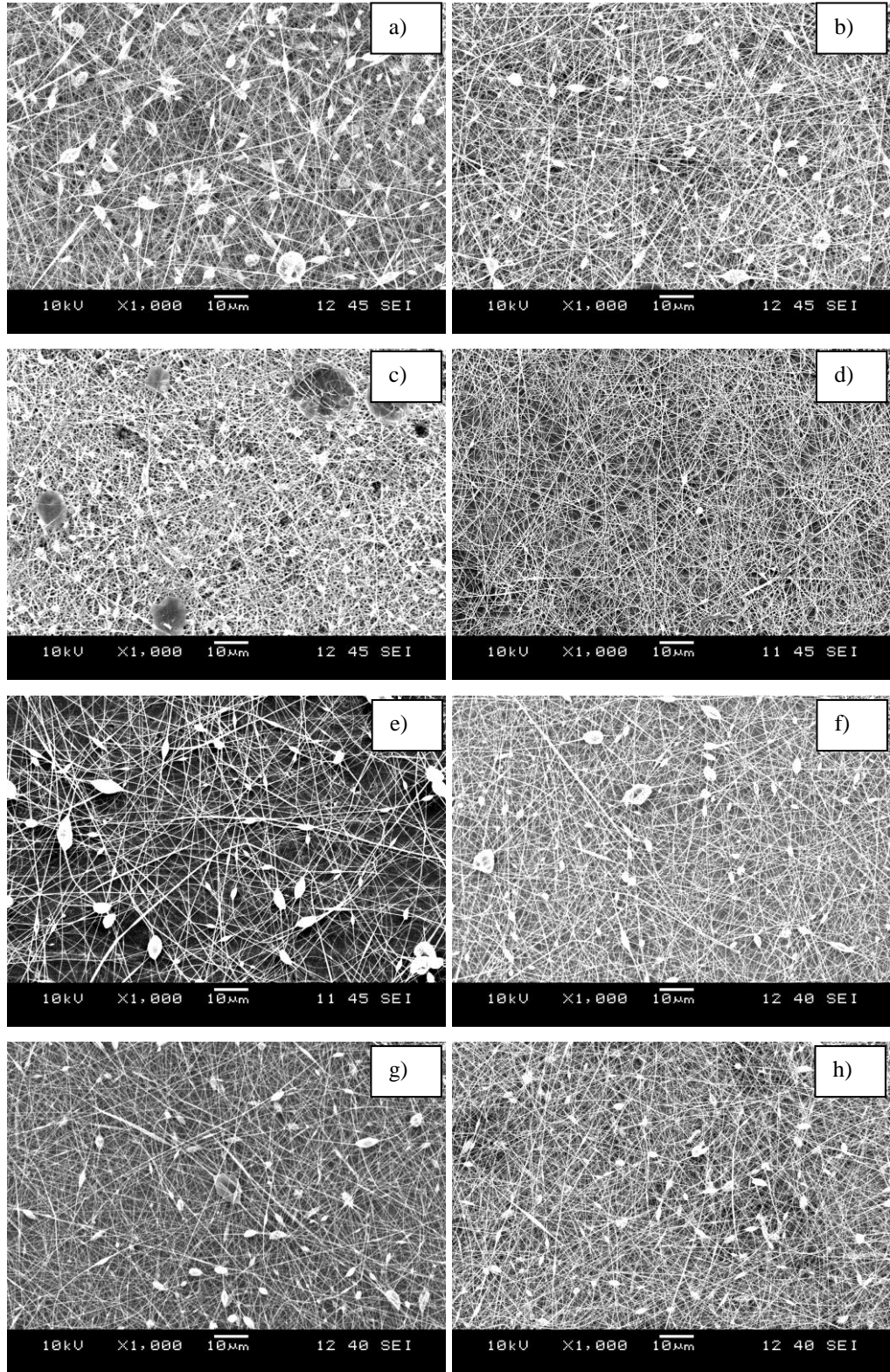
### 6.1.3.2 Malzeme Özellikleri

**6.1.3.2.1 Isıl İşlem Öncesi.** Borispropoksit / PVP çözeltisinden elde edilen tozun DTA-TG analizi sonucu 70-123°C sıcaklık aralığında yapıdaki adsorbe suyun ve uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmektedir (Şekil 6.18). Ancak DTA cihazının maksimum çalışma sıcaklığı olan 1200°C'ye kadar bir reaksiyon görülmediği için faz dönüşüm reaksiyon sıcaklıkları DTA analizi ile belirlenememiştir. TG analizinde 449°C'ye kadar kütle kaybı olduğu ve bundan sonra kütle miktarında değişim olmadığı görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar uçucu bileşenler ve PVP polimeri yapıdan uzaklaşmaktadır. Isıl işlem süresince toplam %68'lik kütle kaybı meydana gelmektedir.

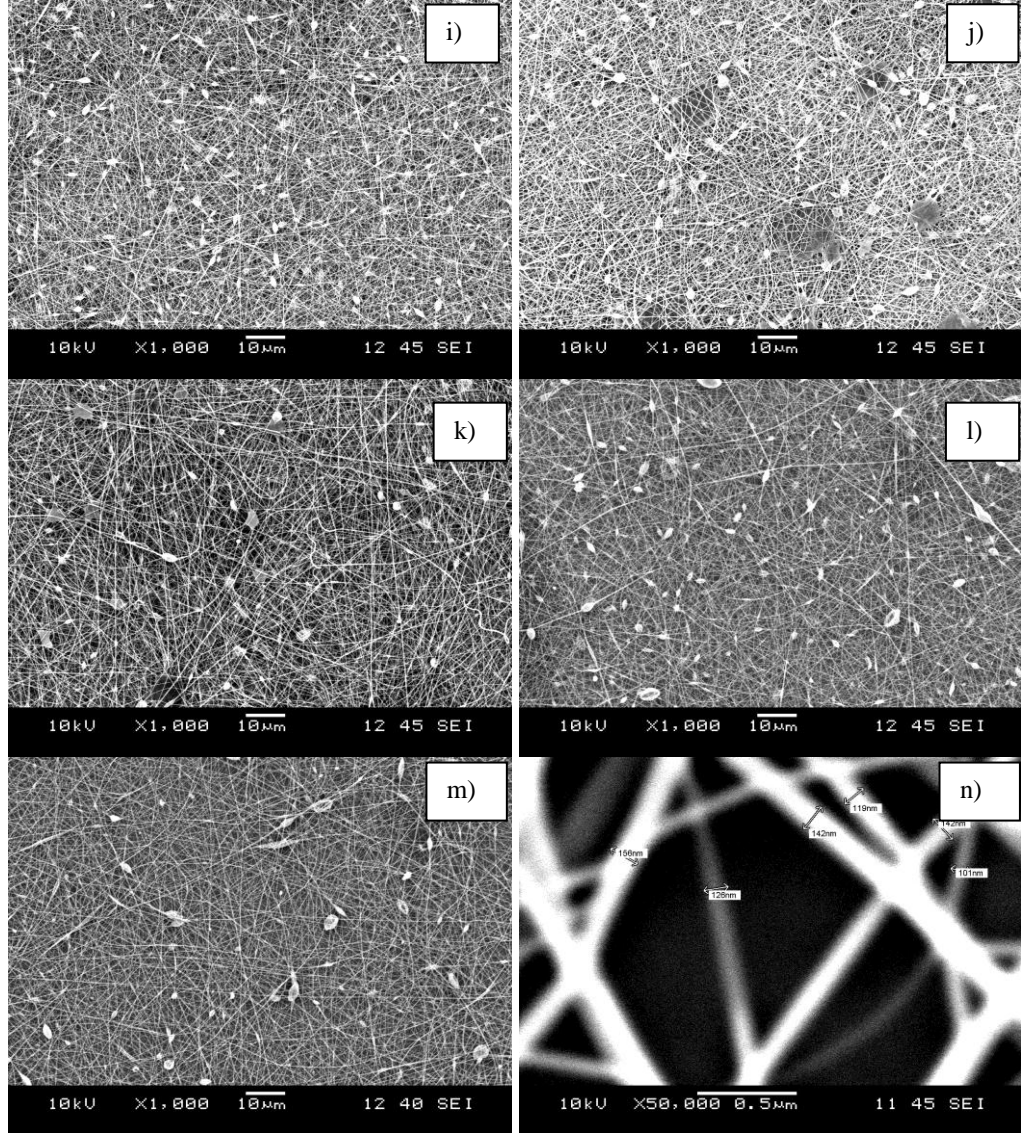


Şekil 6.18 Borisopropisit / PVP çözeltisinden elde edilen tozun DTA-TG eğrileri

Bölüm 5.3.1.2’de anlatıldığı gibi elektro-eğirme ile fiber üretimi için optimum koşulları belirlemek amacı ile çözelti akış hızı, iğne ucu ile altlık arasındaki mesafe ve uygulanan gerilim değiştirilerek 13 farklı koşulda üretilen fiber yapıları Şekil 6.18’de görülmektedir. 0,3 mL/h, 5 cm ve 5 kV’luk elektro-eğirme parametreleri ile yapılan üretim sonucunda fiberlerin boncuklu yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 6.19). Diğer koşullar sabit kalmak koşuluyla toplayıcı altlık ile iğne ucu arasına uygulanan gerilim 5 kV’tan 10 ve 15 kV’a çıkarıldığında fiberlerdeki boncuk yoğunluğunun azaldığı gerilim 20 kV’a arttırıldığında ise boncuk yapısının tamamen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 6.19.a-d). Diğer taraftan iğne ucu ile altlık arasındaki mesafe 10 cm olarak sabit tutularak yapılan deneylerde de, Şekil 6.18.e-h görüldüğü gibi artan gerilim ile fiber yapısındaki boncuk oranı yine azalmaktadır. Ancak gerilim arttırılmasına rağmen fiberlerde halen boncuklu yapı bulunmaktadır. Bunun nedeni olarak bir önceki çalışmaya göre toplayıcı altlık ile iğne ucu arasındaki mesafenin artmış olmasıdır. Mesafe arttığı zaman fiberlere etki eden elektrik alan azalır, voltaj arttırıldığında ise artar. Azalan elektrik alan jetin daha az gerilmesine ve fiber oluşumuna neden olur.



Şekil 6.19 Bor isopropoksit/PVP fiberlerin SEM görüntüleri (a) 0,3 mL/h, 5 cm, 5 kV (b) 0,3 mL/h, 5 cm, 10 kV (c) 0,3 mL/h, 5cm, 15 kV (d) 0,3 mL/h, 5 cm, 20 kV (e) 0,3 mL/h, 10 cm, 5 kV (f) 0,3 mL/h, 10 cm, 10 kV (g) 0,3 mL/h, 10 cm, 15 kV ve (h) 0,3 mL/h, 10 cm, 20 kV

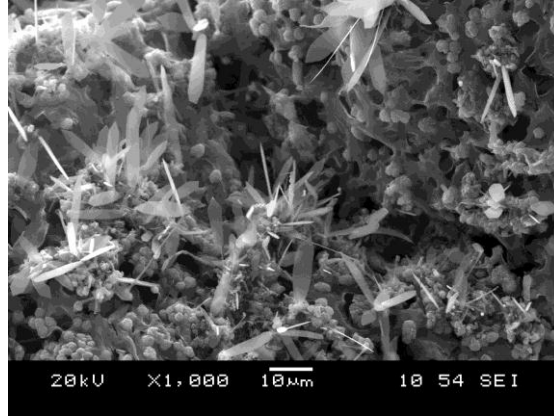


Şekil 6.20 Bor isopropoksit/PVP fiberlerin SEM görüntüleri (ı) 0,5 mL/h, 5 cm, 10 kV (j) 0,5 mL/h, 5 cm, 15kV (k) 0,5 mL/h, 5 cm, 20 kV (l) 0,5 mL/h, 10 cm, 10 kV (m) 0,5 mL/h, 10 cm, 20 kV ve (n) ortalama fiber çapı 132 nm

Çözelti akış hızı 0,3 mL/h'den 0,5 mL/h'ye artırıldığında ise çok fazla bir değişiklik gözlemlenmiştir (Şekil 6.20.i-l).Yapılan bu incelemeler neticesinde çözeltinin akış hızı 0.3 mL/h, toplayıcı altlık ile iğne ucu arası mesafe 5 cm ve gerilim 20 kV olduğu değerler bor isopropoksit başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan çözeltiden fiber üretimi için optimum parametreler olarak belirlenmiştir

(Şekil 6.19.d). Bu parametreler kullanılarak üretilen fiberlerin ortalama çapları 132 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.20.n).

*6.1.3.2.2 Isıl İşlem Sonrası.* Bor isopoksit/ PVP nanofiberlerin  $B_4C$  fazına dönüşümünü sağlamak amacı ile fiberlere grafit pota içerisinde, argon atmosferinde,  $5^\circ C/dk$  ısıtma hızında  $1500^\circ C$ 'de 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonucu fiber yapının tam olarak korunmadığı ve yer yer süreksiz fiberlere dönüştüğü görülmüştür (Şekil 6.21). Fiber yapının korunmamasının nedeni ısıl işlem sırasında bor isopropoksitin bor oksite dönüşmesidir. Bor oksitin ergime sıcaklığı ( $450^\circ C$ ) ısıl işlem yapılan sıcaklığın çok altında olması nedeni ile bor oksit erimekte ve fiber yapı korunmamaktadır (Wang ve ark., 2005) .



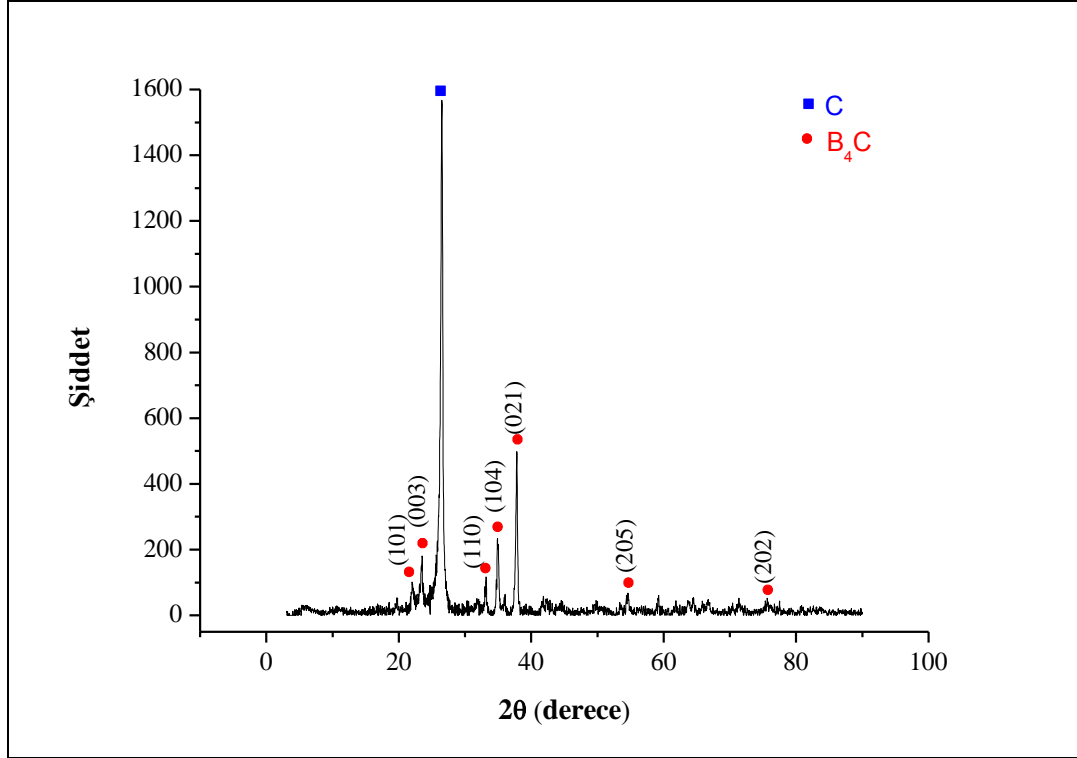
Şekil 6.21.  $B_4C$  nanofiberlerin  $1500^\circ C$ 'de, Ar atm., 2 saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü

Ayrıca yapıda fazlalık karbondan kaynaklanan viskır şeklinde grafit plakaları görülmektedir (Şekil 6.21). Viskır şeklindeki grafit plakalarının ısıl işlem sırasında buhar-sıvı-katı mekanizması ile oluştuğu söylenebilir. (Carlsson, Javier, Garcia, ve Johnsson, 2001). XRD spektrumunda ısıl işlem sonucu yapıda  $B_4C$  faz dönüşümü ile birlikte grafit oluştuğunu göstermektedir.

Isıl işlem sonucu elde edilen faz yapısını belirlemek amacı ile XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6.22). XRD analizi sonucu 22, 24, 27, 33, 35, 38, 55 ve 75 derecelerde difraksiyon pikleri elde edilmiştir.  $2\theta = 27$  derecede elde edilen pik JCPDS-41-1487 kart numaralı karbon ile çakışmaktadır. Diğer açılardaki pikler ise



bor karbürün ( $B_4C$ ) JCPDS-350798 kart numaralı difraksiyon pikleri ile bire bir çakışma göstermektedir. Sonuç olarak  $B_4C$  fazı üretilmiş ancak yapıda aşırı karbonun serbest halde kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 6.22 Borisopoksit çözeltisinden elde edilen tozun  $1500^{\circ}C$ , Ar atmosferi, 2 saat ısıtım işlemi sonrası XRD pikleri

### 6.1.3.3. Sonuç

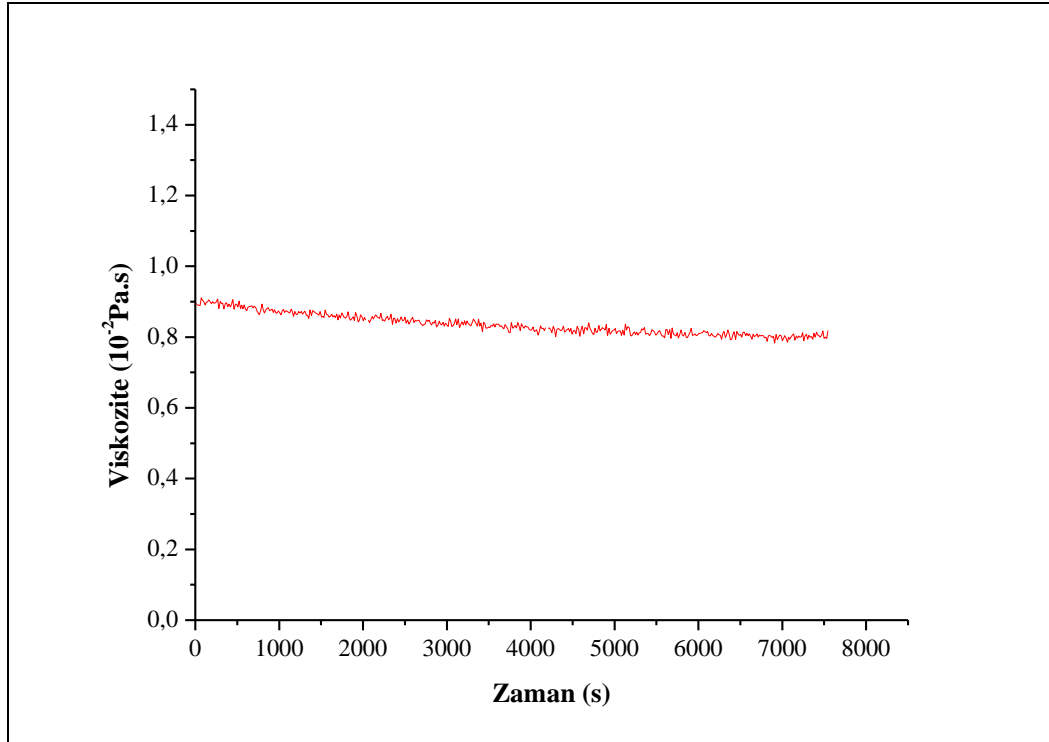
Bor isopoksit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmada %12'lik bor isopoksit çözeltisine uygulanan üretim parametreleri ile (0,3 mL/h çözeltinin akış hızı, 5 cm toplayıcı altlık ile iğne ucu arası mesafe ve 20 kV gerilim) ortalama 132 nm çapa sahip  $C_9H_{21}BO_3/PVP$  nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Düşük gerilimlerde üretilen fiberlerde boncuklu yapı oluştuğu, gerilimin artması ile boncuklu yapının azalarak yok olduğu belirlenmiştir.

$1500^{\circ}C$ 'de argon atmosferinde 2 saat yapılan ısıtım işlemi sonrası  $B_4C$  faz dönüşümünün gerçekleştirildiği, fakat fiber yapının korunmadığı ve yapıda aşırı karbon kaldığı belirlenmiştir.

### 6.1.4 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan Kompleks Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi

#### 6.1.4.1 Çözelti Özellikleri

Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan çözelti özellikleri Tablo 6.2’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç malzemelerinden hazırlanan çözeltiler arasında ölçülen en küçük bulanıklık değerine sahiptir. Elde edilen değerlerden boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleksin iyi bir şekilde çözündüğü, çözeltinin asidik karakterde olduğu ve viskozitesinin zamanla değişmediği belirlenmiştir (Şekil 6.23). Bu özellikler, çözeltinin elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi için uygun özelliklerde olduğunu göstermektedir.



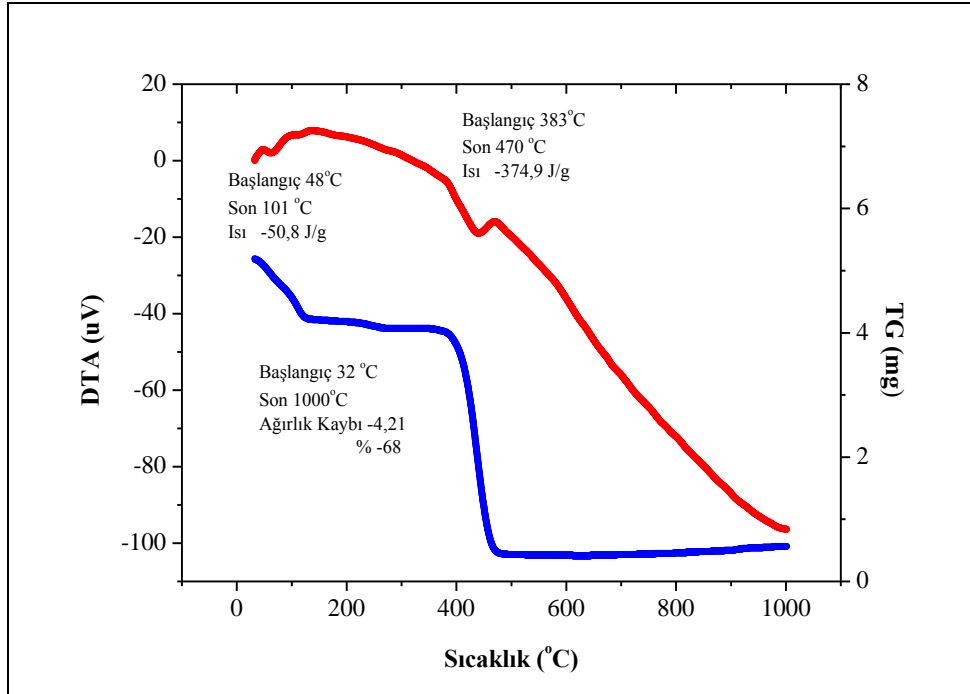
6.23 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinin viskozitesinin zamanla değişimi

Tablo 6.2 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks / PVP çözeltisinin özellikleri

Özellik	Değer
Bulanıklık (NTU)	1,82
pH	1,68
Viskozite (Pa.s)	$8,4 \cdot 10^{-2}$

#### 6.1.4.2 Malzeme Özellikleri

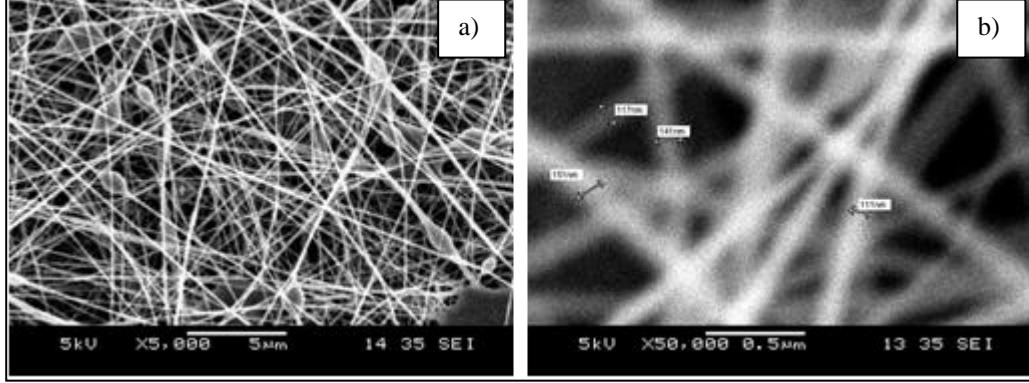
##### 6.1.4.2.1 Isıl İşlem Öncesi.



Şekil 6.24 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden elde edilen tozun DTA-TG eğrileri

Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisine azot gazı ortamında yapılan DTA analizi sonucunda 2 endotermik pik tespit edilmiştir (Şekil 6.24). 48–101°C sıcaklık aralığında görülen birinci endotermik pik yapıdaki çözücü gibi uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci endotermik pik ise 383–470°C sıcaklık aralığında olup, polimer zincirinin bozunmasını göstermektedir. TG eğrisinde ise DTA'daki endotermik piklere karşılık gelen toplam % 68'lik ağırlık

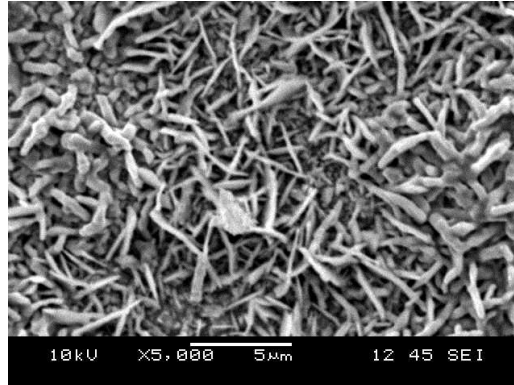
kaybı tespit edilmiştir. Malzemenin 500°C'ye kadar ağırlık kaybına uğradığı bu sıcaklıktan sonra kütesinin sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 6.25 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden elde edilen fiberlerin SEM görüntüleri (a)5000x ve (b)50000x

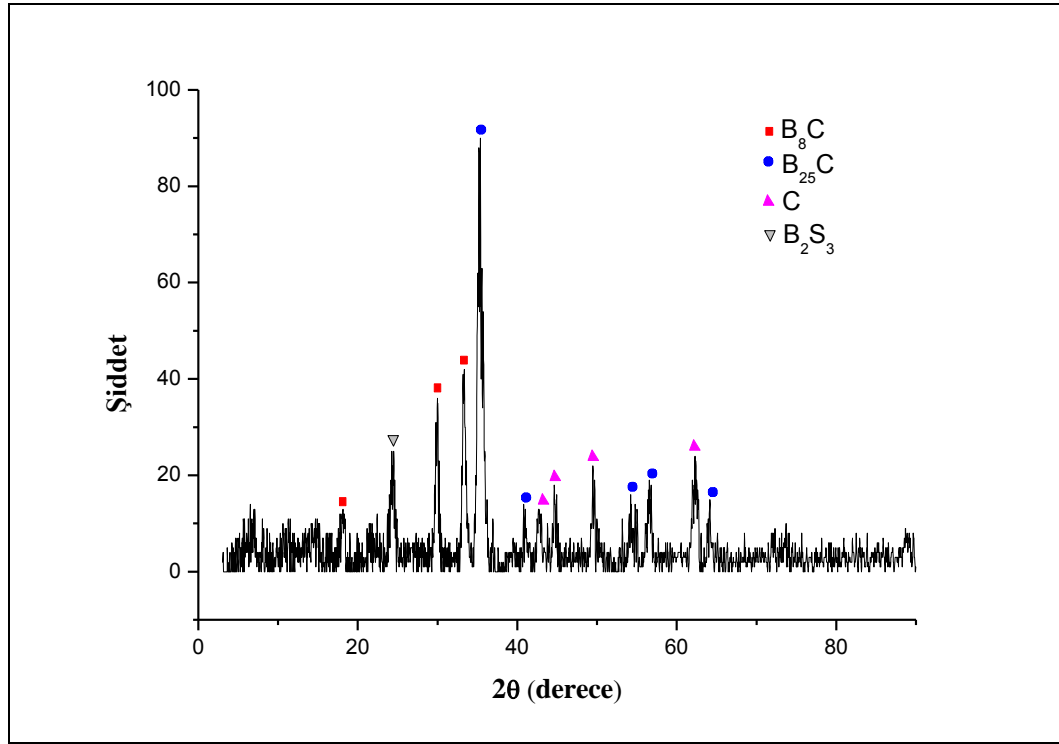
Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden elde edilen fiberlerin SEM görüntüleri boncuk yoğunluğu az olan fiber yapı elde edildiğini göstermektedir. Elde edilen fiberlerin ortalama çapları 163 nm'dir (Şekil 6.25).

#### 6.1.4.2.2 Isıl İşlem Sonrası.



Şekil 6.26 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden elde edilen fiberlerin 1000°C'de 1 saat ısıl işlem sonucu SEM görüntüsü

Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden elde edilen fiberlere 1000°C’de argon atmosferinde 1 saat süreyle ısıl işlem yapılmıştır. 1 saat ısıl işlem sonucu fiber yapının tamamen bozulmadığı viskır haline dönüştüğü (Şekil 6.26) belirlenmiştir.



Şekil 6.27 Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden üretilen fiberlerin 1000°C’de, 1 saat ısıl işlem sonucu XRD pikleri

Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks çözeltisinden elde edilen viskırlara yapılan XRD analizi sonucunda 18, 24, 30, 33, 35, 41, 43, 45, 50, 54, 56, 62 ve 64 derecede pikler elde edilmiştir (Şekil 6.27). Bu piklerden 24 derecede bulunan pik kart numarası JCPDS 31-0211 olan bor sülfüre ( $B_2S_3$ ), 18, 30 ve 33 derecede bulunan pikler kart numarası JCPDS 26-0232 olan bor karbürün  $B_8C$  fazına, 35, 41, 54, 56, ve 64 derecede bulunan pikler kart numarası JCPDS 50-1082 olan karbon’a (C) ve 43, 45, 50 ve 62 derecede bulunan pikler kart numarası JCPDS 25-0096 olan bor karbürün  $B_8C$  fazına aittir. Malzemenin yapısında  $B_2S_3$  fazının bulunmasının nedeni boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks yapısında kükürt bulunmasından kaynaklanmaktadır.

#### 6.1.4.3 Sonuç

Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks ve PVP başlangıç malzemesi kullanılarak istenilen özelliklerdeki optimum çözelti hazırlanmış ve ortalama çapları 163 nm olan fiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir.

1000°C'de 1 saat yapılan ısıl işlem sonucu fiber yapının viskır haline dönüştüğü belirlenmiştir.

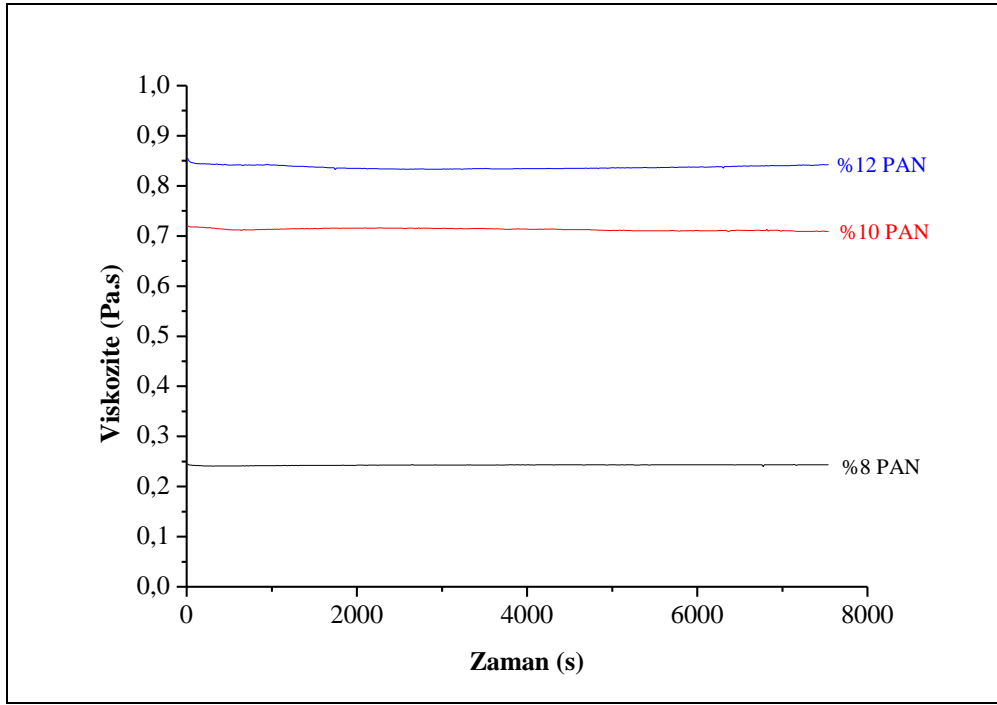
Isıl işlem sonrası B<sub>25</sub>C, B<sub>8</sub>C gibi bor karbür faz yapıları elde edilirken kullanılan başlangıç malzemesinin içerisinde kükürt olması nedeni ile B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> faz yapısı da elde edilmiştir.

#### 6.1.5 Nanokalıp Yöntemi ile B<sub>4</sub>C Nanofiber Üretimi

Bölüm 6.1.1 ile 6.1.4 arasında ayrıntıları verilen çalışmalarda öncelikle elektro-eğirme yöntemi için uygun çözelti hazırlanmış, hazırlanan çözülden fiber çekilmiş ve fiberlere gerekli faz dönüşümü için ısıl işlem uygulanmıştır. 6.1.5'de anlatılan çalışmada ise elektro-eğirme yöntemi ile hazırlanan PAN nanofiberler nanokalıp olarak kullanılmıştır. Bor oksit çözeltisinin nanokalıp üzerine çöktürülmesi ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlem uygulaması ile B<sub>4</sub>C nanofiberler üretilmeye çalışılmıştır.

##### 6.1.5.1 Çözelti Özellikleri

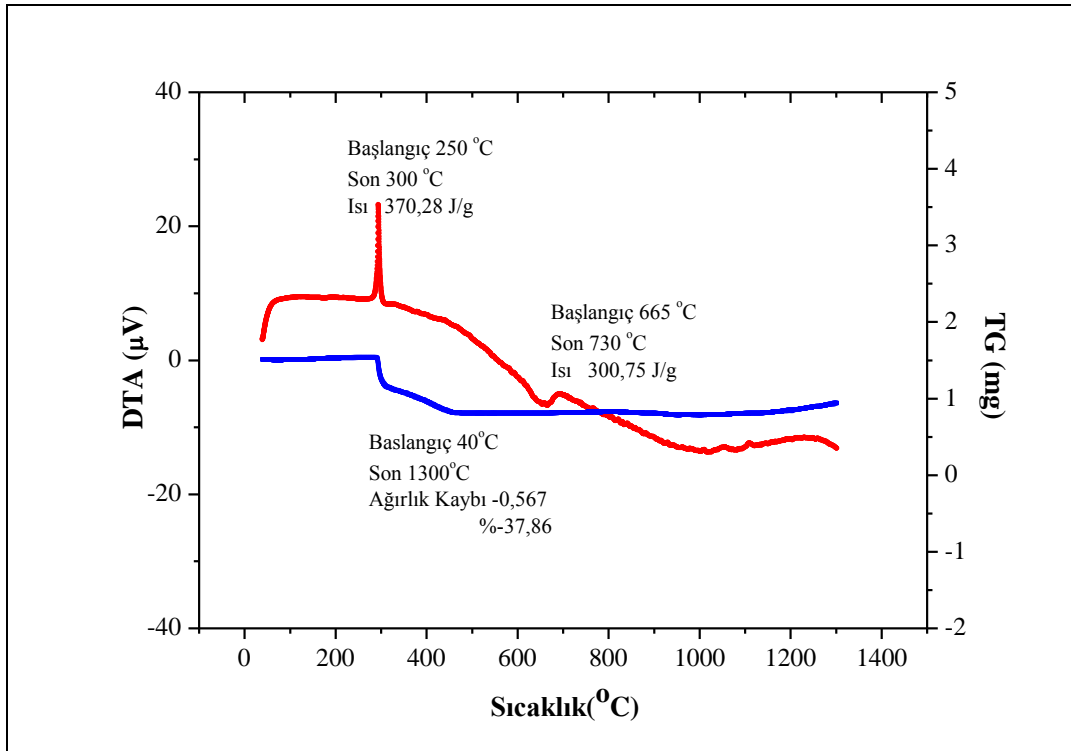
Ağırlıkça %8, %10 ve %12 konsantrasyonlardaki PAN/DMF çözeltilerinin ortalama viskozite değerleri sırasıyla 0,25 Pa.s, 0,7 Pa.s ve 0,85 Pa.s, olarak ölçülmüştür (Şekil 6.28). Çözeltilerin viskozite değerleri zamanla değişmemekte ve konsantrasyonla birlikte artmaktadır. PAN çözeltisinin çok yoğun olması ve ölçüm cihazlarının propları üzerine yapışarak zarar vermesi nedeni ile çözeltinin bulanıklık ve pH değerleri belirlenememiştir.



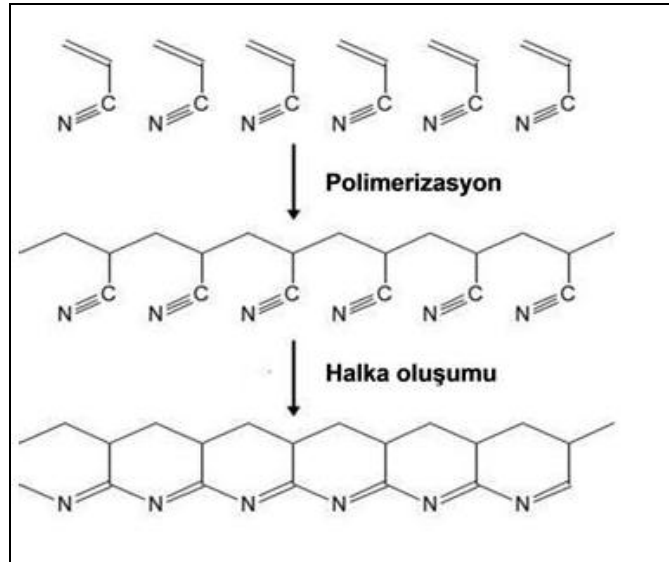
Şekil 6.28 Farklı konsantrasyonlardaki PAN çözeltisinin viskozitesinin zamanla değişimi

#### 6.1.5.2 Malzeme Özellikleri

*6.1.5.2.1 Isıl İşlem Öncesi.* PAN/DMF çözeltisinin kurutulması ile elde edilen tozların DTA-TG analizleri 5°C/dk ısıtma hızında 1300°C sıcaklığa kadar azot atmosferinde yapılmıştır. PAN/DMF çözeltisinden elde edilen tozun DTA analizi sonucunda iki adet ekzotermik pik görülmektedir (Şekil 6.29). 250-300°C sıcaklık aralığında görülen ilk ekzotermik pik bu sıcaklık aralığında poliakrilonitrilin stabilize olduğunu göstermektedir. Yani, PAN polimeri zincirleri çapraz bağlanma yaparak yüksek sıcaklıklarda kararlı hale gelmiştir (Şekil 6.30). Stabilizasyon sürecinde meydana gelen ağırlık kayıpları; zincirlerin kırılması, HCN ve NH<sub>3</sub> çıkışına bağlı olarak gerçekleşmektedir (Xu ve diğer., 2001), (Aviles, Ginés, Rio, Pascual, Pérez-Rodríguez ve Sánchez-Sotothermal, 2002). 665-730°C sıcaklık aralığında görülen ikinci ekzotermik pik ve buna bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıpları polimerin ana zincirlerinin bozunması ve polimerin ana yapısında yer alan gruplardaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasına bağlıdır. TG analiz sonuçlarında, bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen toplam ağırlık kaybı % 37,8 seviyesindedir.

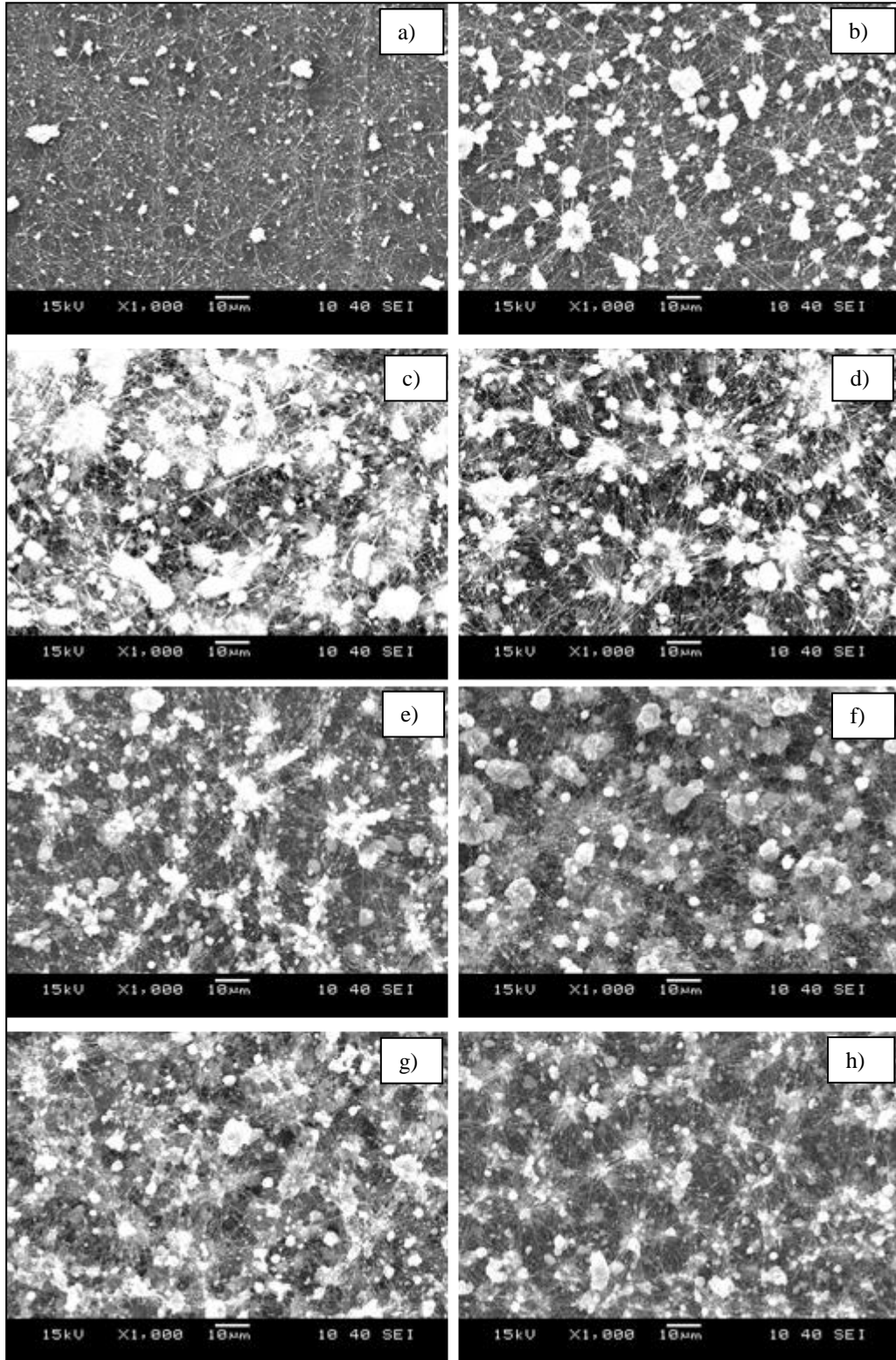


Şekil 6.29 PAN/DMF çözeltisinden elde edilen tozun DTA/TG eğrileri

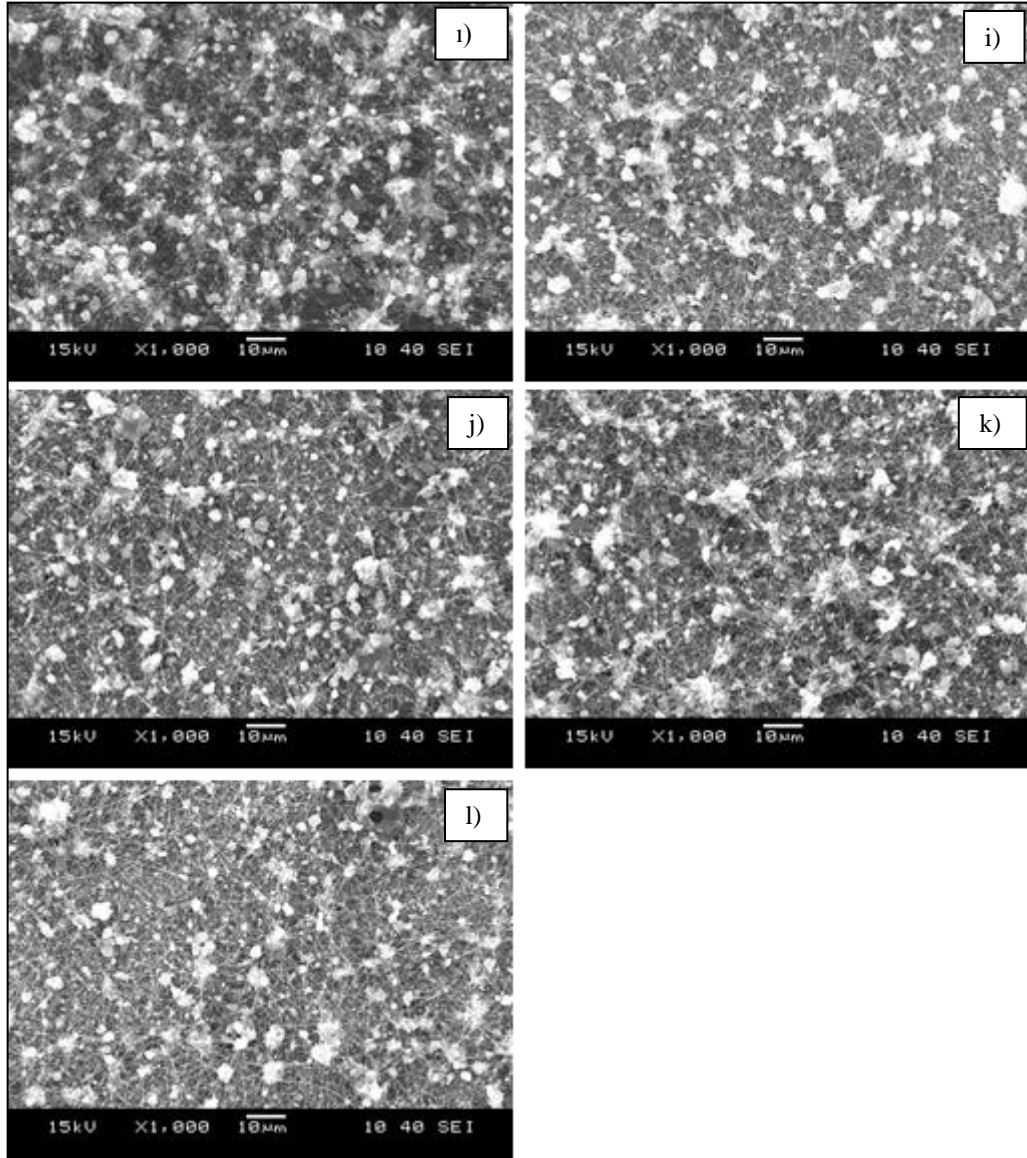


Şekil 6.30 PAN'de halka oluşumu (siklizasyon) (Aviles ve ark., 2002).



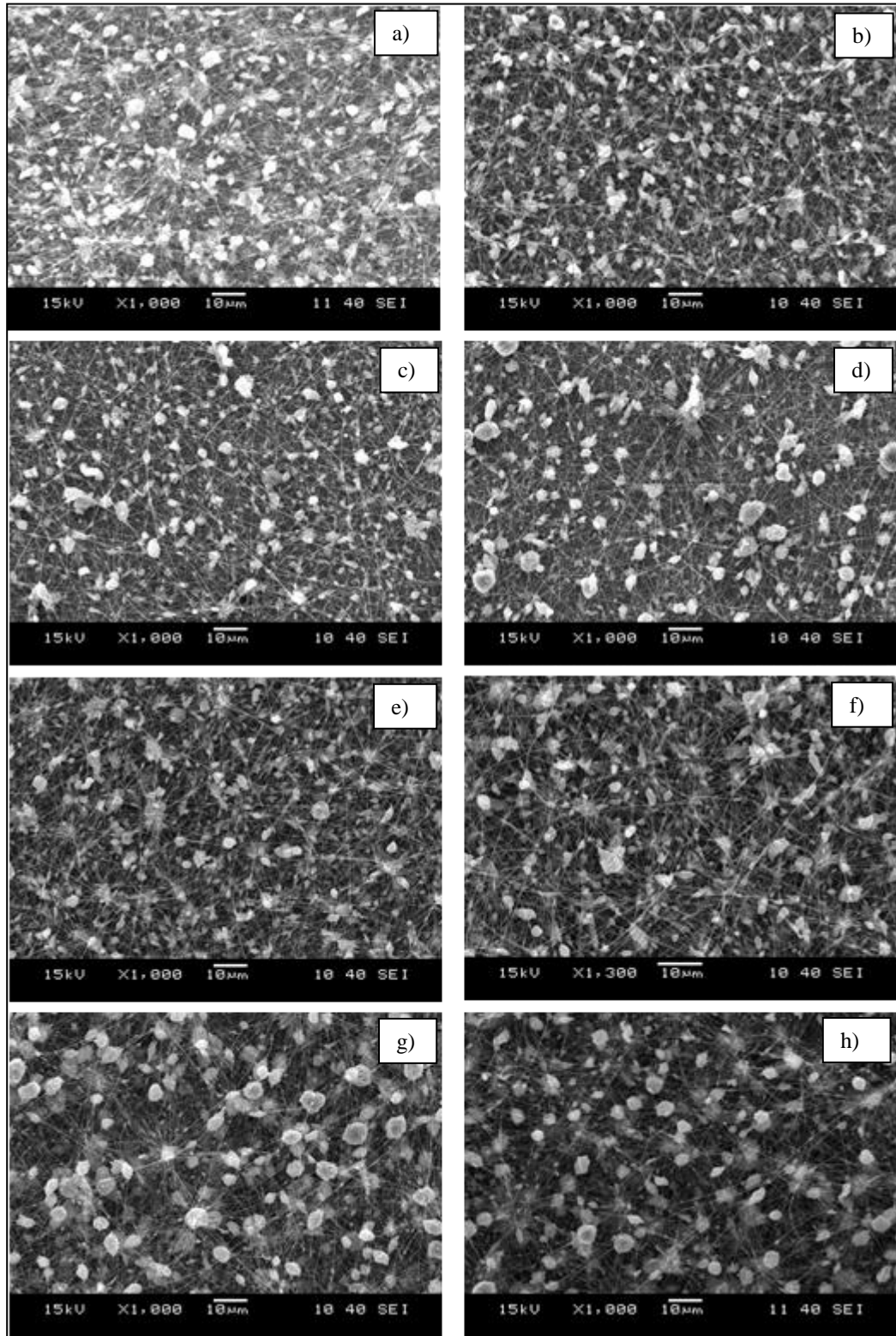


Şekil 6.31 %8'lik PAN çözeltisi kullanılarak üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) 0,5 mL/h, 16 cm, 10 kV (b) 0,5 mL/h, 16 cm, 15 kV (c) 0,5 mL/h, 16 cm, 18 kV (d) 0,5 mL/h, 16 cm, 20 kV (e) 0,3 mL/h, 16 cm, 15 kV (f) 0,3 mL/h, 16 cm, 18 kV (g) 0,3 mL/h, 16 cm, 20 kV ve (h) 0,3 mL/h, 10 cm, 15 kV

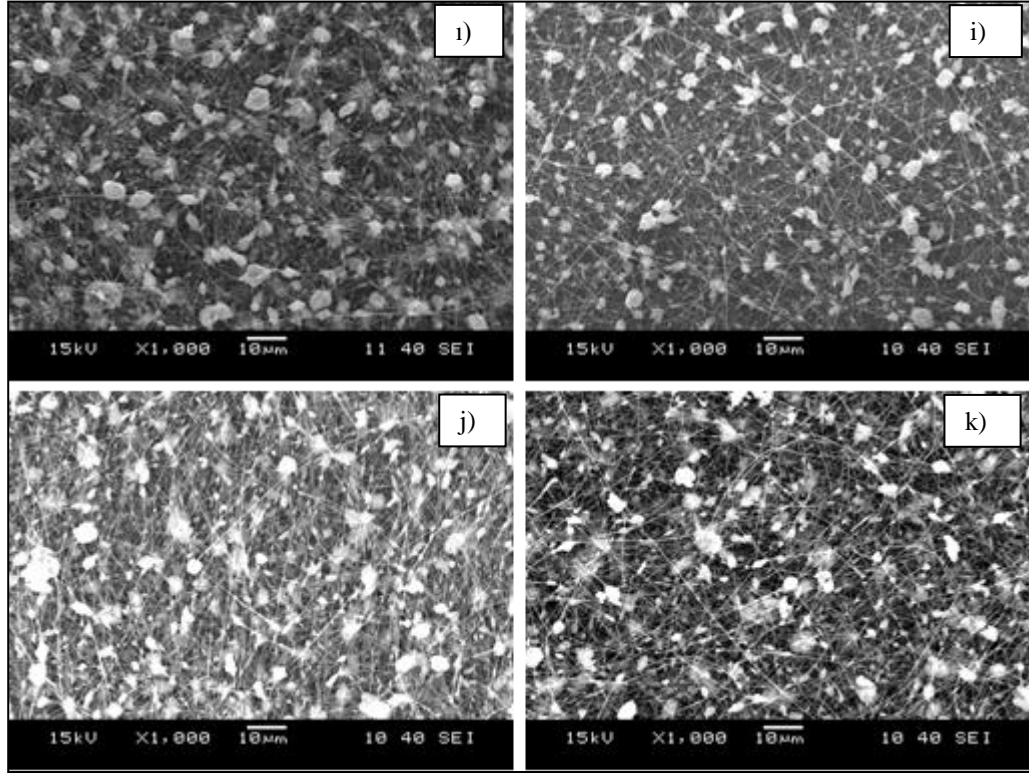


Şekil 6.31(devamı) %8'lik PAN çözeltisi kullanılarak üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (i) 0,3 mL/h, 10 cm, 18 kV (i) 0,3 mL/h, 10 cm, 20 kV (j) 0,3 mL/h, 8 cm, 15 kV (k) 0,3 mL/h, 8 cm, 18 kV ve (l) 0,3mL/h, 8cm, 20kV

Isıl işlem öncesi fiberlerin morfolojisini ve çapını belirlemek üzere SEM analizi yapılmıştır. Ağırlıkça %8'lik PAN çözeltisinden üretilmiş nanofiberlerde boncuklu yapı olduğu ve ortalama fiber çapının da 252 nm (Şekil 6.31) olduğu belirlenmiştir. Elektro-eğirme parametreleri (Tablo 5.7) değiştirilerek yapılan 13 farklı üretim sonucunda elde edilen tüm fiberlerde boncuk olduğu ve boncuk yoğunluğunun da çok fazla olduğu belirlenmiştir.

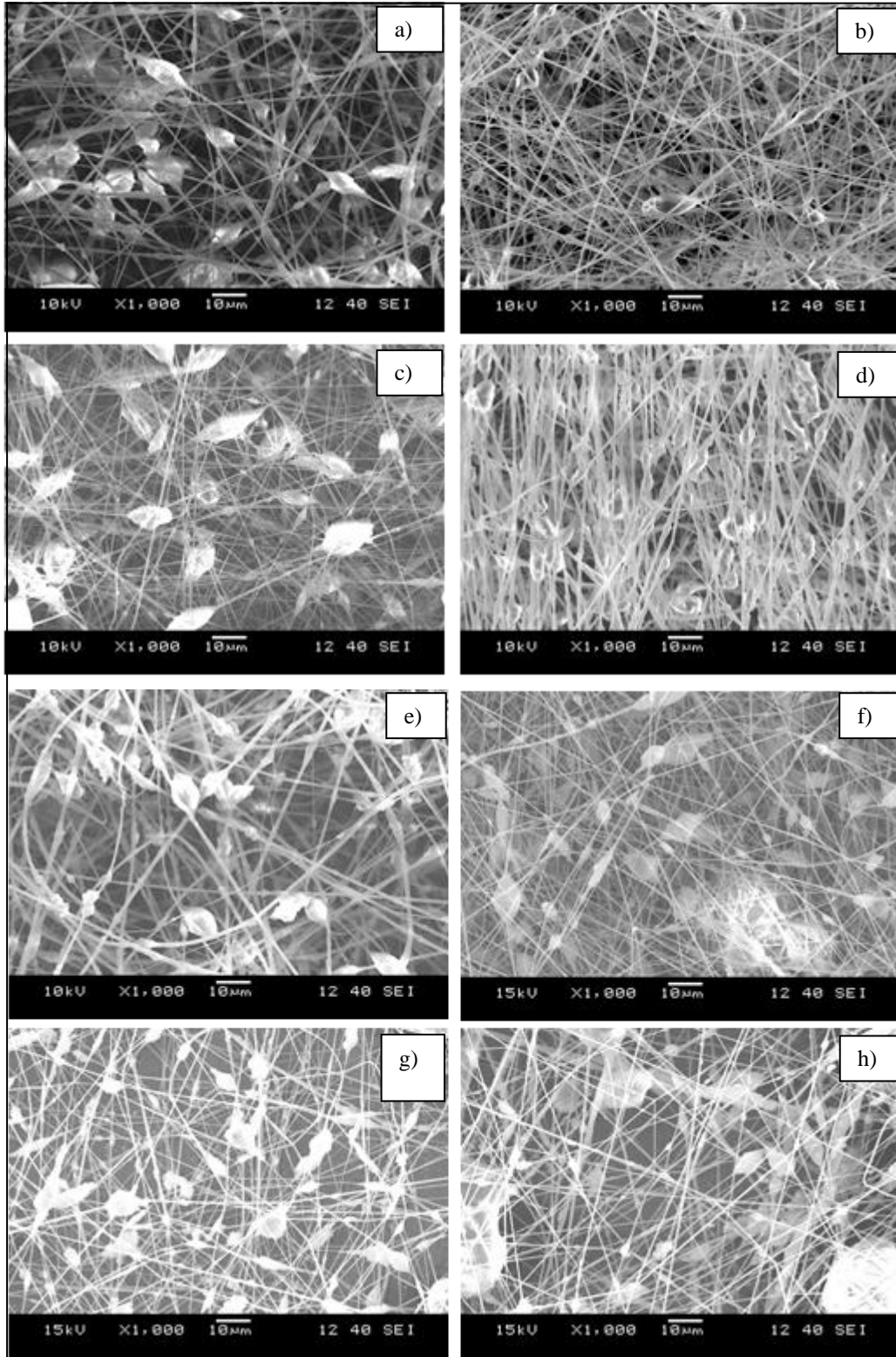


Şekil 6.32 %10'luk PAN çözeltisi kullanılarak üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) 0,3 mL/h, 10 cm, 15 kV (b) 0,3 mL/h, 10 cm, 18 kV (c) 0,3 mL/h, 10 cm, 20 kV (d) 0,3 mL/h, 16 cm, 15 kV (e) 0,3 mL/h, 16 cm, 18 kV (f) 0,3 mL/h, 16 cm, 20 kV (g) 0,5 mL/h, 16 cm, 15 kV (h) 0,5 mL/h, 16 cm, 18 kV



Şekil 6.32 (devamı) %10'luk PAN çözeltisi kullanılarak üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (i) 0,5 mL/h, 16 cm, 20 kV (i) 0,5 mL/h, 10 cm, 15 kV (j) 0,5 mL/h, 10 cm, 18 kV (k) 0,5 mL/h, 10 cm, 20 kV

Nanokalıp olarak kullanılmak üzere %8'lik PAN çözeltisinden yapılan 13 farklı fiber üretimi sonucu en az boncuk yoğunluğunun elde edildiği optimum üretim parametreleri 0,5 mL/h'lik akış hızı, 16 cm iğne ucu ile altlık arası mesafe ve 10 kV'luk gerilim olarak belirlenmiştir (Şekil 6.32.a). Yapılan üretim sırasında uygulanan optimum parametre değerleri araştırmadaki diğer parametreler ile karşılaştırıldığında çözelti akış hızında en büyük, iğne ucu altlık arası mesafenin en yüksek, uygulanan gerilimin ise en düşük olduğu görülmektedir. Akış hızınının daha yüksek olması iğne ucundaki çözelti hacminin daha fazla ve dolayısıyla yük yoğunluğunun daha fazla olması demektir ki buda iğne ucundaki jetin daha çok gerilmesine daha ince ve boncuksuz fiberler oluşumuna neden olmaktadır (Hohman, Shin, Rutledge, ve Brenner, 2001). İğne ucu ile altlık arası mesafe arttırıldığında fiberlerin altlığa ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması için daha uzun bir süre geçer, bu nedenle daha katı, ince ve düzgün fiberler elde edilir (Subbiah ve ark., 2004).



Şekil 6.33 %12'lik PAN çözeltisi kullanılarak üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) 0,3 mL/h, 20 cm, 20 kV (b) 0,5 mL/h, 20 cm, 20 kV (c) 1 mL/h, 20 cm, 20 kV (d) 0,5mL/h, 20cm, 15kV (e) 0,3 mL/h, 20cm, 15 kV (f) 0,3 mL/h, 15 cm, 18 kV (g) 0,3 mL/h, 15 cm, 15 kV ve (h) 1 mL/h, 10 cm, 20 kV



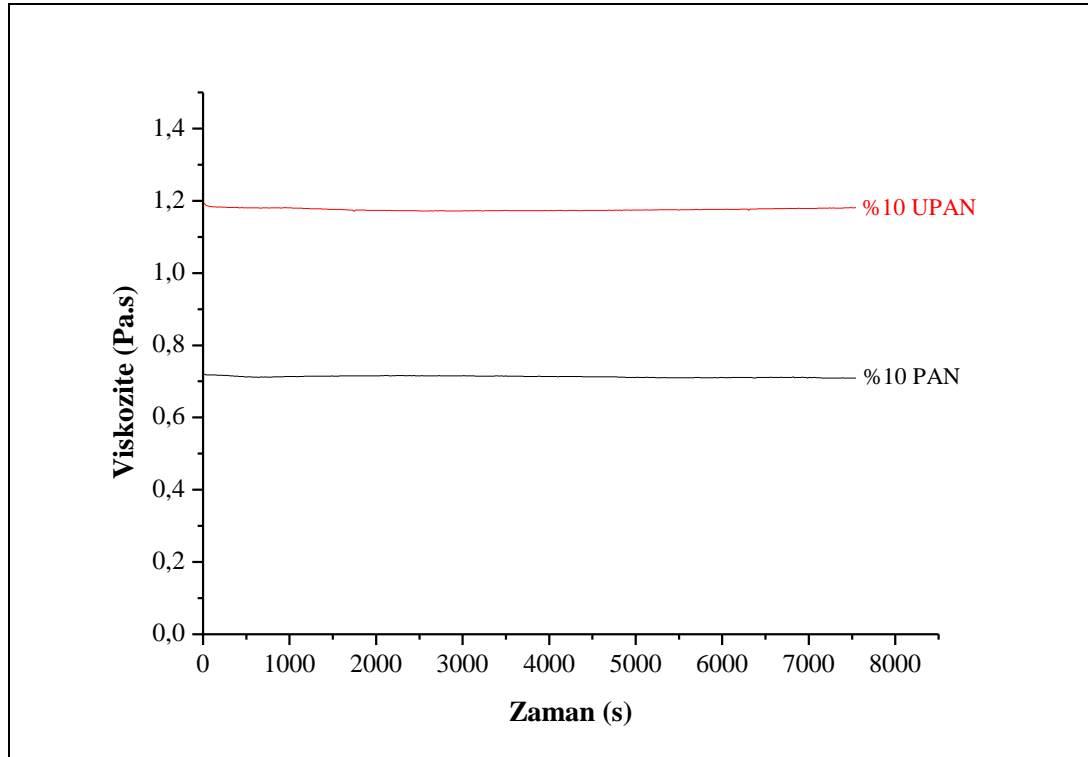
Elektro-eğirme işlemi sırasında yüksek gerilim uygulandığında oluşan jet üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet de arttığı için boncuk oluşumu artmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005). Ayrıca mesafenin artışı iğne ucu altlık arasındaki elektrik alanının azalmasına neden olduğu için mesafe artışının fiber yapısı üzerindeki etkisi uygulanan gerilimin azalması ile aynı etkiye sahiptir.

Ağırlıkça %10'luk PAN çözeltisinden üretilmiş nanofiberlerde de boncuklu yapı olduğu ve ortalama fiber çapının 310 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.32). Yapılan 12 farklı üretim sonucunda elde edilen tüm fiberlerde boncuksu yapının devam ettiği ancak %8'lik konsantrasyona göre daha az olduğu belirlenmiştir. Çözelti viskozitesi arttığı için boncuk yoğunluğu azalmıştır (Ramakrishna ve ark., 2005). Yapılan üretimlerde boncuk yoğunluğu hemen hemen aynıdır.

Boncuklu yapının ortadan kaldırılması amacı ile çözelti viskozitesinin biraz daha artırılmasına karar verilmiş ve %12 'lik çözelti hazırlanarak PAN nanofiberler üretilmiştir. %12 lik konsantrasyona sahip PAN nanofiberlerde boncuk yapısı gözle görülür oranda (Şekil 6.33) azalmıştır. Ancak fiber morfolojisinin bozulduğu ve fiber çaplarının artarak ortalama 720 nm olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü çözelti viskozitesi arttıkça fiber çapı da birim hacimdeki madde miktarının artması nedeniyle artmaktadır. %12'lik çözülden farklı elektro-eğirme parametreleri kullanılarak yapılan en iyi üretimin Şekil 6.33.b'deki numuneye ait olduğu görülmektedir. Bu numunenin üretim parametreleri şunlardır: 0,5 mL/h akış hızı, 20 cm altlık ile iğne ucu arası mesafe, 20 kV uygulanan gerilim. Yapılan üretim sırasında uygulanan optimum parametre değerleri araştırmadaki diğer parametreler ile karşılaştırıldığında çözelti akış hızında en büyük, iğne ucu altlık arası mesafenin ve uygulanan gerilimin de en yüksek olduğu görülmektedir. Akış hızı ve altlık arası mesafe ile toplayıcı arası uzaklık parametreler %8'lik çözülden elde edilen optimum koşuldaki parametreler ile karşılaştırıldığında fiber üretimine benzer etkilerinin olduğu anlaşılmaktadır. Ancak %8'lik çözülden elde edilen fiberlerde optimum şartlardaki fiberler daha düşük voltaj değerinde elde edilirken, %12'lik fiberler daha yüksek voltajda elde edilmiştir. Çünkü uygulanan yüksek voltajın fiberler üzerinde şöyle bir etkisi de

vardır: yüksek voltaj jetin daha fazla yükü yüklenmesine ve yüklerin oluşturduğu itici kuvvet ile daha fazla gerilmesine ve sonuçta boncuk oluşumunun azalmasına neden olur. (Fong, Chun ve Reneker,1999)

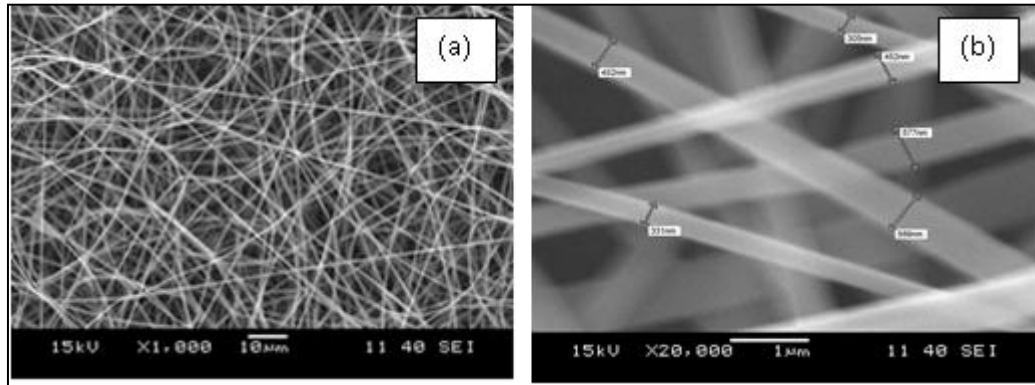
PAN nanofiberlerin kalınlığı arttıkça birim hacimdeki karbon miktarı artmakta ve bor karbür dönüşümü için gerekli olan stokiometri bozulmaktadır. Bu nedenle %10'luk PAN çözeltisinden üretilen fiberler hem boncuk yoğunluğu hem de çap kalınlıkları göz önüne alındığında optimum seçilip çalışmalara %10'luk konsantrasyonda hazırlanan PAN nanofiberler ile devam edilmiştir. Ancak tüm konsantrasyonlarda üretilen fiberlerin SEM görüntüleri incelendiğinde fiberlerin yapısında sadece boncukların değil aynı zamanda küçük topaklarında olduğu gözlemlenmektedir. Bu çözelti içerisinde çözünmeden kalan PAN tozlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle boncuklu da olsa yapılan üretimler üzerinden B<sub>4</sub>C nanofiber üretim çalışmaları devam ederken daha homojen çözelti hazırlama çalışmaları da yapılmıştır.



Şekil 6.34 PAN ve U-PAN çözeltilerinin viskozitesinin zamanla değişimi

Çalışmalarda kullanılan PAN/DMF çözeltisi manyetik karıştırıcıda 48 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Ancak bu çözeltiler içinde çözünmemiş partiküller gözle görülebilmektedir. Bu nedenle elektro-eğirme için uygun çözelti hazırlamak üzere yapılan sonraki çalışmalarda PAN tozu DMF içerisinde 48 saat manyetik karıştırıcıda çözüldükten sonra yarım saatte ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Gerçekte, ultrasonik banyonun polimer zincirlerini kırıp polimer yapıyı bozması nedeni ile polimerleri çözmek amacı ile kullanılamayacağı ileri sürülmektedir (Caldararo, N., 1992). Ultrasonik banyo kullanılarak elde edilen çözeltinin viskozite değerinin daha büyük olması (Şekil 6.34) polimerin daha iyi bir şekilde çözüldüğünü göstermektedir. Aksi halde polimer zincirleri çözünme esnasında kırılmış olsaydı viskozite değerinin düşmesi gerekirdi.

Diğer %10'luk numune ile karışmaması için bu numune çözelti hazırlama sırasında ultrasonik banyo kullanıldığı için U-PAN olarak kodlanmıştır. %10'luk U-PAN çözeltisi kullanılarak elde edilen fiberlerin boncuksuz, homojen çap dağılımına sahip ve ortalama çaplarının da 514 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.35). %10'luk PAN çözeltisinden elde 310 nm'lik fiberlere göre U-PAN nanofiberlerin daha kalın olması viskozite artışından kaynaklanmaktadır.

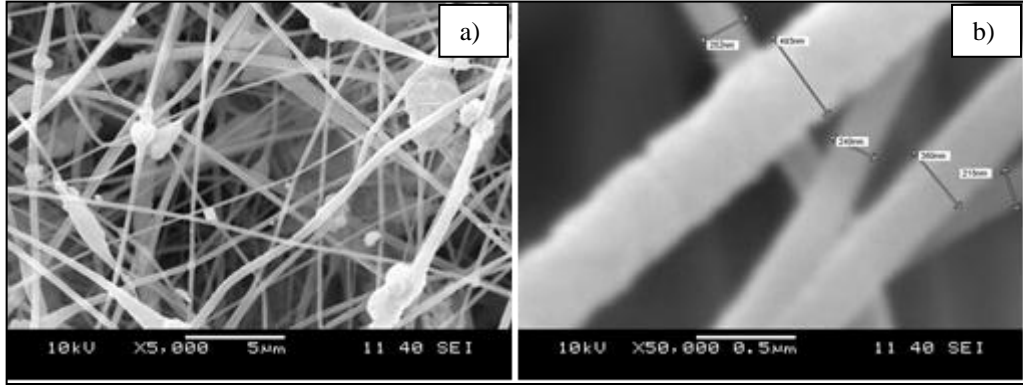


Şekil 6.35 %10 konsantrasyona sahip U-PAN Nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) 1000x büyütme ve (b) 20000x büyütme

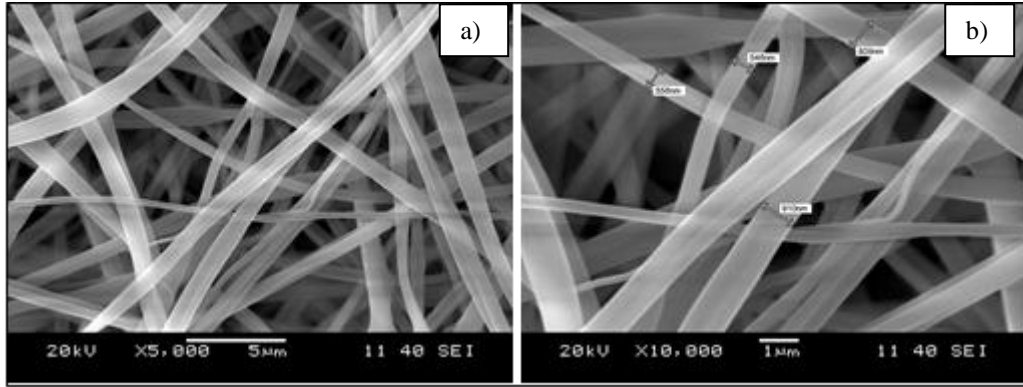
PAN nanofiberlere yapılan EDS analizi sonucu yapıda ağırlıkça %94 C ve %3,6 O ve %1,9 Au olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.36). Yapıdaki Au oranı SEM analizi yapabilmek için yüzeyin Au ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır.







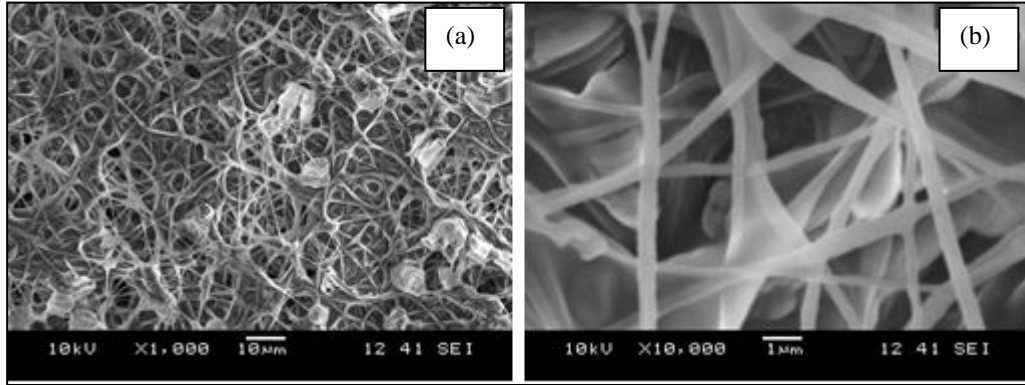
Şekil 6.37 %10'luk PAN Nanofiberlerin stabilizasyon sonrası SEM görüntüsü (a)5000x ve (b) 50000x büyütme



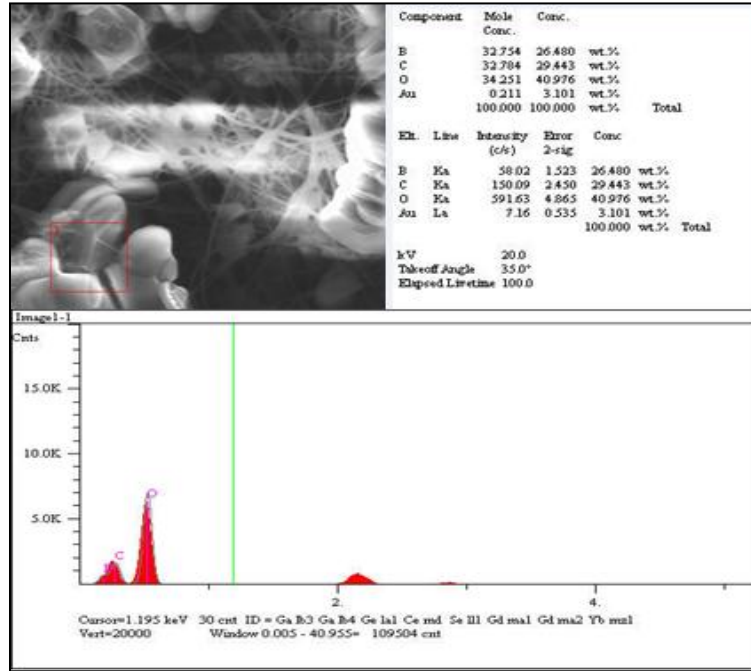
Şekil 6.38 %10'luk U-PAN nanofiberlerin stabilizasyon sonrası SEM görüntüsü a)5000x ve b)10000x büyütme

*6.1.5.2.2.2 S-PAN Nanofiberlerin Bor ile Kaplanması.* S-PAN nanofiberleri bor ile kaplamak için iki farklı bor kaynağı kullanılmıştır. Bunlardan birincisi borik asit diğeri de bor isopropoksittir.

S-PAN nanofiberleri bor oksit ile kaplayabilmek için öncelikle %10'luk bor oksit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti nanofiber üzerine homojen bir şekilde dökülmüş, yapıdaki etanolün uçup bor oksitlerin fiber yüzeyine çökmesi için 24 saat beklenmiştir. Bu işlem sonucu elde edilen kaplanmış fiberlerin (BA-CA/SPAN) SEM görüntüsü Şekil 6.39'da verilmiştir.



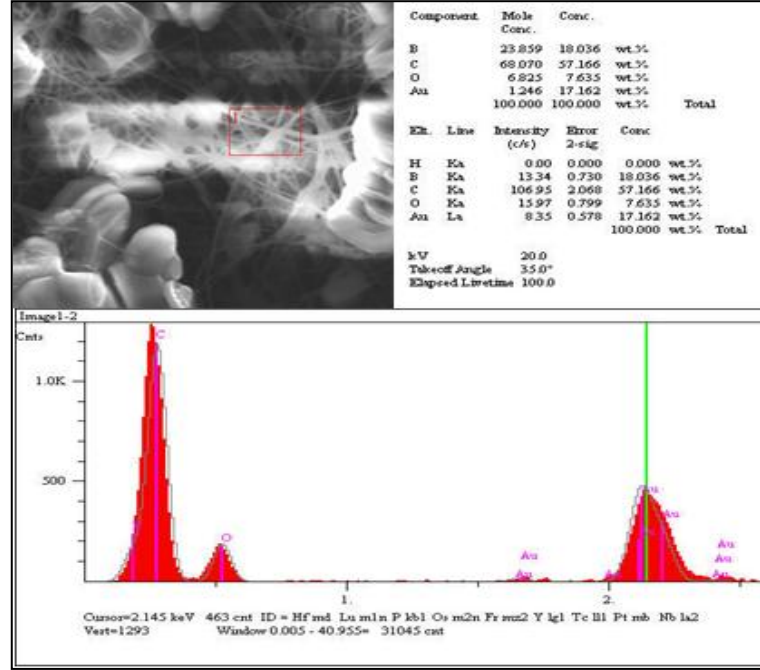
Şekil 6.39 Borik asit çözeltisi ile kaplanmış S-PAN nanofiberlerin SEM görüntüsü (a) 1000x ve (b) 10000x büyütme



Şekil 6.40 BA/SPAN Nanofiberler üzerinde meydana gelen topaktan alınan EDS sonucu

Yapılan SEM analizi sonucu ortalama fiber çapının artarak ortalama 389 nm olduğu görülmüştür. Buradan S-PAN nanofiberlerin bor oksit ile kaplandığı anlaşılmaktadır. Ancak kaplamanın birçok bölgede sadece fiberlerin etrafında değil, iki fiber arasında film oluşturacak şekilde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 6.39). Aynı zamanda fiberlerin üzerinde topak yapılar da gözlenmiştir. Yapılan EDS analizi sonucu topak olan bölgede %36 B, %29 C ve %40 O (Şekil 6.40) olduğu, fiber

üzerinden yapılan EDS analizinde ise %18 B, %57 C ve %7 O (Şekil 6.41) olduğu görülmektedir. Her ne kadar EDS analizi ile B ve C'ü ayırt etmek güç olsa da iki farklı bölgedeki elementel dağılımlarının göreceli olarak karşılaştırılması için yapılmıştır. Buradan S-PAN nanofiberlerin bor oksit ile kaplandığı ve BA-CA/S-PAN nanofiberler elde edildiği belirlenmiştir.

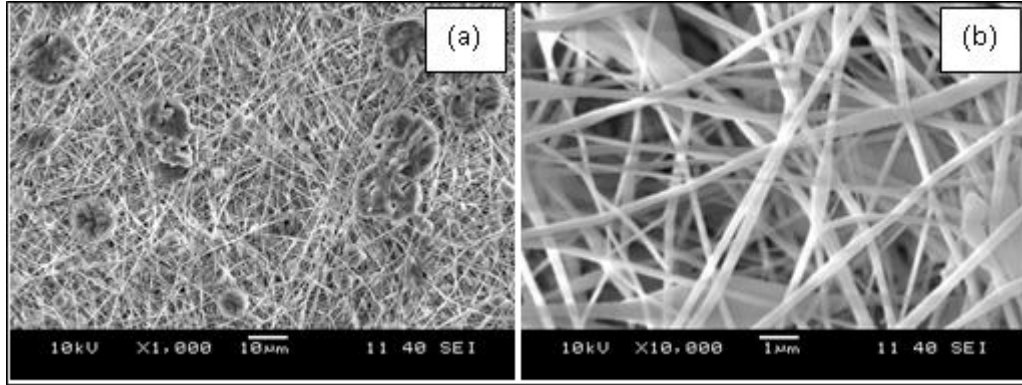


Şekil 6.41 BA/SPAN Nanofiberlerin EDS sonucu

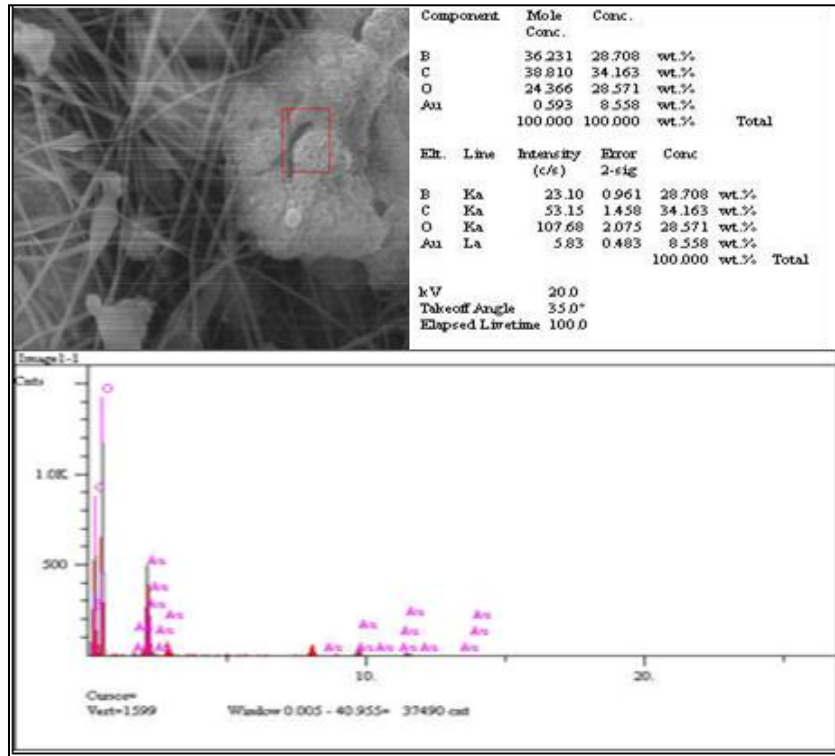
#### b. S-PAN Nanofiberlerin Bor Çözeltisi İle Kaplanması

S-PAN nanofiberleri bor isopropoksit ile kaplayabilmek için öncelikle bor oksit çözeltisi hazırlanmıştır. Borisopropoksit, ethanol ve glasiyel asetik asit (1:1:1) kullanılarak hazırlanan çözelti nanofiber üzerine dökülmüştür. Çözelti yapısındaki çözücülerin yapıdan uzaklaşıp borların fiberler üzerinde çökmesini sağlamak amacı ile 24 saat beklenilmiştir. Bu işlem sonunda bor oksit ile kaplanmış S-Pan nanofiberlerin (BIP/SPAN) SEM görüntüleri Şekil 6.42'da verilmiştir. Yapılan SEM analizi sonucu fiberlerin ortalama çapının 305 nm olduğu ve yüzeyinde borik asit çalısında olduğu gibi topaklar oluştuğu gözlenmektedir. Borik asit çözeltisi ile kaplamaya göre fiberler arasında daha az film oluştuğu görülmüştür. Bu topaklar üzerinden yapılan EDS analizi sonucunda yapının içerisinde % 28.7 B, % 34 C ve

%28 O olduğu görülmektedir (Şekil 6.43). Fiberler üzerinden yapılan EDS analizi ise yapıda % 15 B, % 66 C ve %7 O olduğunu göstermektedir (Şekil 6.44). Fiberlerdeki yoğun C miktarı PAN'nın yapısındaki C'dan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.42. BIP çözeltisi ile kaplanmış S-PAN nanofiberlerin SEM görüntüsü (a) 1000x ve (b) 10000x büyütme



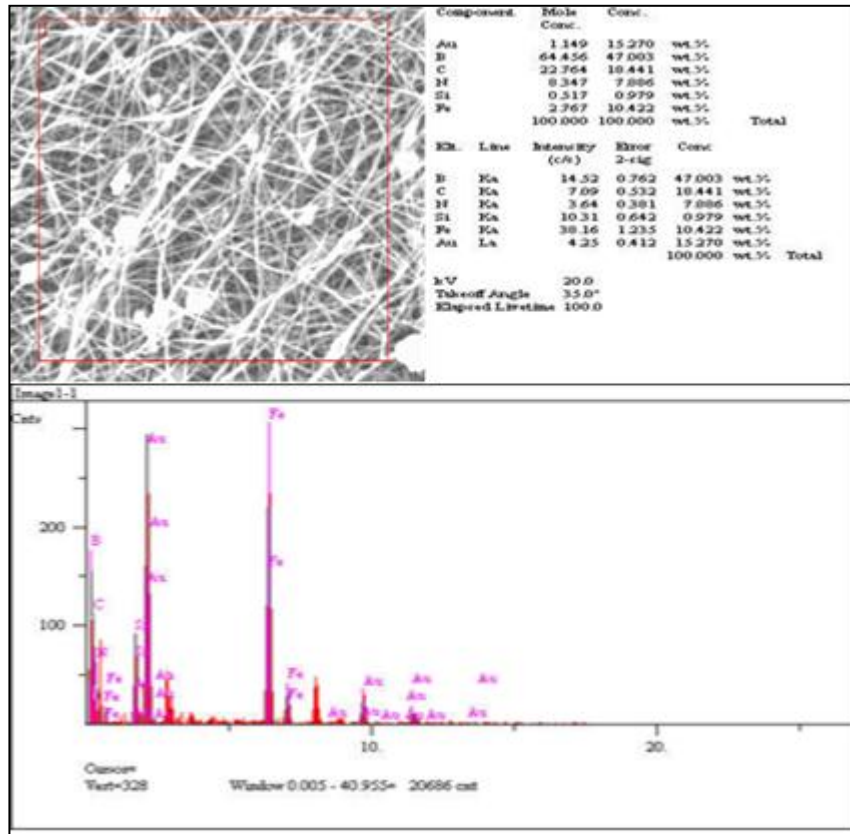
Şekil 6.43 BIP/S-PAN Nanofiberler üzerindeki topaktan alınan EDS sonucu





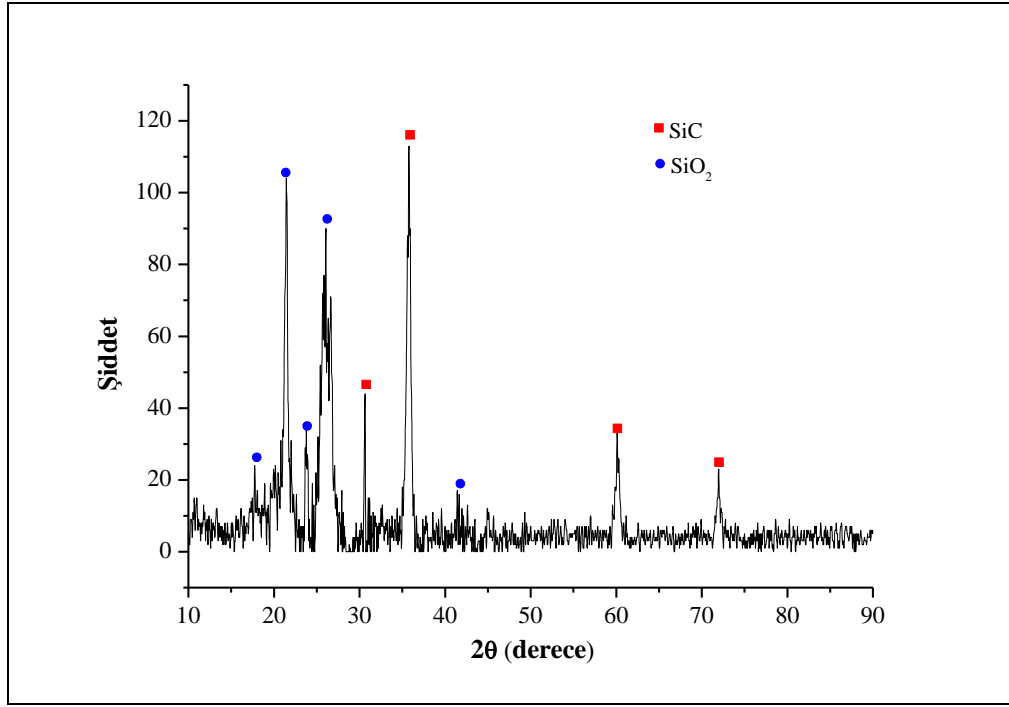
oksitlerden oluşan topakların ısıtılma sırasında eriyerek yüzeyi kapladığı düşünülmektedir.

EDS analizine bakıldığında yapıda %18 C, %15 Au, %7 N, %0,9 Si ve %10 Fe bulunmaktadır (Şekil 6.46). Yani üretilen fiberler yapısında altlıktan kaynaklanan Si ve Fe safsızlıklarını da içermektedir.



Şekil 6.46 1500°C ısıtılma sonrası BA/C-PAN nanofiberlerin EDS sonucu

Isıl işlem sonucu meydana gelen faz yapısını belirlemek amacı ile yapılan XRD analizi sonucu faz yapısında 49-1428 PDF kart numaralı SiC ve 27-0605 PDF kart numaralı SiO<sub>2</sub> olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.47). Isıl işlemin müllit altlık içerisinde yapılması sonucu Si'un yapıya karıştığı düşünülmektedir.

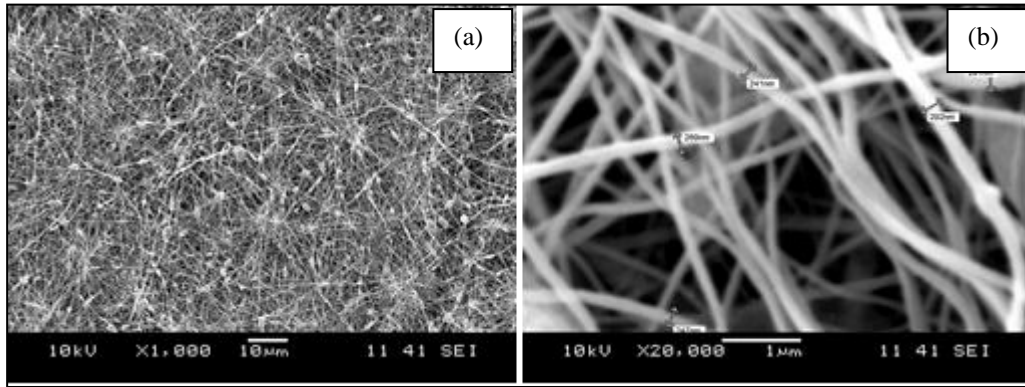


Şekil 6.47 1500°C ısıtım sonrası BO-CA/C-PAN nanofiberlerin XRD pikleri

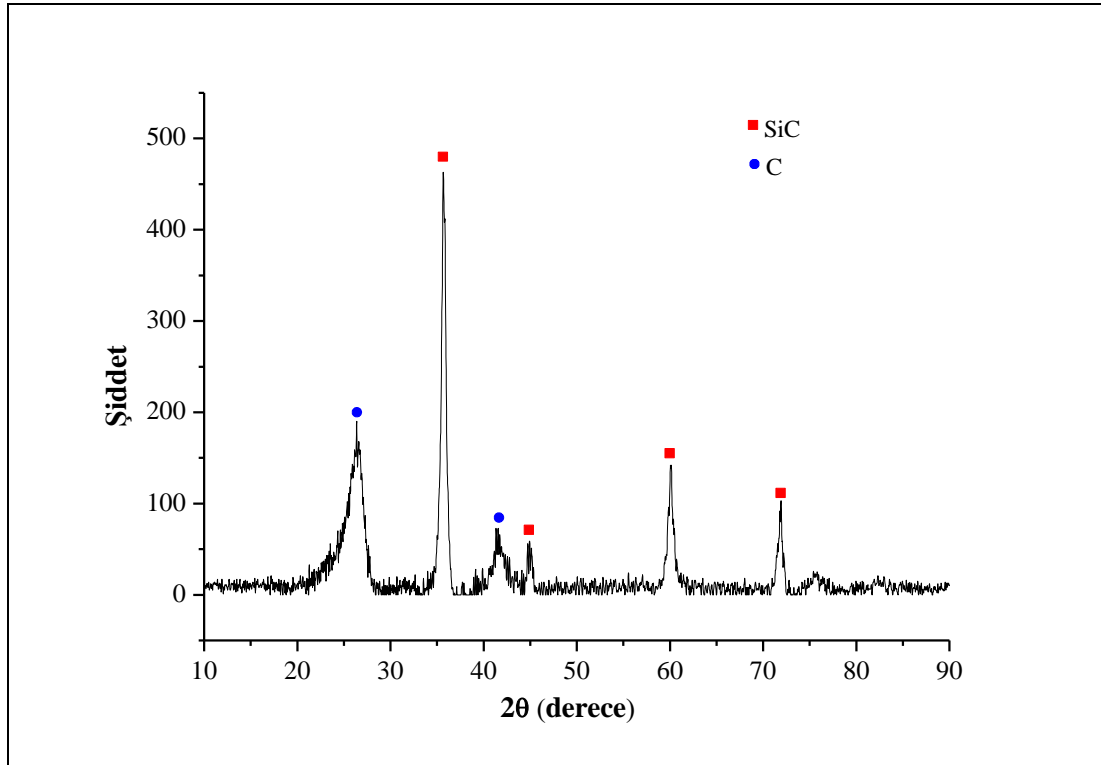
BIP/S-PAN nanofiberlerin  $B_4C$  nanofibere dönüşümünü sağlamak amacı ile 5°C/dk ısıtma hızında 1500°C de Ar atmosferinde 2 saat ısıtım uygulanmıştır. Isıtım işlem sonucu elde edilen fiberlerin morfolojisini belirlemek amacı ile yapılan SEM analizi sonucu fiber yapının korunduğu ve ortalama fiber çapının 260 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.48).

Fiberlerin faz yapısını belirlemek amacı ile yapılan XRD analizi sonucu (Şekil 6.49), fiber yapısının 29-1129 PDF kart numaralı SiC ile aynı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte müllit altlığından gelen Si safsızlığının sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle müllit pota değiştirilmiş ve grafit pota kullanılarak 1500°C'de Ar atmosferinde 2 saat ısıtım uygulanmıştır. Yapılan XRD sonucu elde edilen piklerin 35-0798 PDF kart numaralı  $B_4C$  ve 26-1076 PDF kart numaralı C ile çakışma gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 6.50). Ayrıca yapılan SEM analizi sonucu fiber yapının korunduğu ve ortalama fiber çapının 180 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.51).

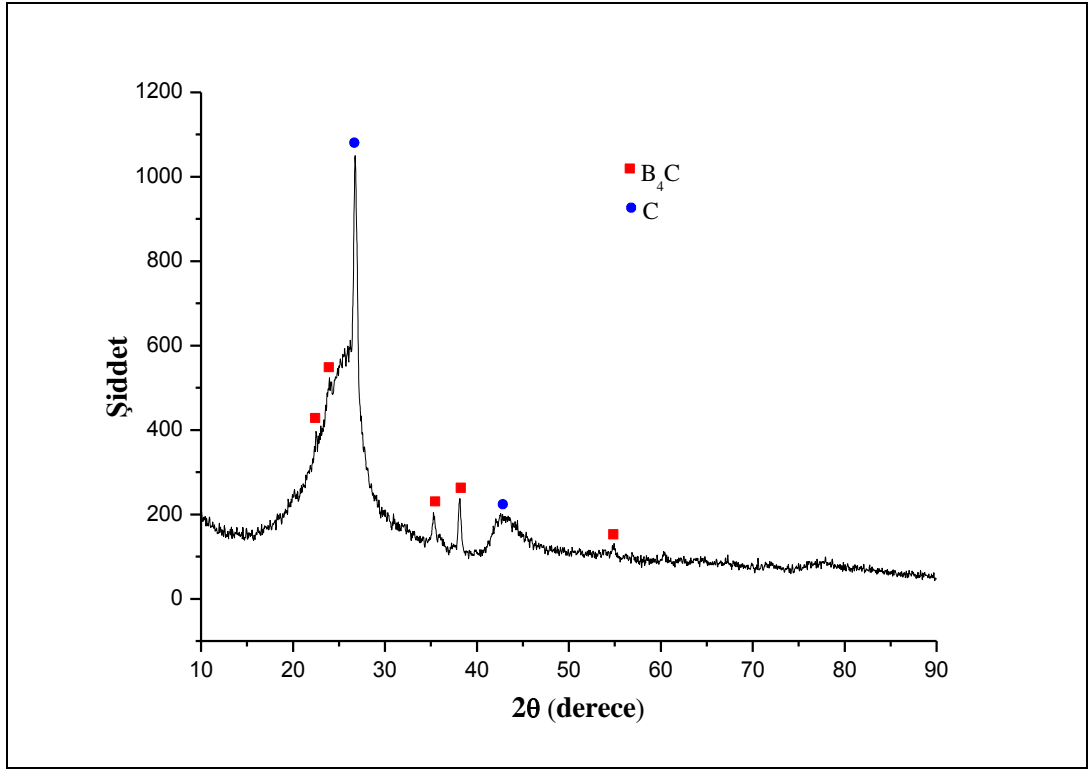




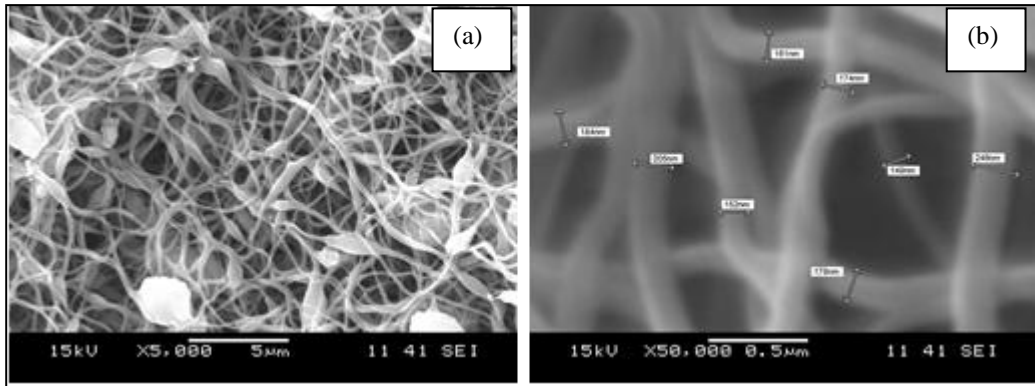
Şekil 6.48 1500°C ısıtma işlemi sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin SEM görüntüsü (a) 1000x ve (b) 10000x büyütme



Şekil 6.49 1500°C'de müllit pota içerisinde ısıtma işlemi sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin XRD pikleri



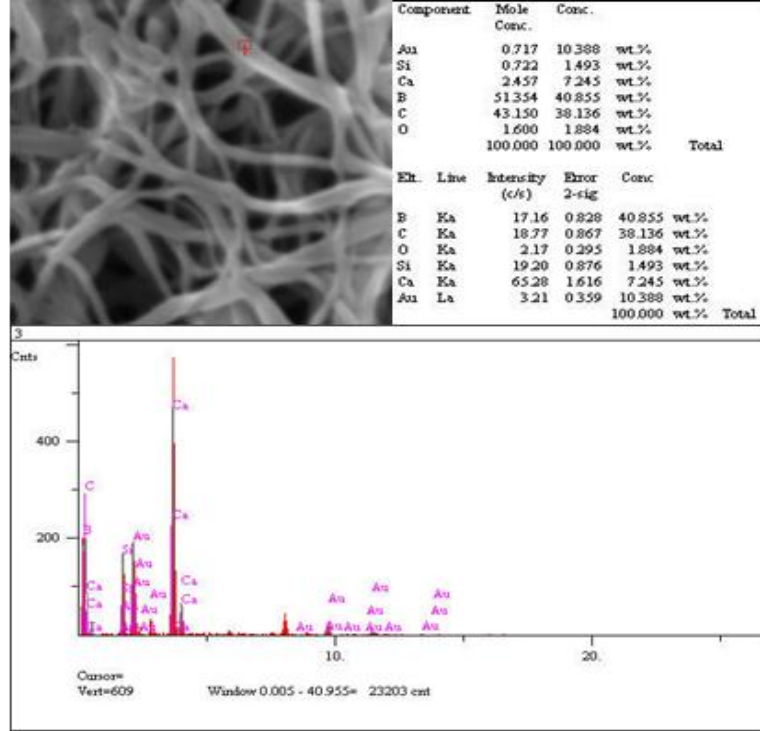
Şekil 6.50 1500°C de grafit pota içerisinde 2 saat ısıtılma sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin XRD pikleri



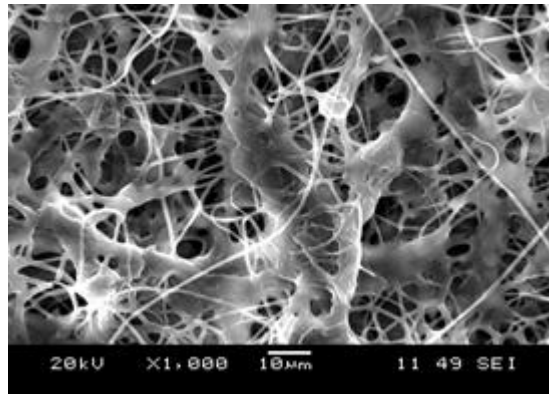
Şekil 6.51.1500°C'de grafit pota içerisinde ısıtılma sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin SEM görüntüsü (a) 1000x ve (b) 50000x büyütme

Şekil 6.52'de grafit pota içerisinde ısıtılma yapılan BIP/C-PAN nanofiberlerin EDS analizleri görülmektedir. EDS analizinden yapıda %40 oranında bor ve %38 oranında karbon olduğu belirlenmiştir. B<sub>4</sub>C kompozisyonuna göre bu oranlamada borun karbona göre 4 kat daha fazla olması gerekir. Bu nedenle, yapıdaki bor miktarını arttırmak için fiberler üzerine daha fazla bor çöktürülmüştür. Ancak BIP

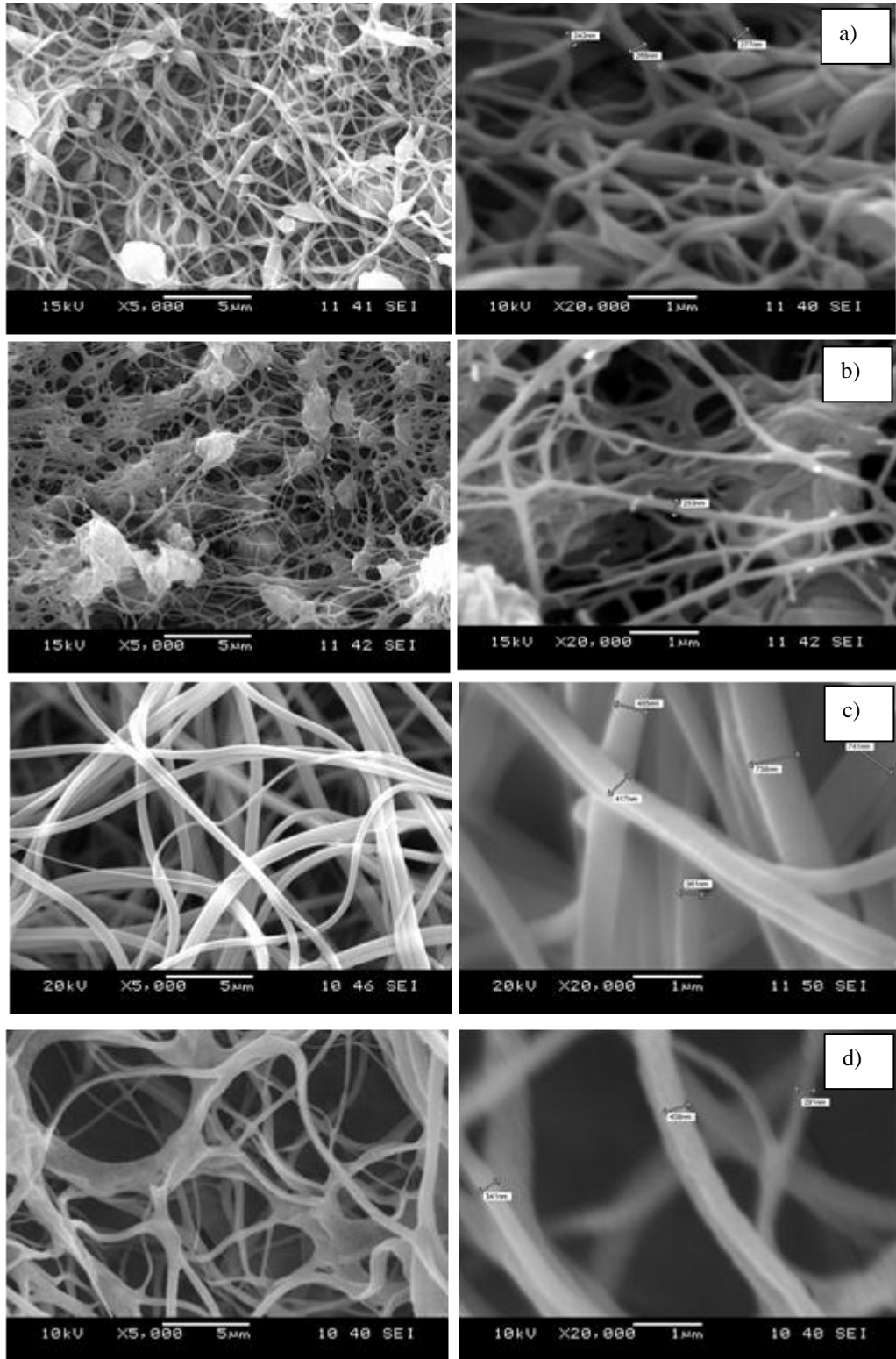
çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında (%20) çözeltiyi S-PAN nanofiberler üzerine emdirme işlemi sırasında fiberlerin birbirine yapıştığı belirlenmiştir. (Şekil 6.53). Bu nedenle çözelti konsantrasyonu sabit tutulup ısı işlem süresi artırılarak kristalizasyon arttırılmaya çalışılmıştır.



Şekil 6.52 Grafit pota içerisinde 1500°C de 2 sa ısı işlem sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin EDS sonucu



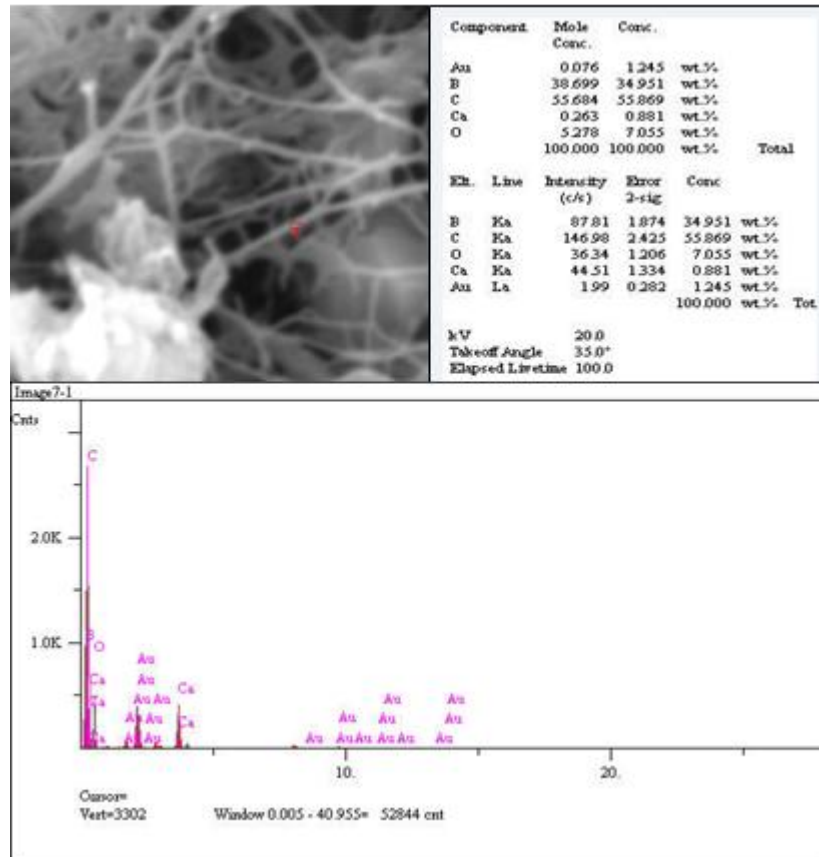
Şekil 6.53 %20 konsantrasyonda BIP çözeltisi emdirilmiş fiberlerin SEM görüntüsü



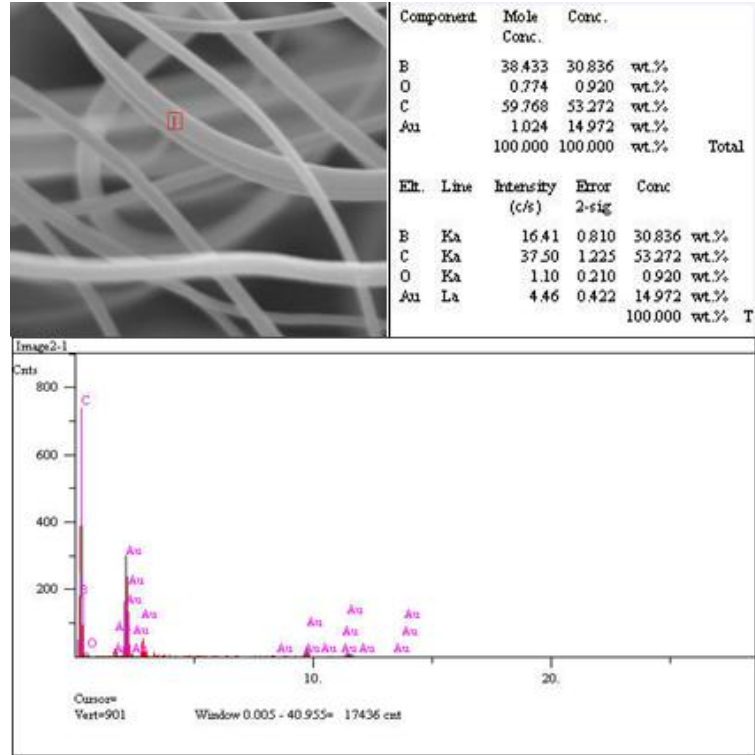
Şekil 6.54 1500°C'de PAN nanofiberlerin (a) 2 saat, (b) 3 saat ve U-PAN nanofiberlerin (c) 4 saat ve (d) 6 saat ısıtılması sonrası B<sub>4</sub>C/C nanofiberlerin SEM görüntüleri

Isıl işlem sonrası elde edilen fiberlerin morfolojisini belirlemek amacı ile yapılan SEM analizi sonucu fiber yapının korunduğu belirlenmiştir. Ortalama fiber çapı 2 saatlik ısıl işlem sonucu 180 nm, 3 saatlik ısıl işlem sonucu 253 nm, 4 saatlik ısıl işlem sonucu 510 nm ve 6 saatlik ısıl işlem sonucu 645nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.54). 3 ve 4 saatlik ısıl işlemler sonucu elde edilen fiberlerin daha kalın olması bu fiberlerin U-PAN nanofiberlerden elde edilmesidir.

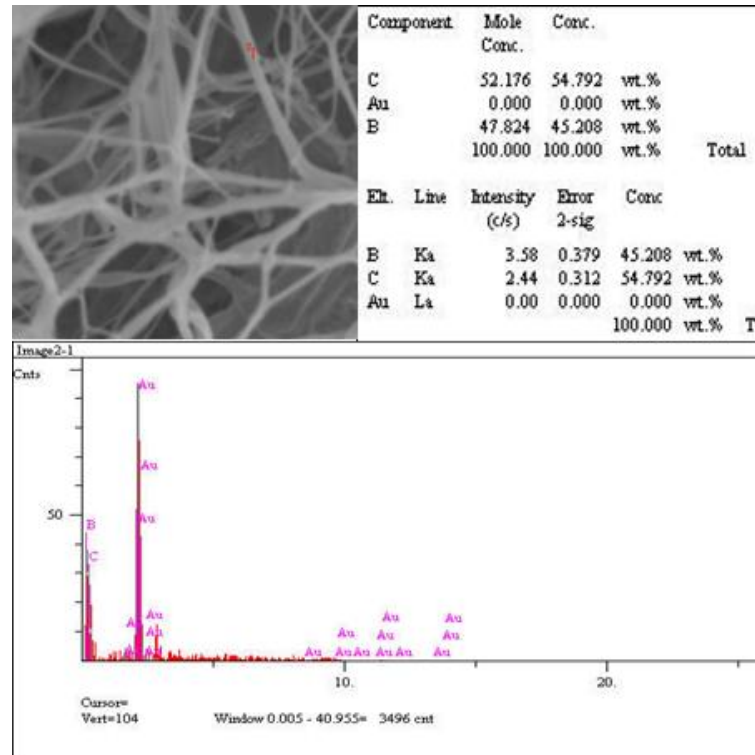
2 ve 3 saatlik ısıl işlem görmüş numunelerdeki boncuk yapısı fiberlerin PAN nanofiberler den üretilmesidir. U-PAN nanofiberler den üretilen 4 ve 6 saat ısıl işlem numuneler ise daha düzgün morfolojiye sahiptir. Fırın sisteminin bozulması nedeni ile 2 ve 3 saatlik ısıl işlemler U-PAN nanofiberler ile tekrar edilememiştir.



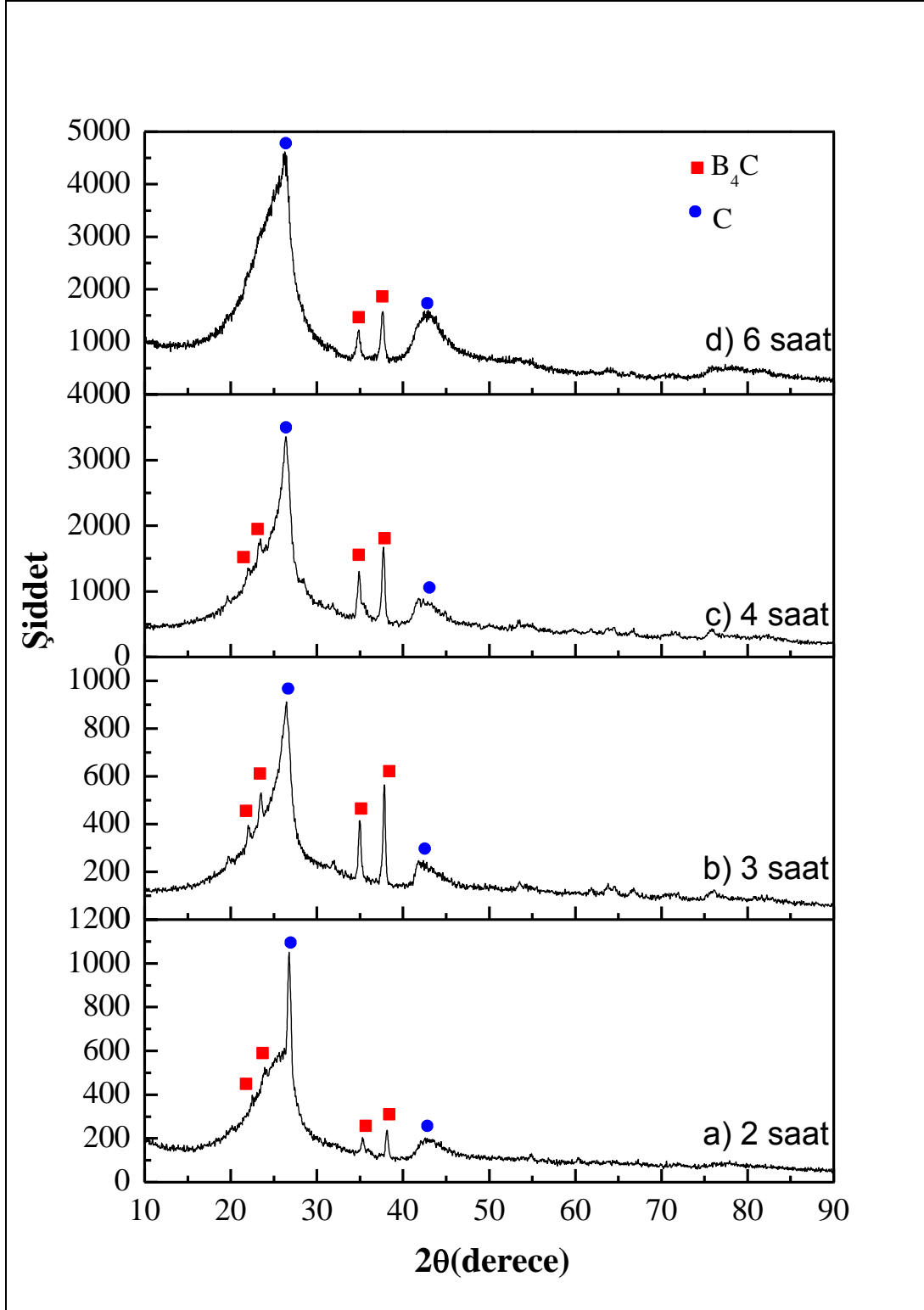
Şekil 6.55 Grafit pota içerisinde 1500°C'de 3 saat ısıl işlem sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin EDS sonucu



Şekil 6.56 Grafit pota içerisinde 1500°C'de 4 saat ısıl işlem sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin EDS sonucu

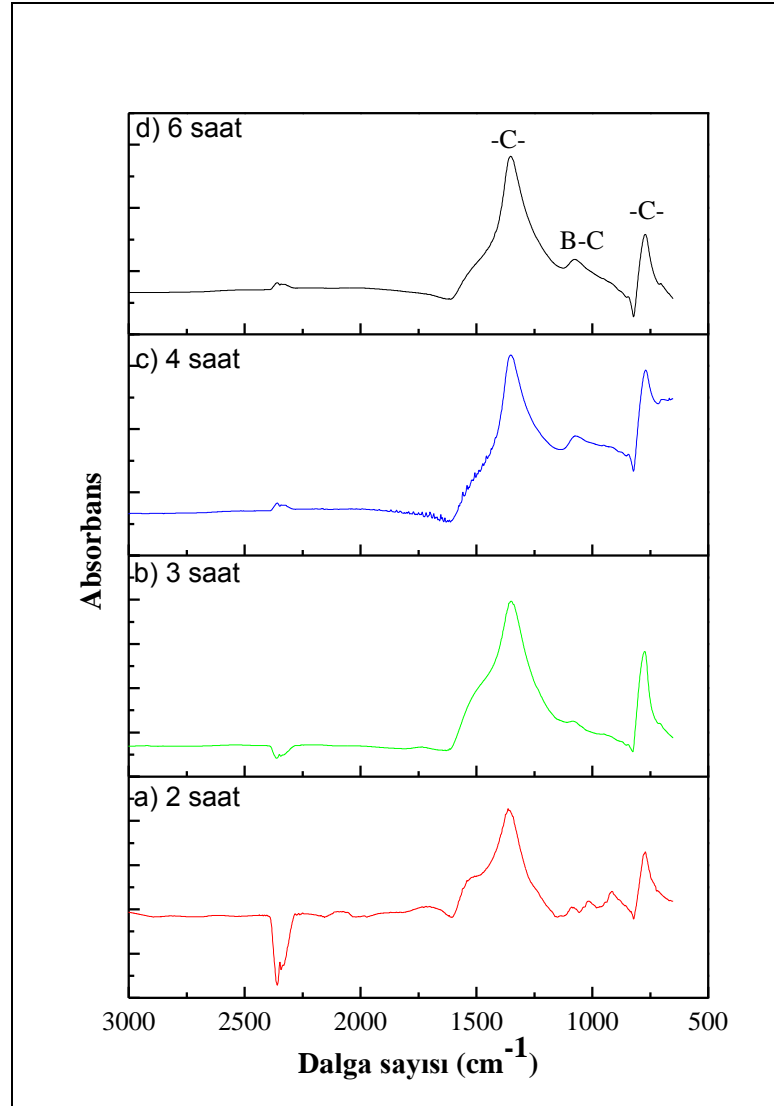


Şekil 6.57 Grafit pota içerisinde 1500°C'de 6 saat ısıl işlem sonrası BIP/C-PAN nanofiberlerin EDS sonucu



Şekil 6.58 1500°C'de PAN nanofiberlerin (a) 2 saat, (b) 3 saat ve U-PAN nanofiberlerin (c) 4 saat ve (d) 6 saat ısı işleme sonrası  $B_4C/C$  nanofiberlerin XRD pikleri

Yapılan EDS analizleri sonucu (Şekil 6.55-84) C'nun ağırlıkça yüzde oranının B'dan daha fazla olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç XRD analizleri ile de uyumludur.



Şekil 6.59 1500°C'de PAN nanofiberlerin (a) 2 saat, (b) 3 saat ve U-PAN nanofiberlerin (c) 4 saat ve (d) 6 saat ısı işlemi sonrası B<sub>4</sub>C/C nanofiberlerin FTIR spekturumu

Farklı sürelerde uygulanan ısı işlem sonucu fiberlerdeki faz yapısını belirlemek amacı ile yapılan XRD analizi sonucu Şekil 6.58'deki difraksiyon pikleri elde edilmiştir. Elde piklerin 35-0798 PDF kart numaralı B<sub>4</sub>C ve 26-1076 PDF kart numaralı C ile çakışma gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca ısı işlem sıcaklığı arttıkça



yapıdaki kristalizasyon arttığı için B<sub>4</sub>C'ün difraksiyon piklerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir (Jung, Lee ve Kim, 2004) (Hadian ve Bigdeloo, 2006). Ancak aynı zamanda C'nun kristalizasyonu da artmakta ve onun pik şiddetinde de artış görülmektedir.

Elde edilen bu sonuç FTIR analizinden de anlaşılmaktadır (Şekil 6.59). FTIR analizinde 2 ve 3 saatlik ısıtma işlemi sonucu elde edilen piklerde sadece 1080 cm<sup>-1</sup> deki absorban bandı B-C bağının varlığını (Bellamy, Gerrard, Lappert ve Williams, 1958), 1360 ve 760 cm<sup>-1</sup> deki absorban bandı -C bağının varlığını göstermektedir.

### 6.1.5.3 Sonuç

U-PAN nanofiberler nanokalıp olarak kullanılıp, B<sub>4</sub>C/C nanofiberler 1500°C'de başarıyla üretilmiştir.

PAN çözeltisi hazırlanırken 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldığında düzgün fiber üretiminin gerçekleştirilemediği boncuklu PAN nanofiberlerin, ultrasonik banyo yardımı ile şeffaf çözelti hazırlanabildiği ve bu çözeltiden boncuksuz homojen U-PAN nanofiberler üretilbildiği görülmüştür.

1500°C'de argon atmosferinde 2, 3, 4 ve 6 saat süreyle yapılan ısıtma işlemi sonucunda B<sub>4</sub>C ve C'un kristalizasyonunun arttığı gözlemlenmiştir.

Nanokalıp olarak kullanılan PAN nanofiberlerin üretim sırasında uygulanan parametre değerleri araştırmadaki diğer parametreler ile karşılaştırıldığında çözelti akış hızının ve iğne ucu altlık arası mesafenin en büyük olduğu gözlemlenmiştir. Ancak uygulanan gerilim değişikliği göstermektedir.

## 6.2 Alumina Borat Nanofiber Üretimi

Çalışmanın bu bölümünde alüminyum ve bor kaynağı olarak alüminyum katkılı borik asit, alüminyum borat ve borik asit başlangıç malzemeleri ve taşıyıcı polimer

olarak PVA ve PVP kullanılmıştır. Alumina borat nanofiber üretimi elektro-eğirme ile gerçekleştirilmiş olup üretim parametrelerinin fiber morfolojisine etkileri araştırılmıştır.

### 6.2.1 Aluminyum Katkılı Borik Asit Başlangıç Malzemesinden Nanofiber Üretimi

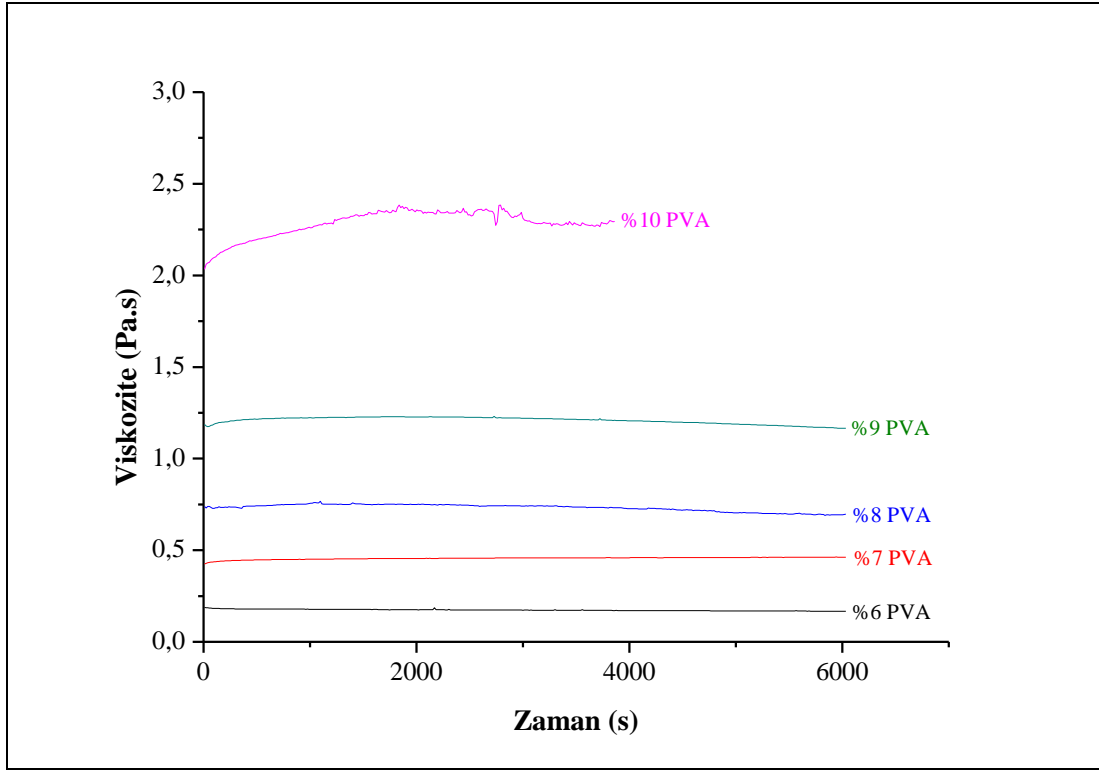
#### 6.2.1.1 Çözelti Özellikleri

Aluminyum katkıli borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözeltilerin özellikleri Tablo 6.3’de verilmiştir. Çözeltilerin bulanıklık değerleri diğer kullanılan başlangıç malzemelerine göre büyüktür. Ancak bulanıklık değerlerinin referans aralığının 0-1000 NTU olduğu göz önüne alınırsa, bu değer kimyasalın iyi bir şekilde çözündüğünü göstermektedir. pH değerlerinden ise çözeltilerin asidik karaktere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Aluminyum katkıli borik asit ve %6, %7, %8, %9 ve %10’luk PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerin viskozite değerleri incelendiğinde PVA konsantrasyonu arttıkça viskozitede de düzenli bir artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.60). %10’luk PVA kullanılarak üretilen çözeltinin viskozite-zaman eğrisi diğer eğrilerden farklılık göstermektedir. Analiz sırasında bu çözeltinin yoğunluğu cihaz için fazla gelmiş 6000s’ye süresi dolmadan 4000s civarlarında cihaz ısınarak kendiliğinden durmuştur.

Tablo 6.3 Aluminyum katkıli borik asit / PVA çözeltisinin özellikleri

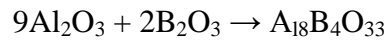
PVA Konsantrasyon(%)	Bulanıklık (NTU)	pH	Viskozite (Pa.s)
6	64	2,01	0,17
7	67	2,00	0,46
8	78	2,33	0,74
9	90	2,24	1,21
10	92	2,48	2,28



Şekil 6.60 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin viskozitelerinin zamanla değişimi

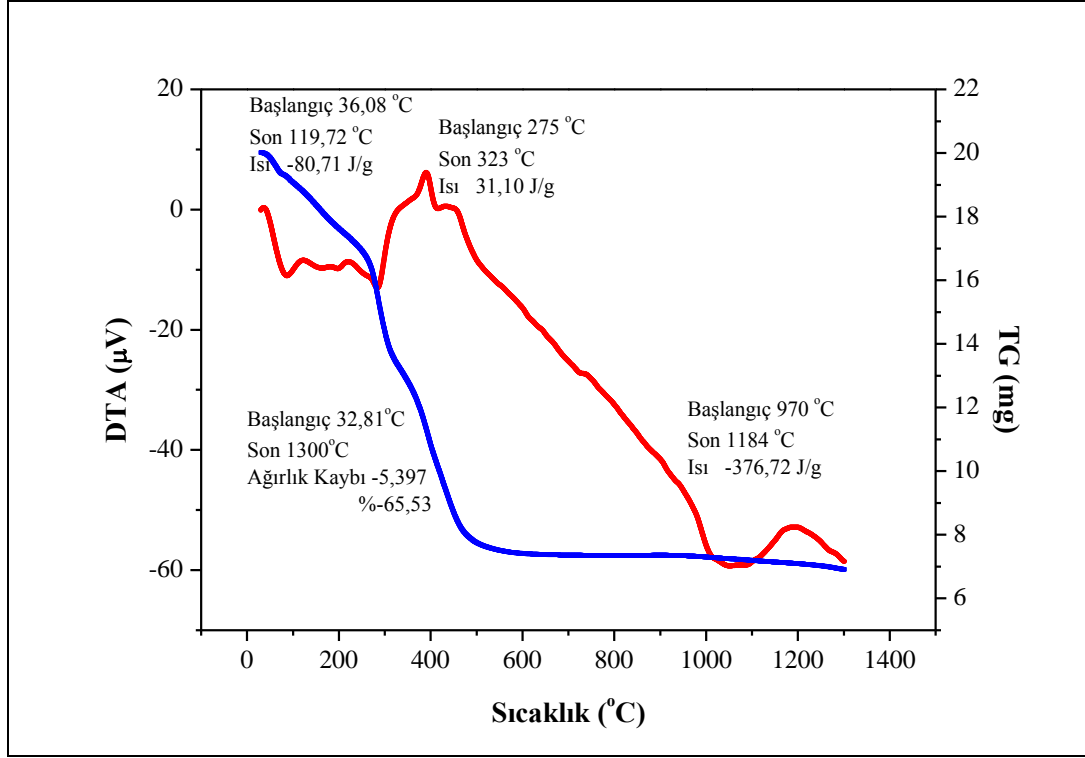
### 6.2.1.2 Malzeme Özellikleri

**6.2.1.2.1 Isıl İşlem Öncesi.** Isıl işlem sırasında meydana gelen kütle kaybını ve endotermik-ekzotermik reaksiyonları belirlemek için tüm konsantrasyonlarda üretilen çözeltinin bir kısmı kurutularak elde edilen toza DTA-TG analizi yapılmıştır. DTA-TG analizi sonucunda, hepsinde ortak olarak, yaklaşık 35-100°C, 200-300°C, 300-600°C ve 900-1200°C arası sıcaklıklarda endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar meydana geldiği görülmektedir. 35-100°C sıcaklık aralığındaki endotermik pikler malzemenin yapısındaki suyun ve uçucu organik bileşenlerin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. 200-300°C sıcaklık aralığındaki ekzotermik pik ise PVA'nın ana zincirlerinin parçalandığını göstermektedir (Tanrıverdi, Maviş, Gündüz, Çolak, 2007). 600°C'ye kadar olan reaksiyonlar ise PVA'nın parçalanmaya devam ettiğini göstermektedir (Şekil 61-65). 900-1200°C sıcaklık aralığındaki endotermik pik ise



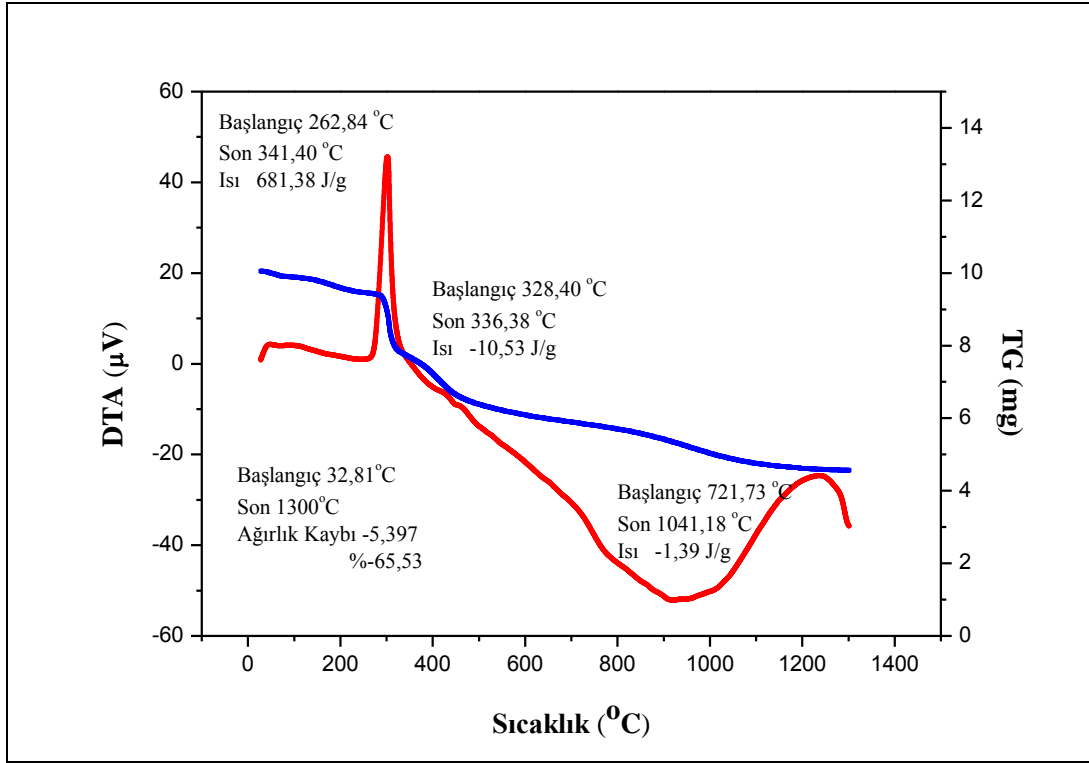
(Reak. 6.9)

reaksiyonuna göre alumina boratın oluşum yani kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir (Mota, Martinez, Velasco, ve Criado, 2004). TG analizinde de tüm ısıl işlem süresince yapıda ortalama %65'lik kütle kaybı meydana geldiği 600°C sıcaklıktan sonra ise yapıda meydana gelen kütle kaybının durduğu tespit edilmiştir.

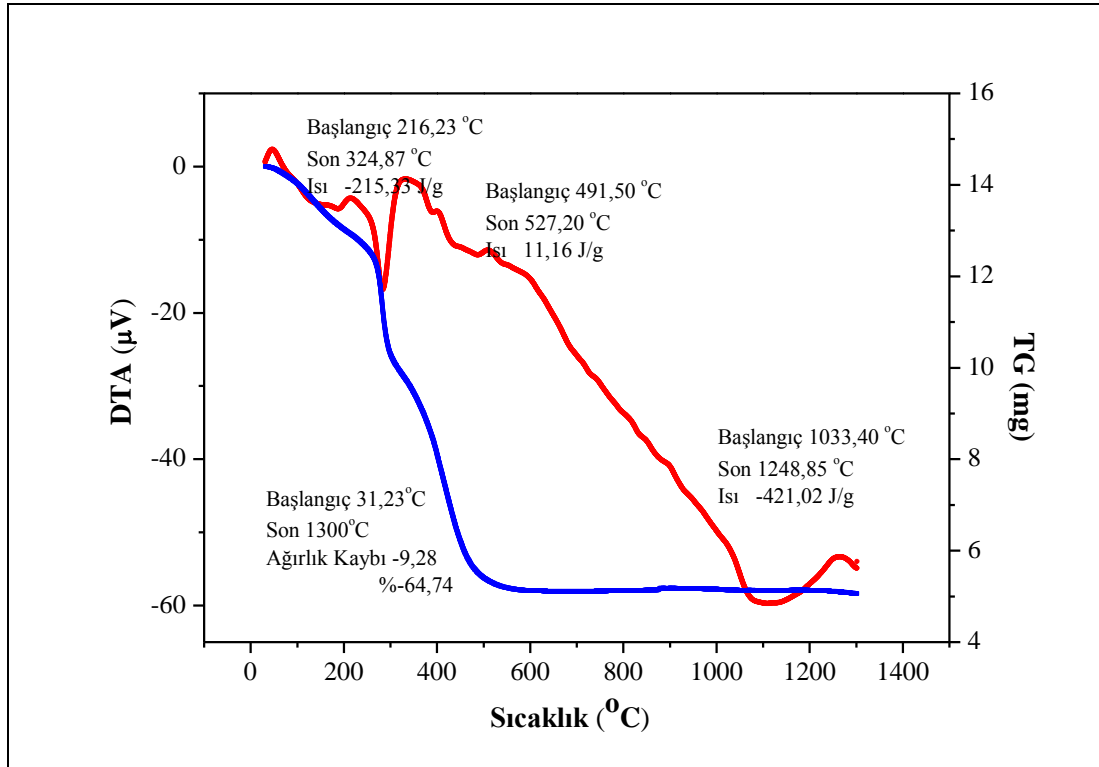


Şekil 6.61 %6 PVA ile hazırlanan numunenin DTA -TG eğrileri

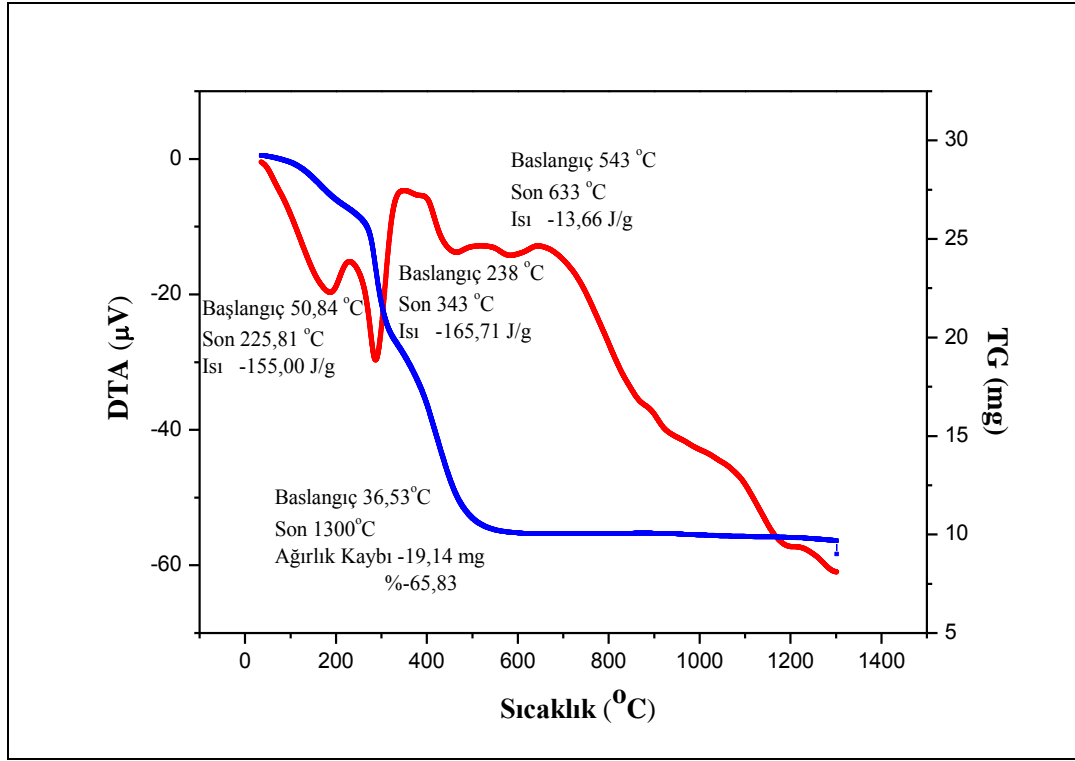
Tüm konsantrasyonlara ait DTA analizi bir grafikte incelenirse (Şekil 6.66) tüm grafiklerde 900-1200°C arası sıcaklıklarda bir ekzotermik bir reaksiyon meydana geldiği görülmektedir. Bu reaksiyon o sıcaklıkta kristal dönüşümün olduğunu ifade eder (Tang ve ark., 2006), (Wang ve ark., 2008) . Artan polimer konsantrasyonu ile birlikte bu reaksiyon sıcaklığının da arttığı yani grafiğin sağa doğru kaydığı yani kristalizasyon sıcaklığının arttığı belirlenmiştir.



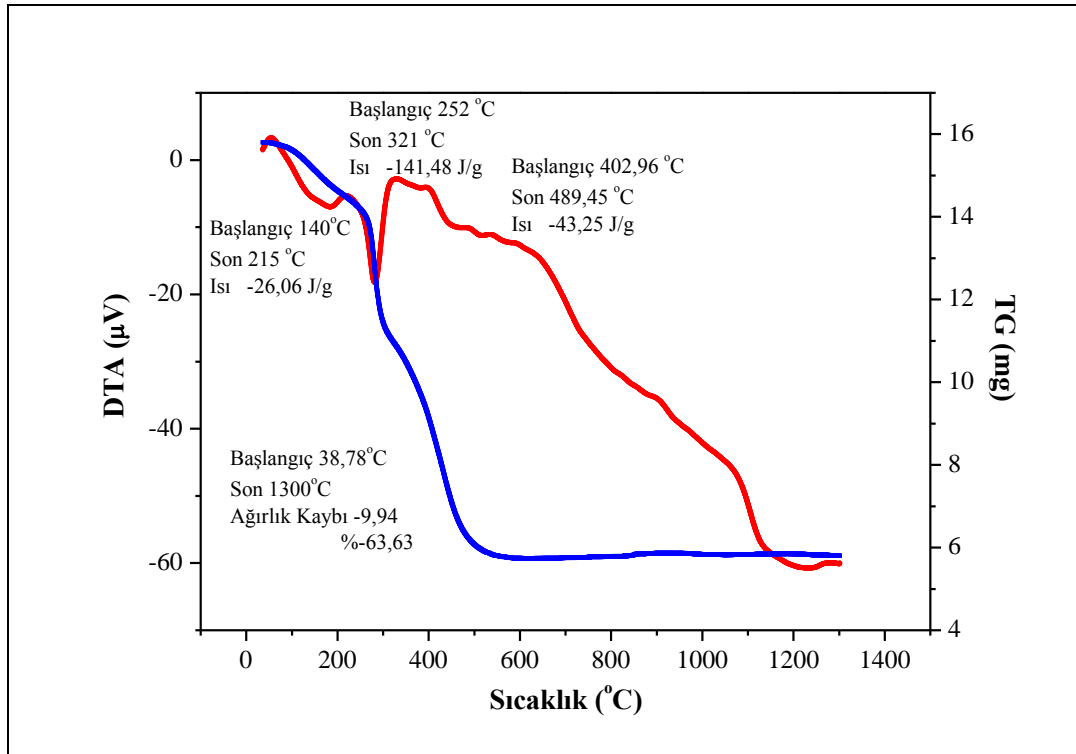
Şekil 6.62 %7 PVA ile hazırlanan numunenin DTA -TG eğrileri



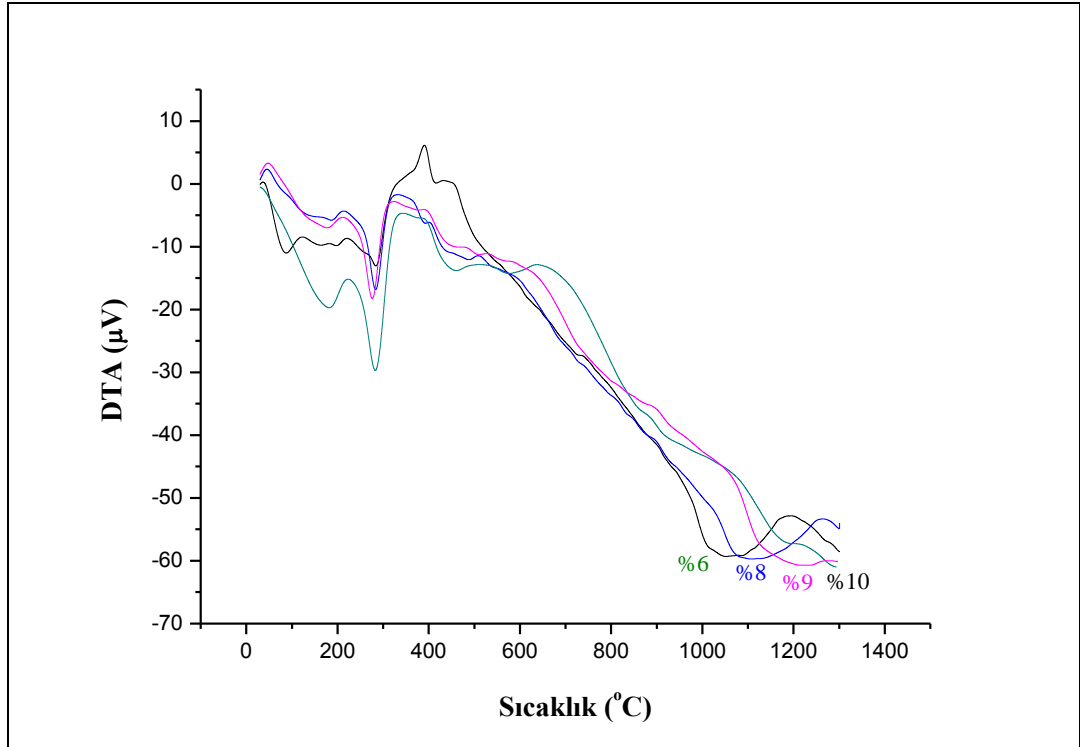
Şekil 6.63 %8 PVA ile hazırlanan numunenin DTA -TG eğrileri



Şekil 6.64 %9 PVA ile hazırlanan numunenin DTA -TG eğrileri



Şekil 6.65 %10 PVA ile hazırlanan numunenin DTA -TG eğrileri

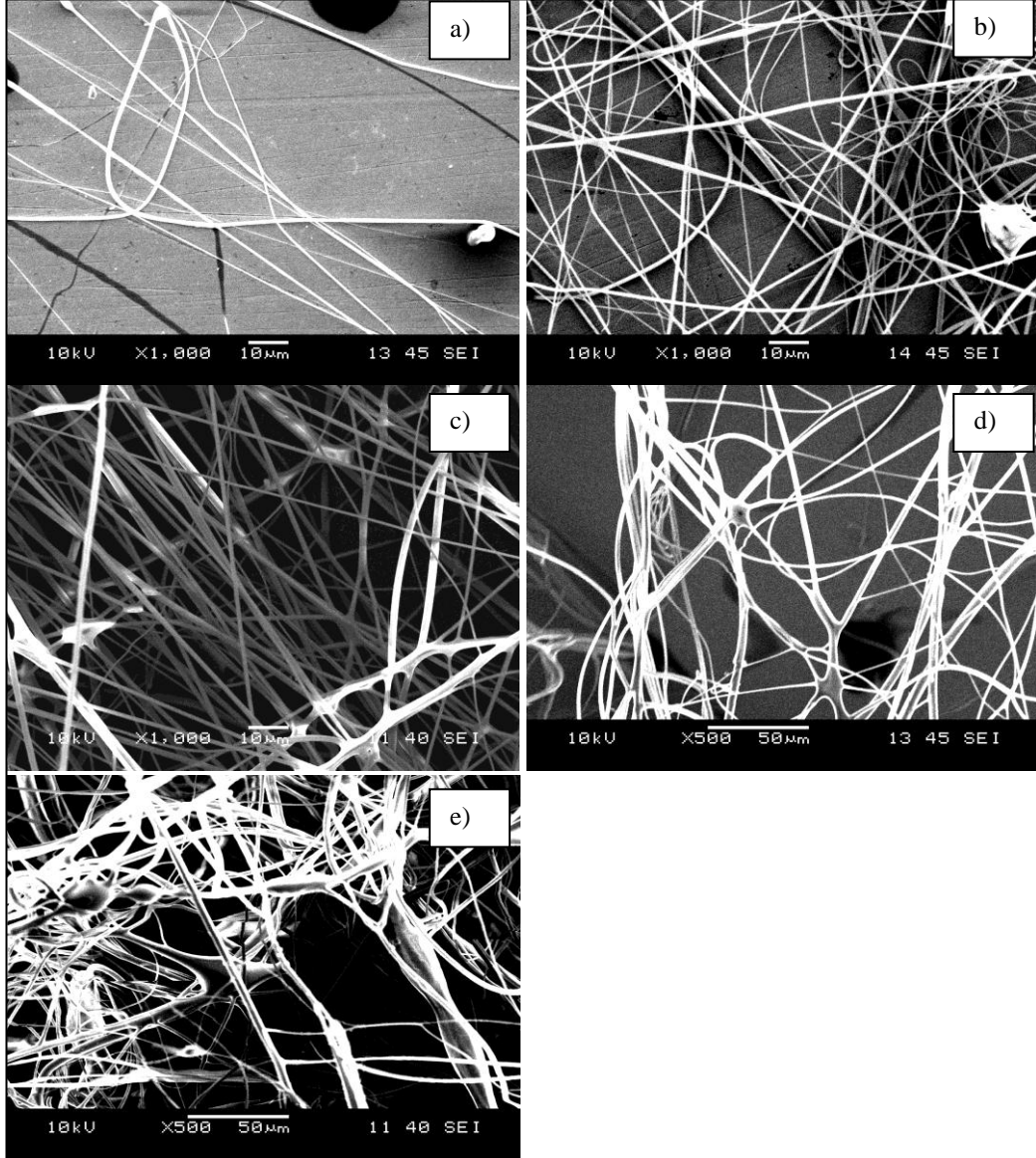


Şekil 6.66 %6-10 arası konsantrasyonlar da hazırlanan numunelerin DTA eğrisi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile 15 dakikalık sürede üretilen fiberlerin ısı işleme öncesi yapısal özelliklerini ve çaplarını belirlemek üzere SEM görüntüleri incelendiğinde %6'lık PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin dağılımının diğerlerine oranla daha seyrek olduğu görülmektedir (Şekil 6.67).

Tablo 6.4 Farklı PVA konsantrasyonlarındaki çözeltilerden üretilen Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiberlerin ortalama çapları

Konsantrasyon (%)	Fiber Çapı (nm)		
	Maks.	Min.	Ort.
6	510	232	300
7	904	283	607
8	1170	556	804
9	1580	465	890
10	2020	320	1050



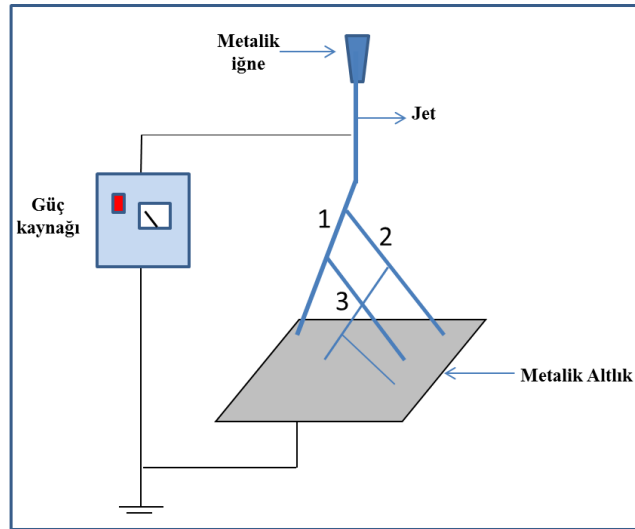
Şekil 6.67 Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve farklı konsantrasyonlarda PVA içeren çözeltilerden üretilen fiberlerin SEM görüntüsü (a) %6, (b) %7, (c) %8, (d) %9 ve (e) %10 PVA

Tüm konsantrasyonlarda yapılan üretimlerde fiber çaplarında bir homojensizlik olduğu belirlenmiştir (Tablo 6.4). Bu durum konsantrasyon arttıkça daha belirgin hale gelmektedir. Özellikle %10'luk çözeltiden yapılan üretimde 2020 nm çapında fiberlere rastlanırken 320 nm çaplı fiberler de bulunmaktadır. Ayrıca %10'luk PVA çözeltisinden fiber üretimi sırasında çözeltinin çok yoğun olması nedeni ile iğne ucu tıkanarak fiber üretimi kesintiye uğramıştır. Tablo 6.4'de görüldüğü üzere ortalama fiber çapları çözelti içindeki PVA konsantrasyonu ile orantılı olarak artmaktadır. (4.9) eşitliği incelendiğinde fiber çapının çözeltinin yüzey geriliminin küp kökü ile



orantılı olduğu görülmektedir. Yüzey gerilimi ise çözelti konsantrasyonuna bağlıdır. Konsantrasyon arttıkça çözelti içerisindeki tanecikler yüzeyde bulunan tanecikleri daha çok çektiği için yüzey gerilimi artmaktadır. Bu da konsantrasyon arttıkça fiber çapının da artacağı anlamına gelmektedir.

*6.2.1.2.2 Isıl İşlem Sonrası.* Atmosferik koşullarda 800-1200°C'de 2 saatlik ısıtma işlemler sonrası oluşan fiber yapılarını incelemek için yapılan SEM analizleri tüm konsantrasyonlarda ve tüm sıcaklıklarda fiber yapının korunduğunu (Şekil 6.68-70) sadece 1200°C'de %6'lık PVA çözeltisinden üretilen fiberlerin yapısının korunmadığını göstermektedir (Şekil 6.71.a).

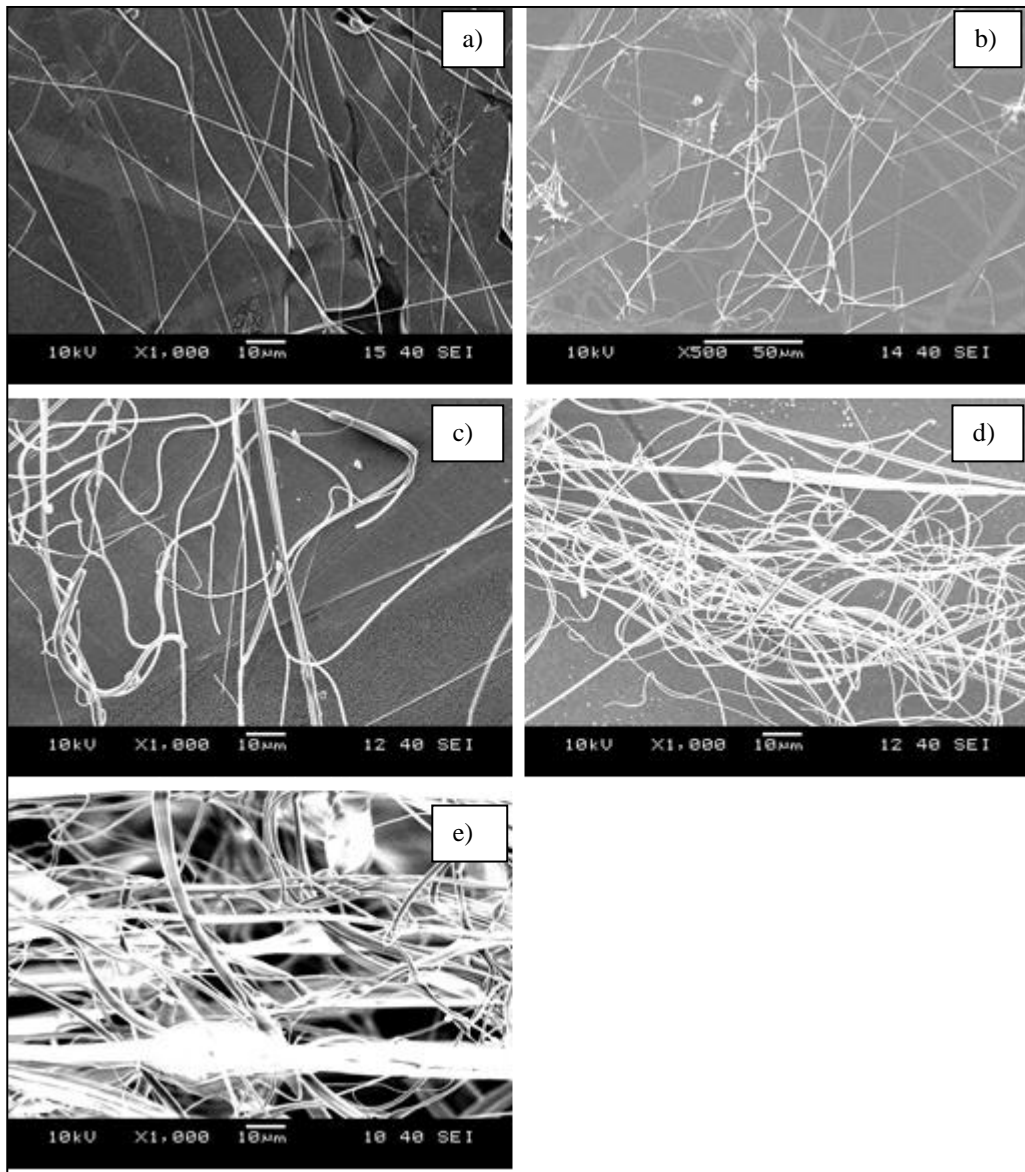


Şekil 6.68 Elektro-eğirme sırasında dallanma nedeni ile fiber çaplarındaki değişimin şematik gösterimi

Farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda üretim sonucu elde edilen fiberlerin ortalama çapları Tablo 6.5'de görülmektedir. 800°C'de ısıtma işlem sonrası, %6'lık PVA çözeltisinden ortalama fiber çapı 380 nm olan fiberler elde edilirken %10'luk PVA çözeltisinden elde edilen fiberlerin ortalama çapı 990 nm'dir. Yani düşük konsantrasyona sahip çözeltiden üretilen fiberlerin ortalama çapları küçük iken konsantrasyon arttıkça fiber çapı da büyümektedir. Bunun nedeni konsantrasyon artışı ile birim hacim başına düşen malzeme miktarının artmasıdır (Mit-uppatham, Nithitanakul, ve Supaphol, 2004).

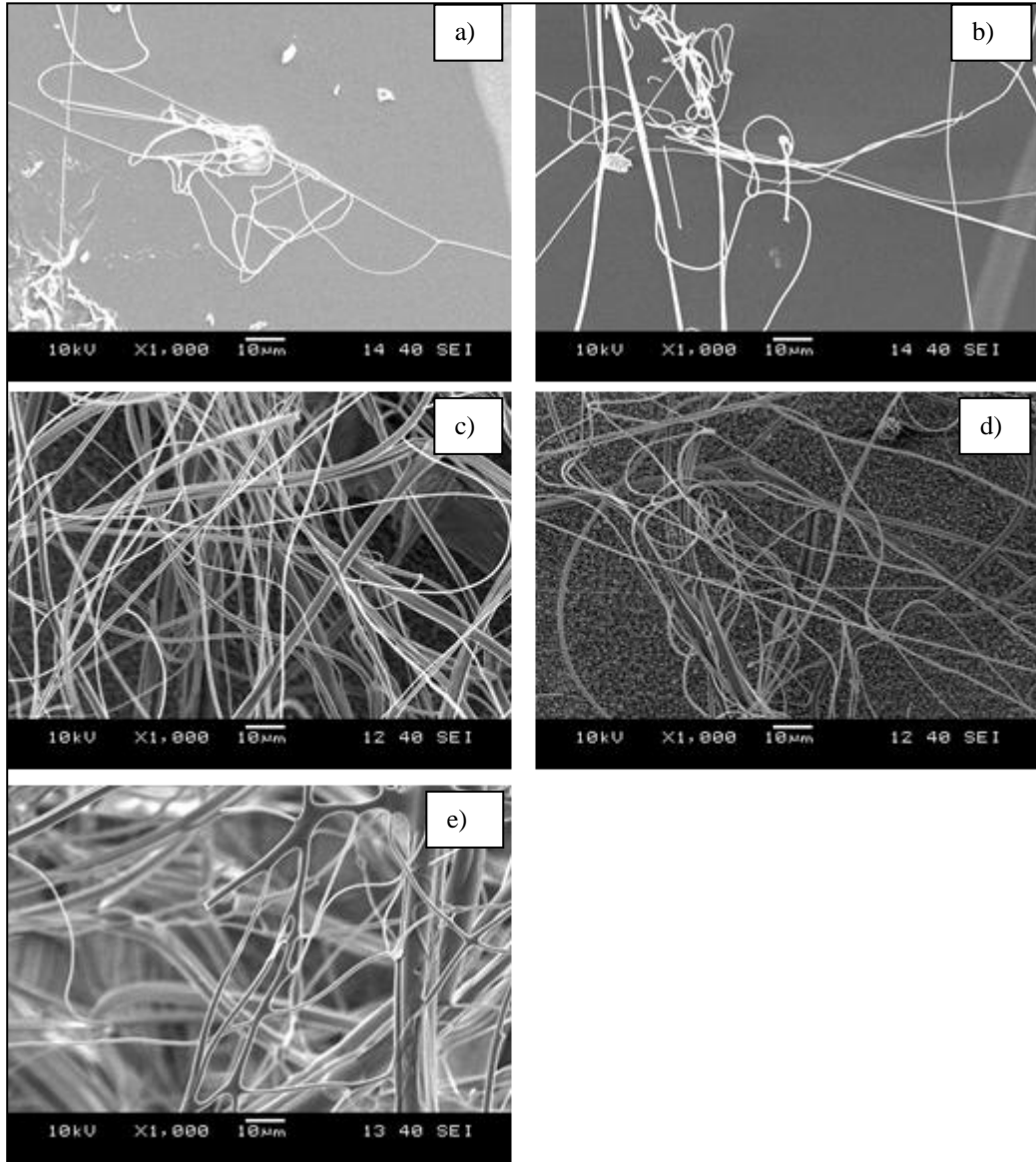
Tablo 6.5 PVA çözeltilerinden üretilen Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiberlerin ortalama çaplarının PVA konsantrasyonu ve ısıl işlem sıcaklığı ile değişimi

Konsantrasyon (%)	6%	7%	8%	9%	10%
Sıcaklık (°C)	Ortalama Fiber Çapı (nm)				
800	368	618	614	546	692
1000	380	577	990	592	1072
1200	-	538	912	550	989

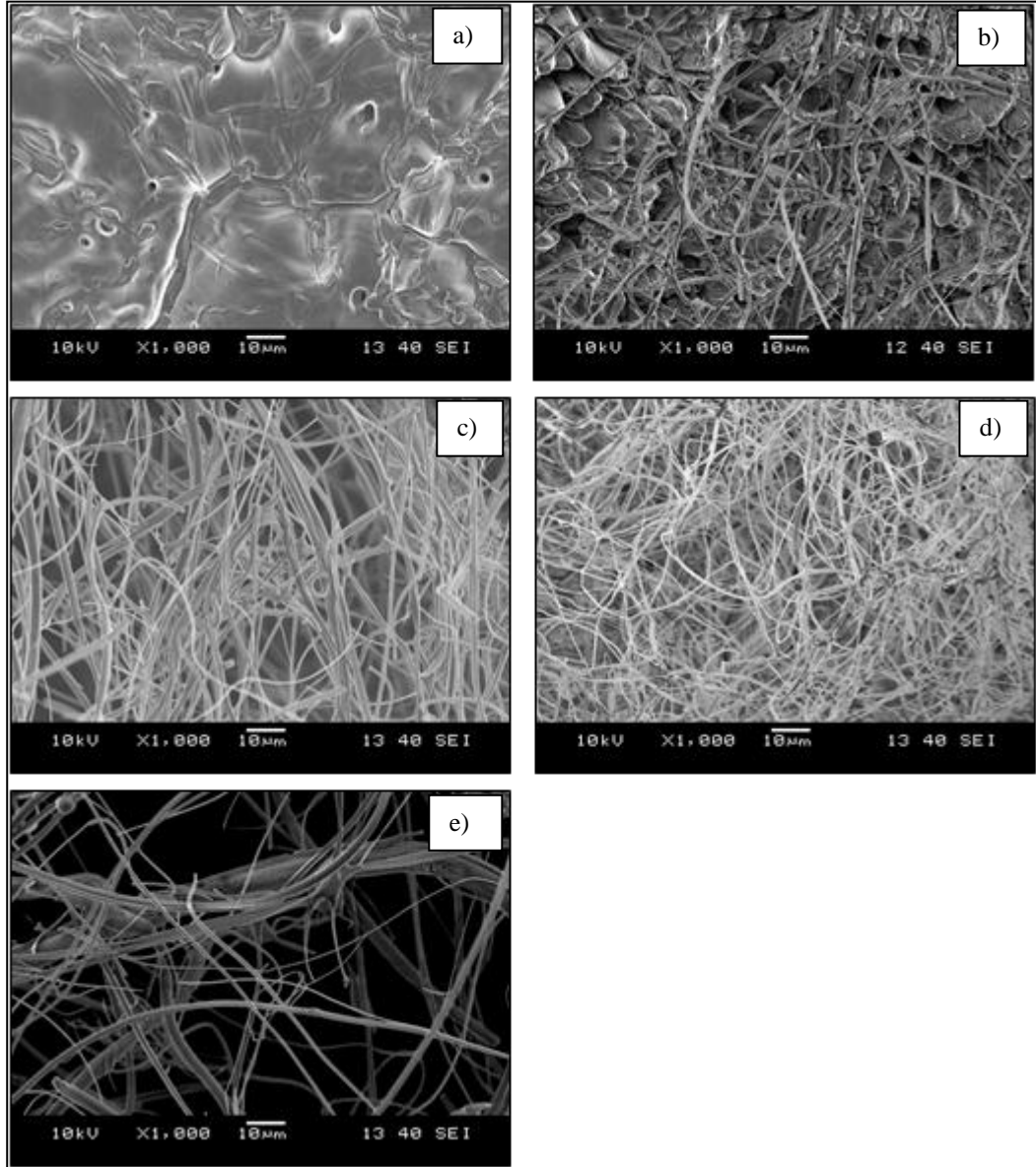


Şekil 6.69 Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve farklı konsantrasyonlarda PVA içeren çözeltilerden üretilen fiberlerin 800°C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü (a) %6 (b) %7 (c) %8 (d) %9 ve (e) %10 PVA

Isıl işlem sonucu ise fiberlerin ortalama çapları yapısındaki uçucu bileşenlerin ve polimerin uzaklaşması nedeni ile azalmıştır. Tablo 6.5'in incelenmesinden fiberlerin çap dağılımının homojen olmadığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, üretim esnasında ilk oluşan fiberlerden başka fiberlerin çekilmesidir Şekil 6.68'de görülen 1 numaralı fiber ilk oluşan fiber iken ondan çekilen 2 numaralı fiber daha ince ondan da çekilen 3 numaralı fiber daha da incedir. Bu şekilde fiber çapı giderek incelmekte ve çap dağılımında değişime neden olmaktadır.



Şekil 6.70 Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve farklı konsantrasyonlarda PVA içeren çözeltilerden üretilen fiberlerin 1000°C ısıtım sonrası SEM görüntüsü (a) %6 (b) %7 (c)%8 (d) %9 ve (e) %10 PVA

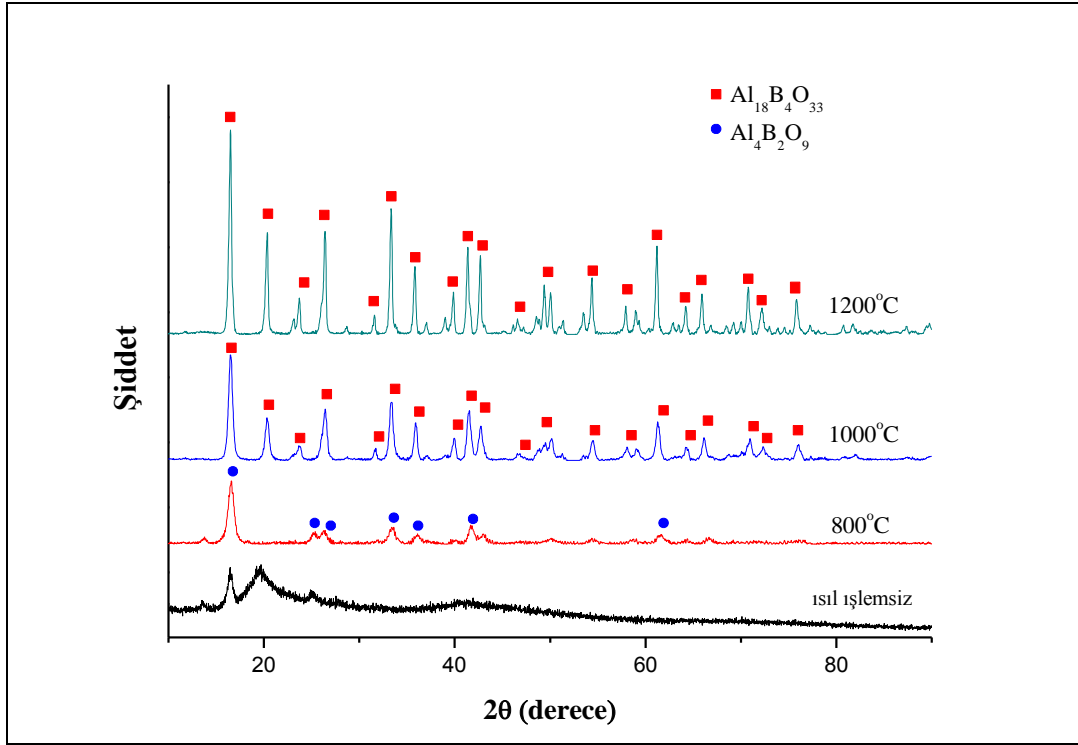


Şekil 6.71 Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve farklı konsantrasyonlarda PVA içeren çözeltilerden üretilen fiberlerin 1200°C ısıtma işlemi sonrası SEM görüntüsü (a) %6 (b) %7 (c) %8 (d) %9 ve (e) %10 PVA

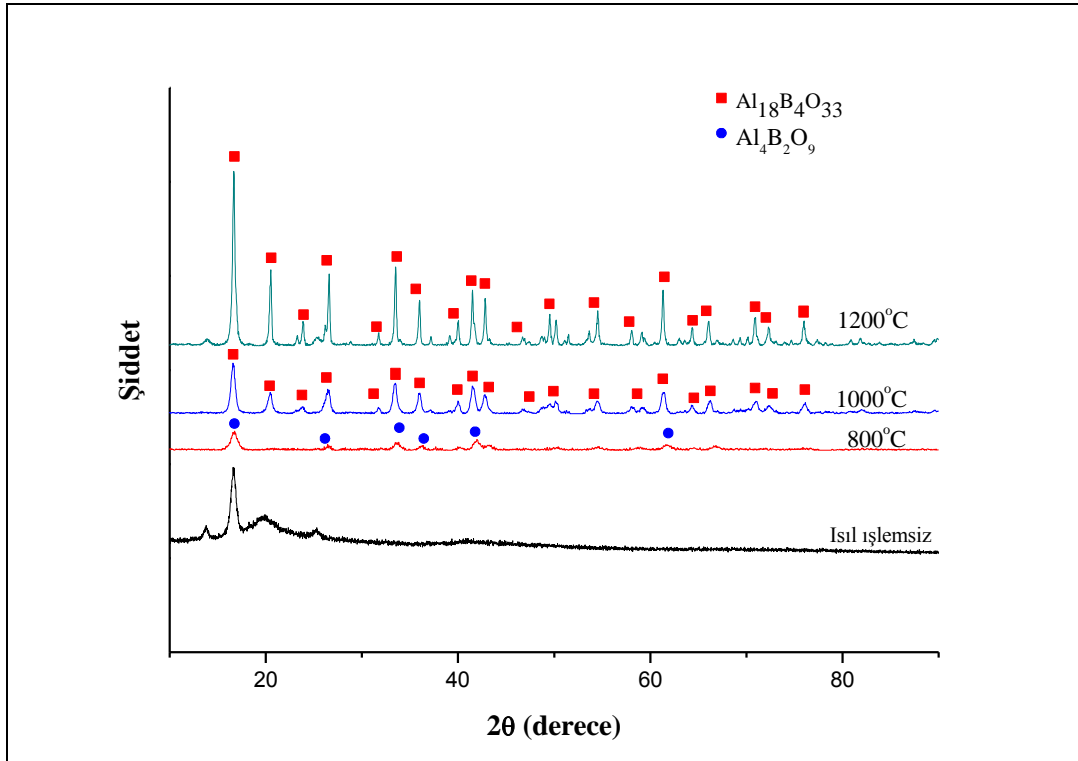
PVA ve Al katkı borik asitten oluşan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden üretilen kompozit nanofiberlerin ısıtma işlemi sonrası alumina boratın düşük ve yüksek sıcaklık kararlılık fazlarının oluştuğu XRD ve FTIR analizi ile belirlenmiştir (Şekil 6.72-76). Tüm çözelti konsantrasyonları için XRD difraksiyon pikleri incelendiğinde, ısıtma işlem öncesi numunelerde yaklaşık  $2\theta=20$  derecede bulunan PVA'nın karakteristik piki yerini korurken, diğer pikleri kaybolmuştur. Bu da PVA ile Al katkı borik asit arasında bir etkileşimin olduğunu göstermektedir (Cheng ve ark., 2004). Aynı etkileşim FTIR analizinden de görülmektedir. Alumina borat/PVA

kompozit fiberlerine ait  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarındaki geçirgenlik bandı H-OH bağlarının varlığını,  $1700\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  arasındaki geçirgenlik bandı ise C-O bağlarının varlığını göstermektedir.  $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise PVA'nın karakteristik pikleri olup tüm ısıl işlem sıcaklıklarında bu pik görülmemektedir. Fiberlere  $800^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem uygulandığında polimerin bozunma sıcaklığından yüksek olması nedeni ile PVA parçalandığından tüm XRD pikleri yok olmuştur (Wang ve ark., 2004). Bu şartlarda Al katkılı borik asitteki Al, B ve O'nin reaksiyona girmesi sonucu oluşan alumina boratın düşük sıcaklık kararlılık fazına ait pikler ortaya çıkmıştır. Bu pikler alumina boratın JCPDS 47-0319 kart numaralı ortorombik  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  fazını göstermektedir. Diğer taraftan, ısıl işlem sıcaklığı  $800^\circ\text{C}$ 'den  $1000^\circ\text{C}$ 'ye arttırıldığında alumina boratın yüksek sıcaklık kararlılık fazının oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.72-76). Nitekim elde edilen XRD pikleri alumina boratın JCPDS 32-0003 kart numaralı  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  pikleri ile bire bir çakışma göstermektedir. Isıl işlem sıcaklığı  $1000$  ve  $1200^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığında elde edilen FTIR spektrumları da birbiri ile tamamen benzerlik göstermektedir; XRD piklerinden de anlaşıldığı üzere artık bu sıcaklıklarda alumina borat oluşmuş ve elde edilen pikler alumina borat yapısındaki elementlerin birbirleri ile oluşturdukları bağların absorban bandını vermektedir.  $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  ile  $650\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorban bantları alumina boratın oluşumunu göstermektedir. Sıcaklık  $1200^\circ\text{C}$ 'ye arttırıldığında XRD pik şiddetlerinde görülen artış ile kristalizasyonun arttığı anlaşılmaktadır. Elde edilen pikler kristalizasyonun çok iyi bir şekilde gerçekleştirildiğini ve yapıda herhangi bir safsızlık olmadığını göstermektedir.

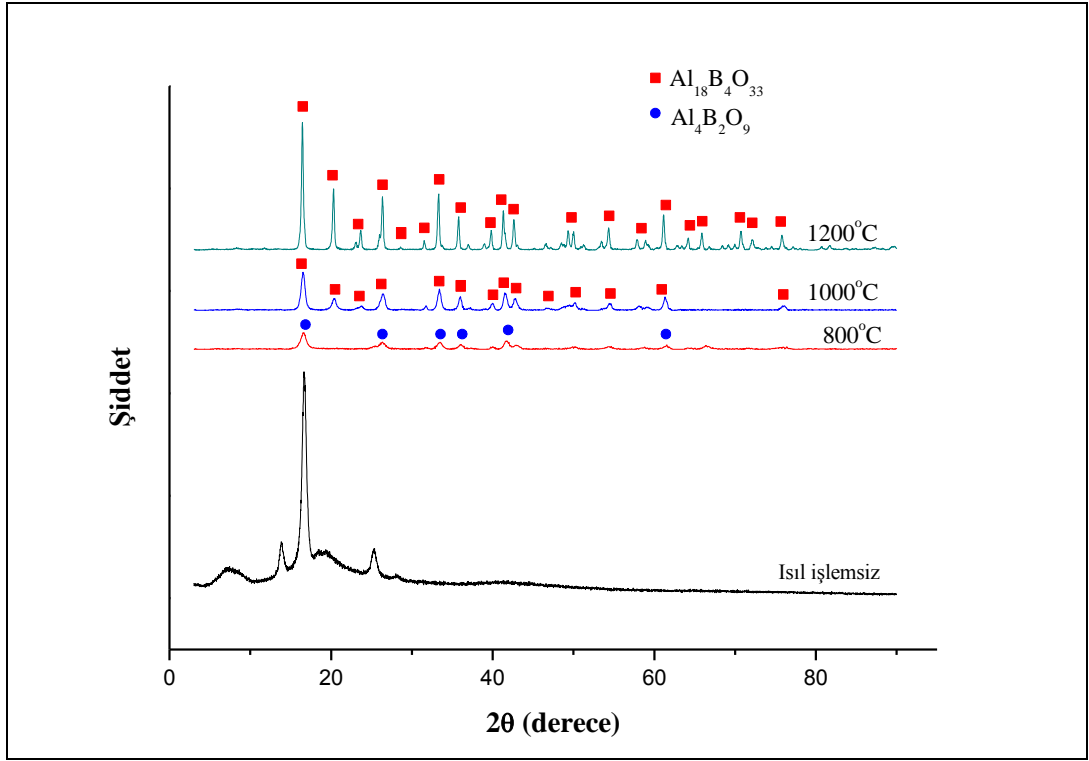
Tüm konsantrasyonlardaki (Şekil 77-81) FTIR analizleri grafiklerde  $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  arasında yukarı veya aşağıya doğru bir pik görülmektedir. Bu pik  $\text{CO}_2$  gazının karakteristik piki olup ölçüm sırasında kullanılan cihazın havadaki  $\text{CO}_2$ 'yi görmesinden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle hazırlanan malzemeye ait bir pik değildir.



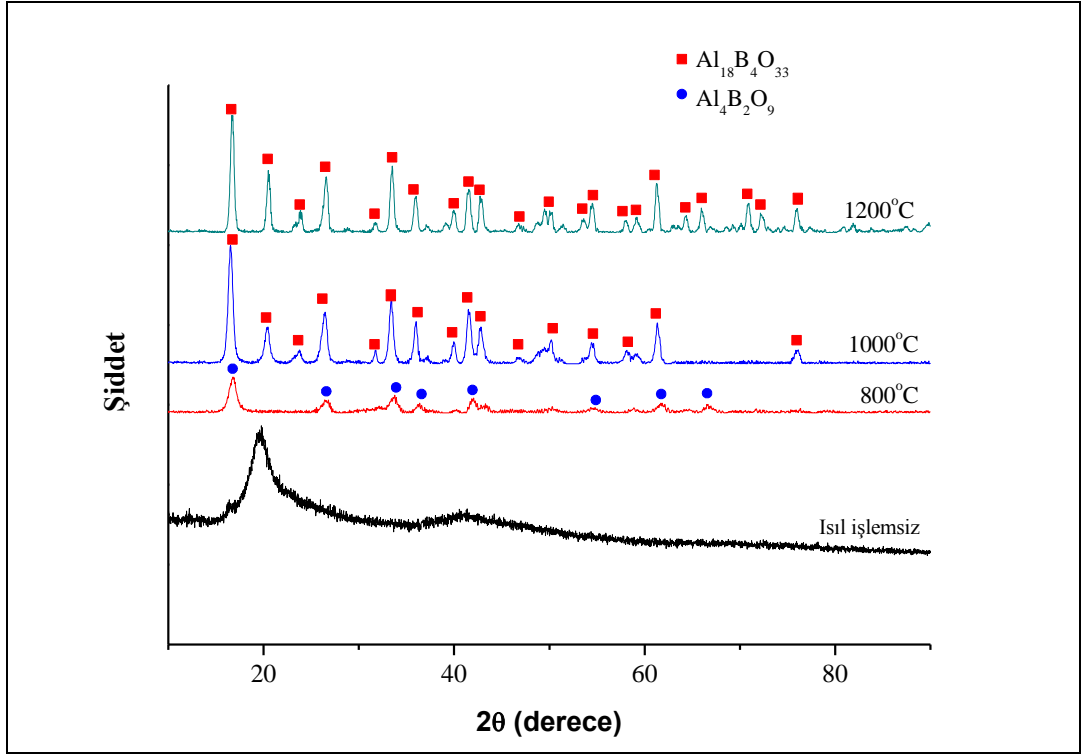
Şekil 6.72 %'lık PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıtılmamış ve sonrası XRD pikleri



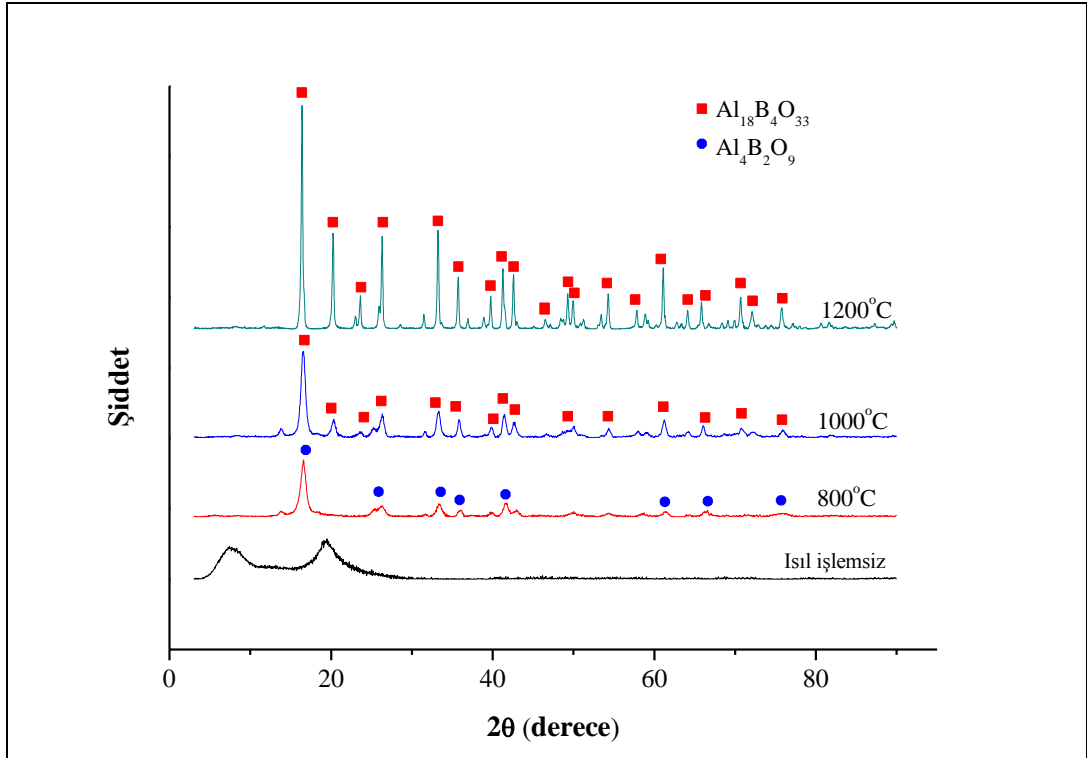
Şekil 6.73 %'lık PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıtılmamış ve sonrası XRD pikleri



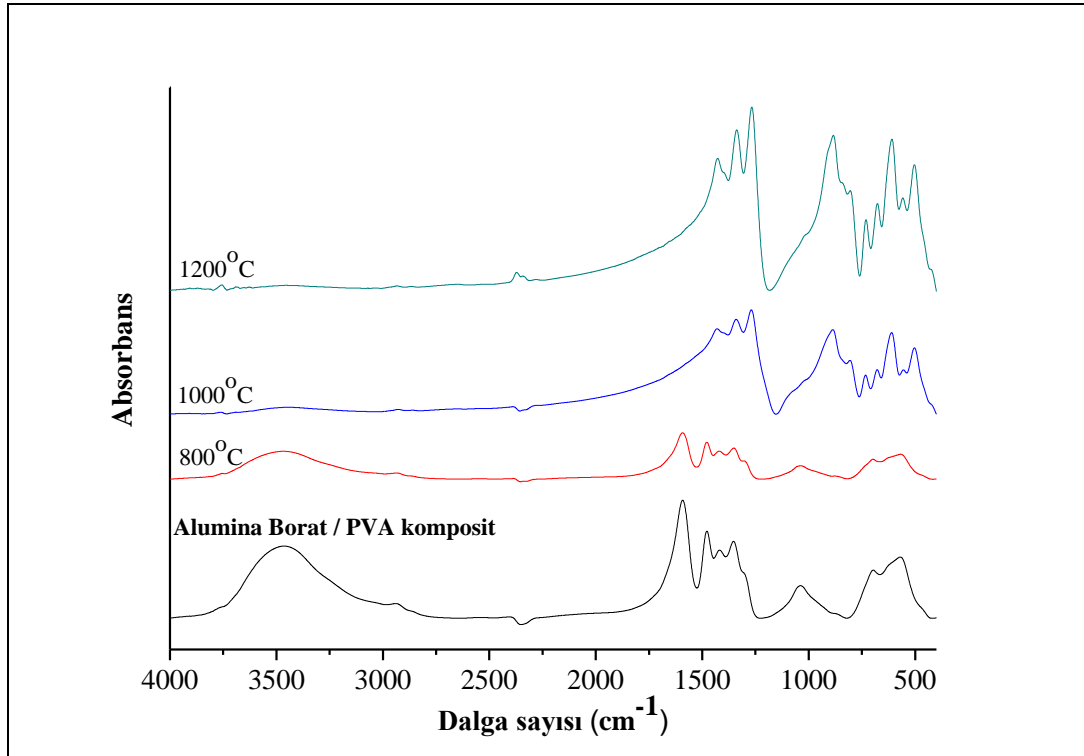
Şekil 6.74 %8'lik PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD pikleri



Şekil 6.75 %9'luk PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD pikleri

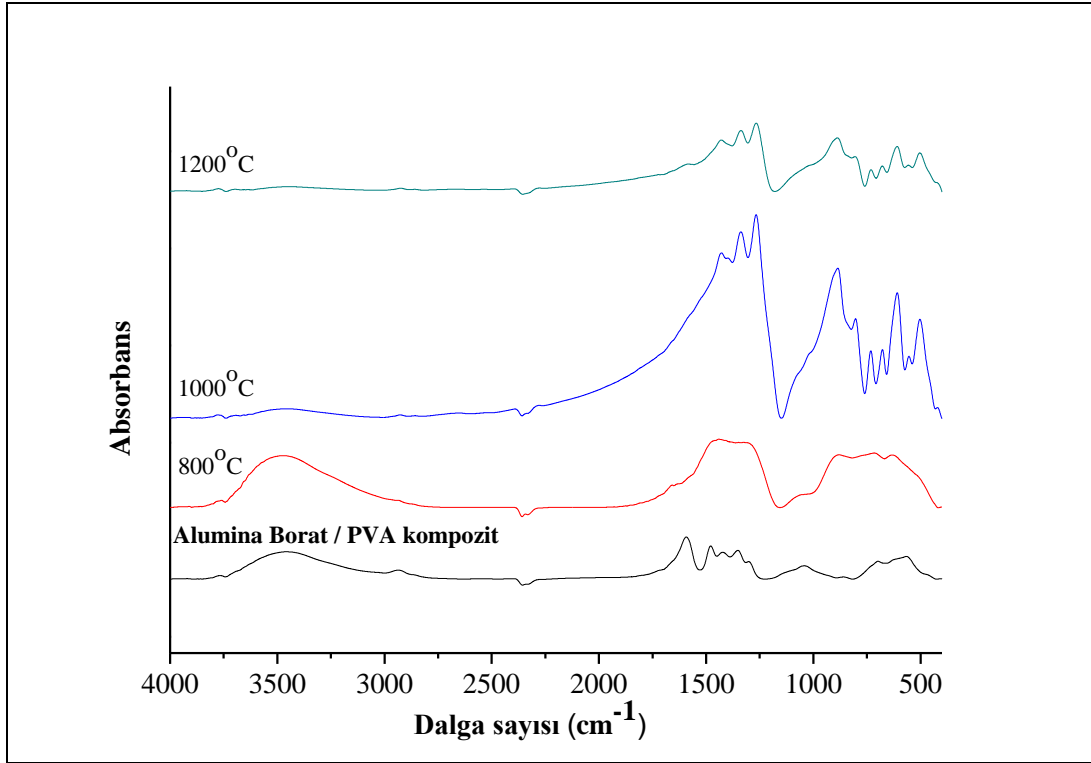


Şekil 6.76 %10'luk PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD pikleri

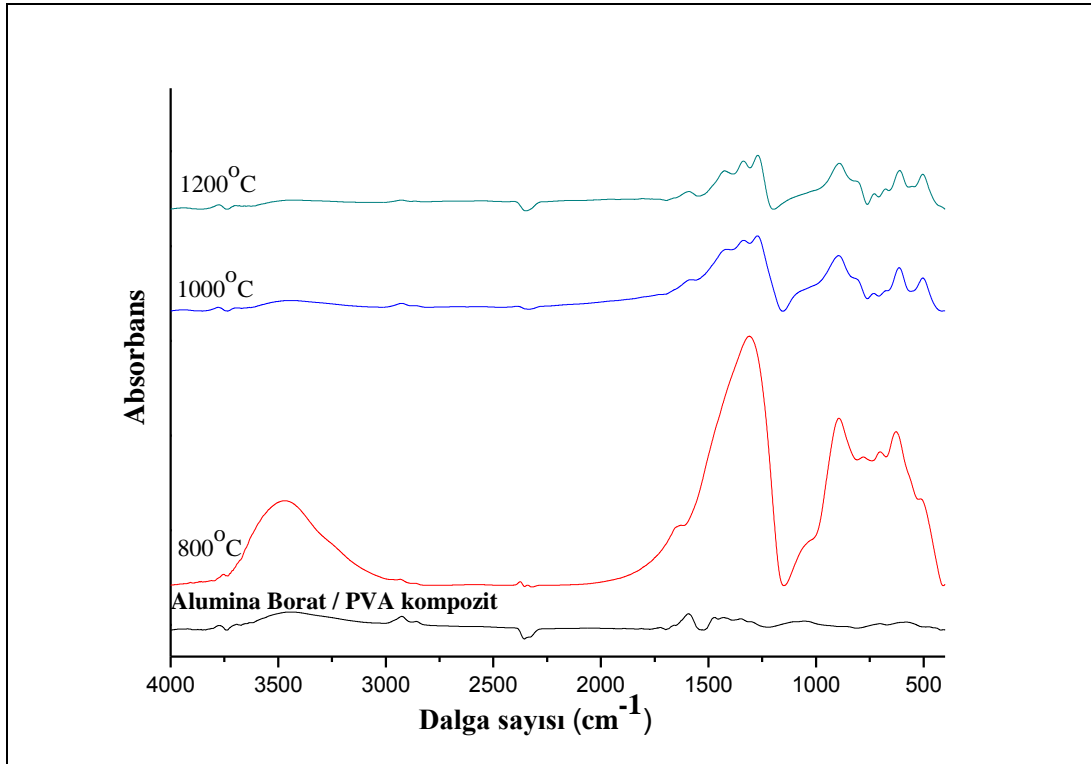


Şekil 6.77 %6'luk PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası FTIR spekturumu

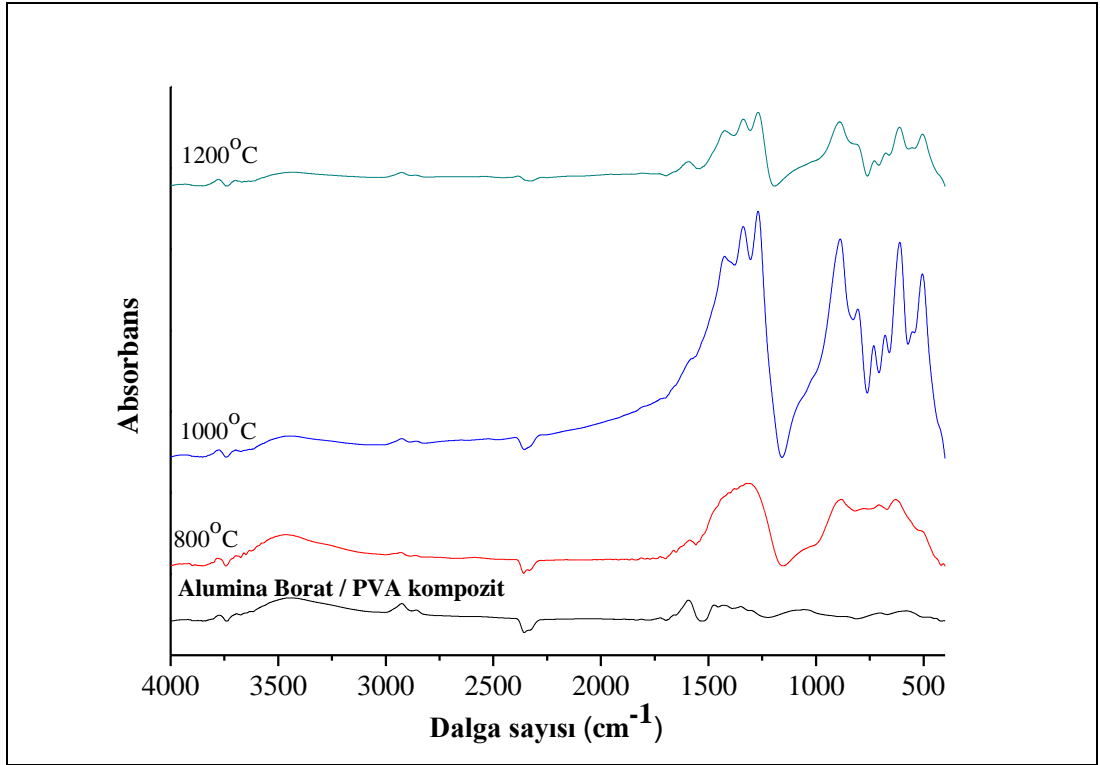




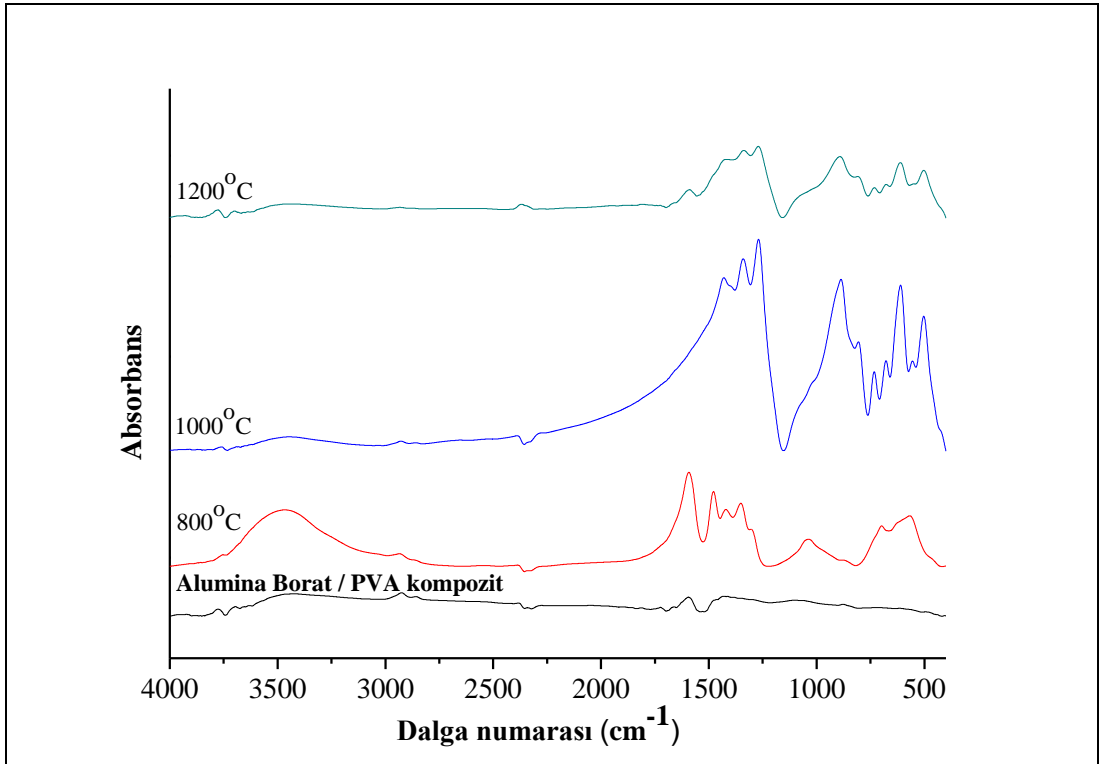
Şekil 6.78 %7'lik PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası FTIR spekturumu



Şekil 6.79 %8'lik PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası FTIR spekturumu



Şekil 6.80 %9'luk PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası FTIR spekturumu



Şekil 6.81 %10'luk PVA çözeltisi kullanılarak üretilen fiberlerin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem öncesi ve sonrası FTIR spekturumu

Dai ve arkadaşları da yaptıkları çalışmalarında %10'luk PVA ve alüminyum katkılı borik asit başlangıç malzemelerini kullanarak elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi yapmışlar ve benzer sonuçları elde etmişlerdir (Dai ve ark., 2002). %10'luk PVA kullanılarak yapılan çalışmada yüksek viskozite etkisi ile iğne ucu tıkanmakta ve üretimi durmaktadır. Ayrıca üretilen fiberlerin çapları yüksek konsantrasyon etkisi ile mikron seviyesinde olmaktadır. Ayrıca fiberler homojen bir çap dağılımına sahip değildir. Çok ince fiberler üretilirken çok kalın fiberlerde üretilmektedir.

### 6.2.1.3 Sonuç

Al katkılı borik asit ve PVA kullanılarak elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretmek üzere çözeltiler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Çözelti viskozitesi ve aynı sürede üretilen fiber miktarı gibi özellikler göz önüne alındığında optimum koşullarda boncuksuz ve homojen çap dağılımına sahip fiberler %8'lik PVA çözeltisi kullanılarak hazırlanan çözeltilerden elde edilmiştir.

Üretilen tüm fiberlerde homojen bir çap dağılımı elde edilmemesine karşılık konsantrasyon arttıkça fiber çapı artmakta ve mikron seviyesine ulaşmaktadır.

Yapılan DTA-TG analizi sonucunda fiberlerdeki faz değişiminin 1000-1200°C arasında meydana geldiği görülmüş ve yapılan XRD ve FTIR çalışmaları sonucu alumina boratın yüksek sıcaklık kararlılık fazı ( $Al_{18}B_4O_{33}$ ) elde edildiği belirlenmiştir.

800°C'de yapılan ısı işlem sonucu alumina boratın düşük sıcaklık kararlı faz yapısı olan  $Al_4B_2O_9$  fazı, 1000°C'de ise alumina boratın yüksek sıcaklık kararlı faz yapısı olan  $Al_{18}B_4O_{33}$  fazı elde edilmiştir. Sıcaklık 1200°C çıkarıldığında kristalizasyonun arttığı belirlenmiştir.

Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da konsantrasyon arttıkça ortalama fiber çapı da artmıştır. Konsantrasyonun artışı faz dönüşüm sıcaklığını da bir miktar artırmıştır.

### **6.2.2 Alüminyum Nitrat ( $Al(NO_3)_3$ ) ve Borik Asit ( $H_3BO_3$ ) Başlangıç Malzemelerinden Nanofiber Üretimi**

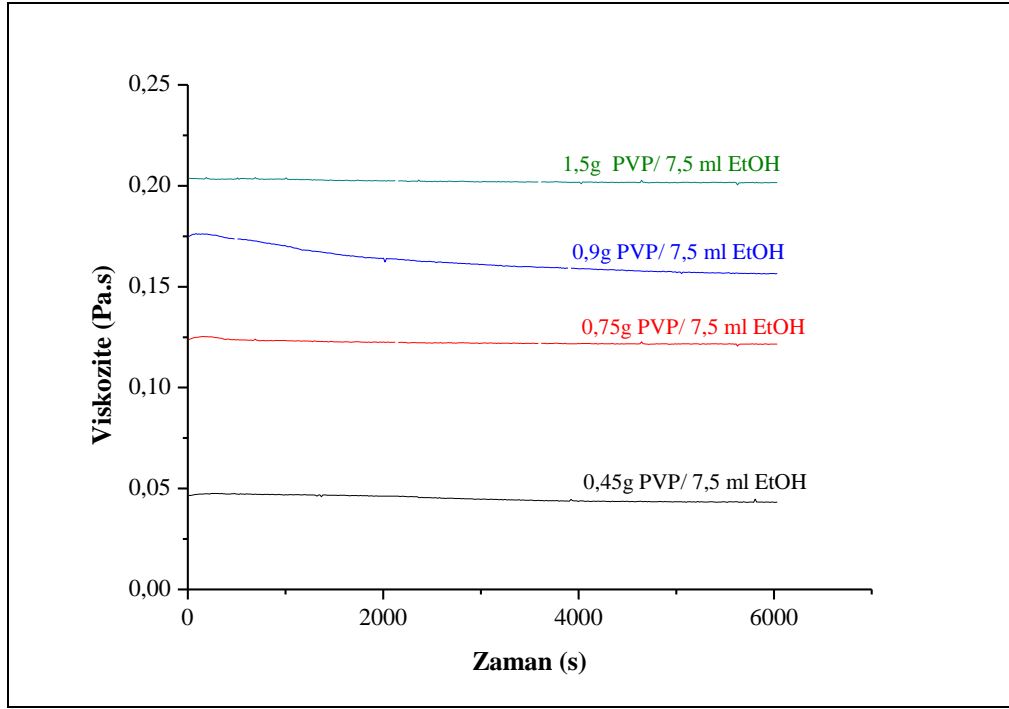
Bölüm 6.2.1 'de ayrıntıları verilen çalışmada alüminyum katkılı borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak alümina borat nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Ancak fiberlerin çok ince ve homojen bir çap dağılımına (300-1100 nm) sahip olmadıkları belirlenmiştir. Daha ince ve homojen çap dağılımına sahip alümina borat nanofiberleri daha ekonomik olarak üretmek için alüminyum nitrat ve borik asit başlangıç malzemeleri kullanılmıştır.

#### *6.2.2.1 Çözelti Özellikleri*

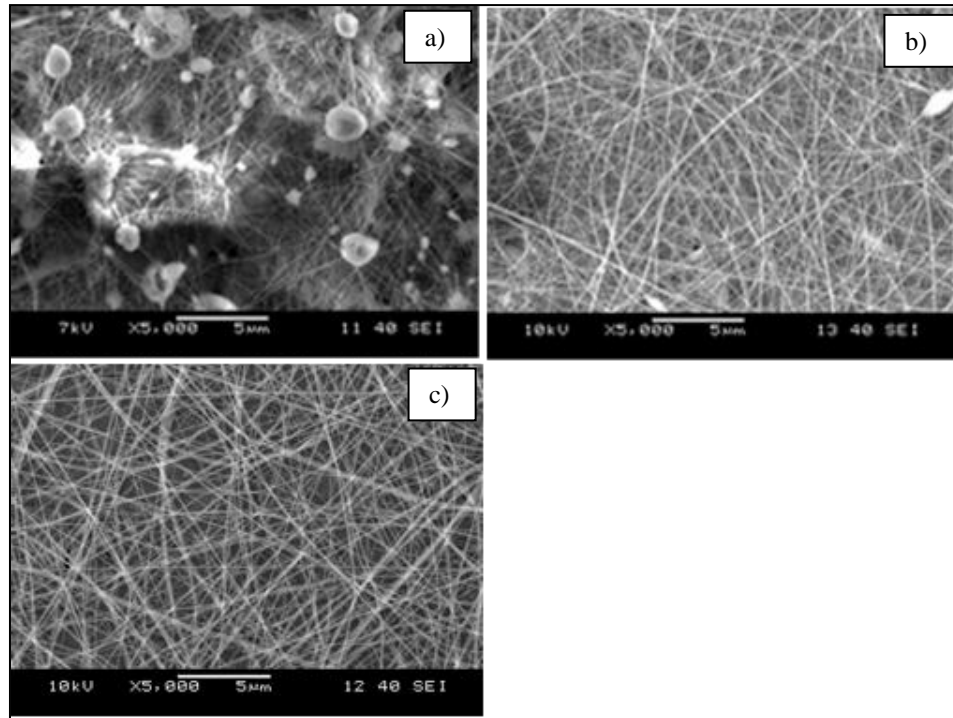
Alüminyum nitrat, borik asit ve 0,45-0,75-0,9-1,5 g PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen çözeltilerin viskozite değerleri sırasıyla 0,04 Pa.s, 0,12 Pa.s, 0,16 Pa.s ve 0,2 Pa.s olarak belirlenmiştir (Şekil 6.82). Diğer çalışmalarda olduğu gibi çözelti konsantrasyonu arttıkça viskozitede de artış görülmektedir. bu durum birim hacme düşen malzeme miktarının artması nedeniyledir. Alüminyum nitrat ( $Al(NO_3)_3$ ), borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak, elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi için uygun, özellikleri Tablo 6.6'de verilen çözelti hazırlanmıştır.

Tablo 6.6 Alüminyum nitrat, borik asit ve PVP kullanılarak hazırlanan çözelti özellikleri

Özellik	Değer
Bulanıklık (NTU)	2,08
pH	1,01
Viskozite (Pa.s)	0,20



Şekil 6.82 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin viskozitelerinin zamanla değişimi

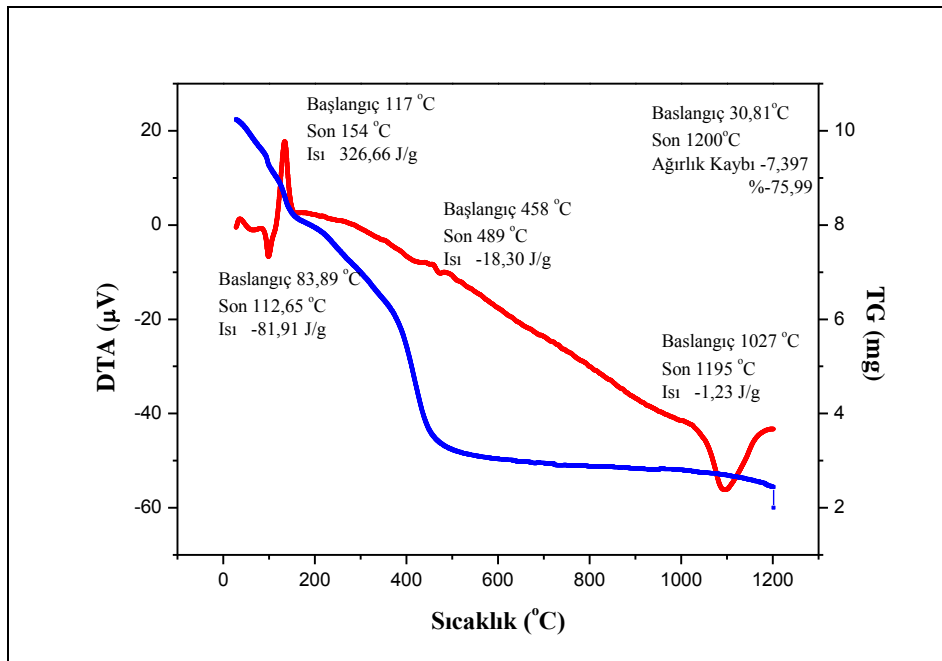


Şekil 6.83 Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/PVP nanofiberlerin 5000x SEM görüntüsü (a) 0,75 PVP (b) 0,9 PVP ve (c)1,5 PVP

0,45g PVP kullanılarak hazırlanan çözelti düşük viskozitesi nedeni ile elektro-eğirme işlemi sırasında iğne ucundan damlamış ve fiber üretimi yapılamamıştır. Bu nedenle 0,75'g PVP kullanılarak aynı şekilde çözelti tekrar hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin viskozitesi elektro-eğirme için uygundur; fakat yapılan SEM analizi sonucu boncuklu fiber yapı elde edildiği görülmüştür (Şekil 6.83.a). Boncuk yapısını yok etmek için 0,9g PVP kullanılarak çözelti viskozitesi biraz daha artırılmıştır. Yapılan işlem sonucu boncuk sayısı azaltılmış; fakat tamamen yok edilememiştir (Şekil 6.83.b). Bu nedenle 1,5 g PVP ile çözelti konsantrasyonu biraz daha artırılarak (Şekil 6.83.c) boncuk yapısı tamamen ortadan kaldırılmış ve ortalama çapı  $110 \pm 10$  nm olan homojen çap dağılımına sahip fiberler elde edilmiştir.

### 6.2.2.2 Malzeme Özellikleri

6.2.2.2.1 Isıl İşlem Öncesi.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{PVP}$  çözeltisinden elde edilen tozun DTA/TG grafiğinde (Şekil 6.84)  $83\text{-}112^\circ\text{C}$ ,  $458\text{-}489^\circ\text{C}$  ve  $1027\text{-}1195^\circ\text{C}$  arasında endotermik  $117\text{-}154^\circ\text{C}$  arasında ise ekzotermik pik olduğu belirlenmiştir.



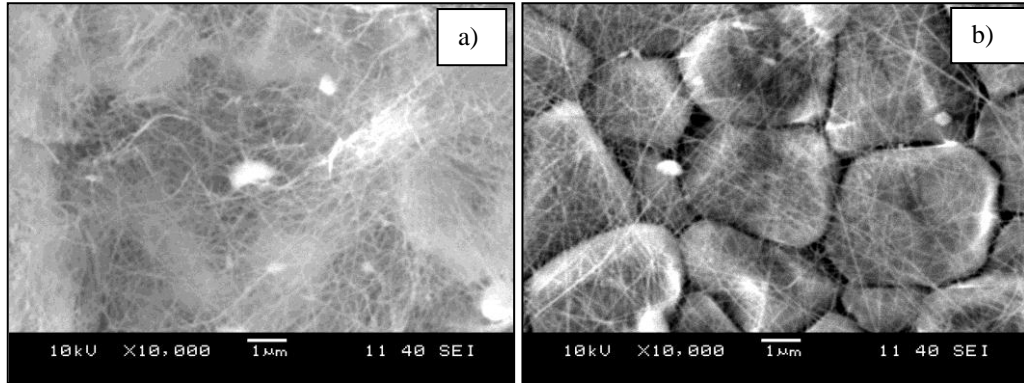
Şekil 6.84 1,5 g PVP ile hazırlanan numunenin DTA -TG eğrileri

83-112°C arasında meydana gelen endotermik reaksiyon, karışımın yapısında bulunan suyun yapıdan uzaklaşmasını göstermektedir. 117-154°C arasındaki ekzotermik reaksiyon (6.3) reaksiyonuna göre yapıdaki borik asitin bor oksite dönüşümünü, 458-489°C arasındaki endotermik reaksiyon ise polimerin parçalanma sıcaklığını (Wang ve ark., 2005), 1027-1195°C arasındaki endotermik pik ise



reaksiyonuna göre alumina boratın oluşum yani kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir (Mota, Martinez, Velasco, ve Criado, 2004).

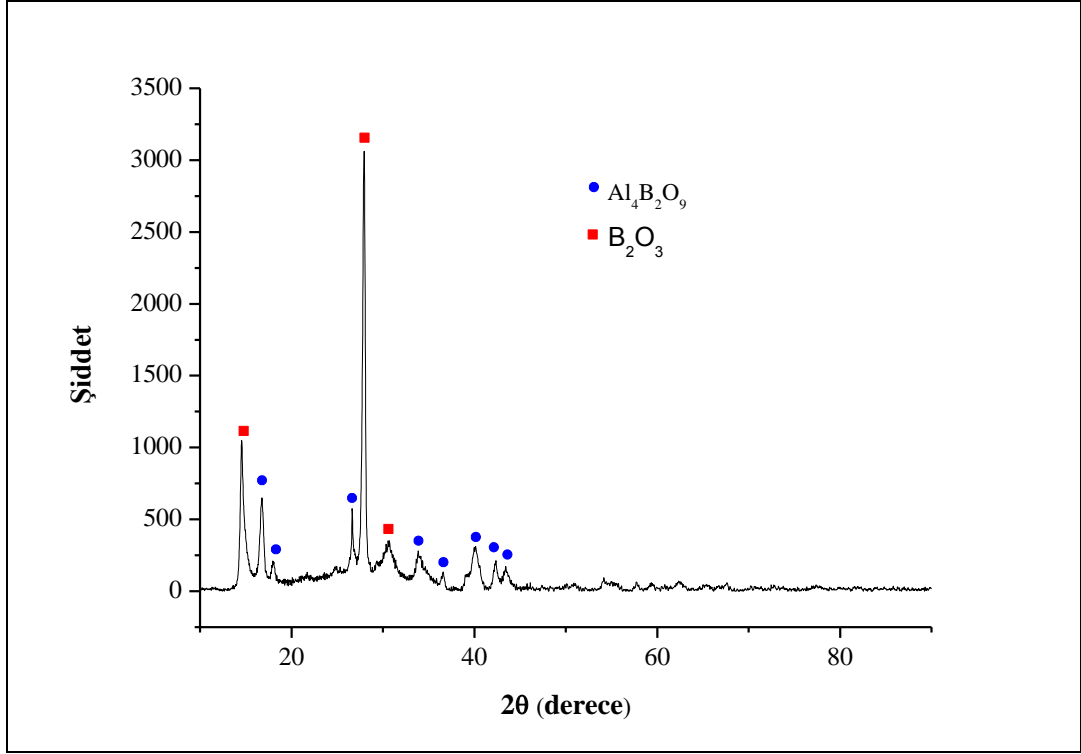
*6.2.2.2 Isıl İşlem Sonrası.*  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{PVP}$  çözeltisinden elde edilen fiberlere 750°C ve 1100°C'de 4 saat ısıtım uygulanan fiberlerin SEM görüntülerinden fiber yapının korunduğu ve ortalama fiber çapının 92 nm olduğu belirlenmiştir. 1100°C 'deki SEM görüntüsünde görülen topaklar alumina altlığın yapısıdır. Sıcaklık etkisi ile fiberler büzülerek incelmış ve altlık gözükmemektedir.



Şekil 6.85  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{PVP}$  nanofiberlerin (a) 750°C ve (b) 1100°C'de ısıtım sonrası SEM görüntüleri

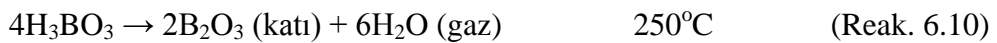
750°C'de hava atmosferinde 4 saat ısıtım uygulanmış fiberlerin XRD difraksiyon piklerini Şekil 6.86 görülmektedir. Elde edilen pikler ısıtım sonucu iki farklı faz yapısı oluştuğunu göstermektedir. Birinci faz yapısı JCPDS 29-0010 kart numaralı düşük sıcaklıkta kararlı olan alumina borat ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ) olup ikinci faz yapısı ise JCPDS 44-1085 kart numaralı bor oksittir. Bor oksit ısıtım sırasında  $\text{H}_3\text{BO}_4$ 'ün reaksiyon 6.10'a göre parçalanmasından oluşmaktadır (Wang ve ark.,

2005). 1100°C’de hava atmosferinde 4 saat ısıl işlem sonrası elde edilen difraksiyon pikleri ise yapının JCPDS 053-1233 kart numaralı alumina borat ( $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ) olduğunu göstermektedir (Şekil 6.87).

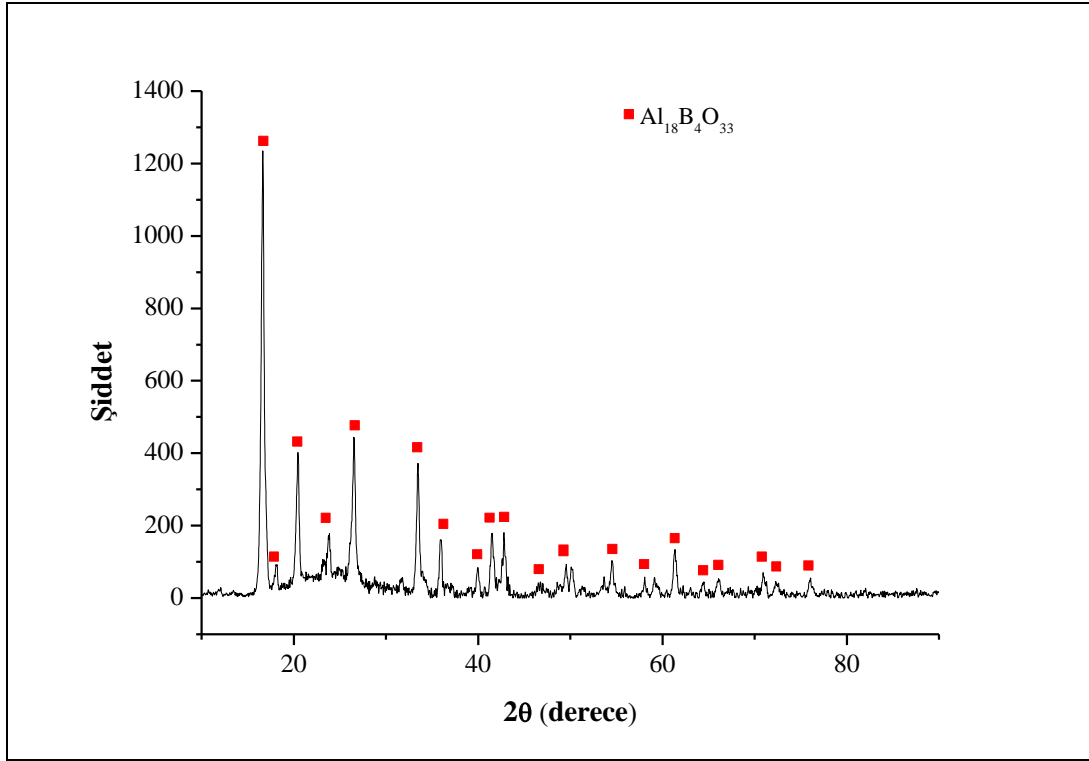


Şekil 6.86  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{PVP}$  nanofiberlerin 750°C ‘de 4 saat ısıl işlem sonrası XRD pikleri

Isıl işlem sırasında 250°C civarında borik asit bor oksite dönüşür (Reak. 6.10) ve 450°C’de bor oksit erir. Sıcaklığın artması ile 500°C civarında alüminyum nitrat parçalanarak alüminyum oksit tanecikleri oluşur (Reak. 6.12). Bu tanecikler sıvı haldeki bor oksit damlacıkları içerisinde çözünerek alumina boratın düşük sıcaklık fazı olan  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ’u (Reak. 6.13) reaksiyonu gereğince de yüksek sıcaklık kararlı fazı  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ’ü oluştururlar (Reak. 6.14).







Şekil 6.87 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/PVP nanofiberlerin 1100°C 'de 4 saat ısıtım sonrası XRD pikleri

### 6.2.2.3 Sonuç

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / PVP başlangıç kimyasal maddeleri kullanılarak 4 farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. 0,44 g PVP kullanılarak hazırlanan çözeltinin viskozitesinin çok düşük olması nedeni ile fiber üretimi yapılamamış çözelti viskozitesi arttırıldığında ise boncuklu yapı ortadan kaldırılmıştır. 1,5 g PVP kullanılarak hazırlanan çözeltiden homojen çap dağılımına sahip, ortalama çapı 109 nm olan boncuksuz fiberler üretilmiştir.

750°C'de yapılan ısıtım sonucu ortalama çapı 92 nm olan Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> fiberler, 1100°C'de yapılan ısıtım sonucu ise ortalama çapı 90 nm olan alumina boratın yüksek sıcaklık kararlı fazı Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> fiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir.

## BÖLÜM YEDİ

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizde zengin bor kaynaklarına dayalı sanayinin gelişmesi, yaygınlaşması ve böylece ülke ekonomisine daha fazla katma değer sağlayabilecek bor pazarının oluşması için yeni bor ürünlerinin ve daha ekonomik üretim teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik olarak yapılan bu çalışmada bor içerikli başlangıç malzemelerinden elektro-eğirme ve nanokalıp yöntemleri ile bor karbür ve alumina borat nanofiber üretim olanakları araştırılmıştır.

Bor içerikli başlangıç malzemelerinden bor karbür- karbon ( $B_4C/C$ ) nanofiberler ve alumina borat ( $Al_4B_2O_9$  ve  $Al_{18}B_4O_{33}$ ) nanofiberler başarı ile üretilmiştir. Bor karbür nanofiber üretimi için belirlenen borik asit, bor isopropoksit, boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks, alumina borat nanofiber üretimi için de alüminyum katkılı borik asit, alüminyum nitrat-borik asit başlangıç malzemelerinin kullanılabilirliği ve üretim parametrelerinin nanofiber yapısı üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan başlangıç malzemeleri dikkate alındığında aşağıdaki hususlar öne çıkmaktadır:

1. Borik asit, sitrik asit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan 10 mPa.s sahip viskozitedeki çözeltiden elektro-eğirme ile ortalama 250 nm çapında boncuksuz ve düzgün morfolojiye sahip fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak  $1000^\circ C$  yapılan ısı işlem sonrası hem gerekli faz dönüşümünün sağlanamadığı hem de fiber yapının korunamadığı belirlenmiştir. Bu nedenle bu başlangıç malzemeleri kullanılarak  $B_4C$  nanofiber elde edilemeyeceği kanaatine varılmıştır.

2. Borik asit ve PVA başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmada, numuneye  $800^\circ C$ 'de hava atmosferinde 4 saat ısı işlem uygulandığında faz dönüşümünün gerçekleşmediği ancak FTIR spektrumlarından yapıda  $B_4C$  olduğu

belirlenmiştir. 1300°C’de argon atmosferinde 2 saat ısıtma işlemi uygulanan numunede bor karbürün B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> fazı elde edilmiştir. TG analizi uygulanan ısıtma işlemi sonucu elde edilen nihai ürün miktarının %10 olması ve %90’lık ürün kaybı ile fiber yapının korunamayacağı düşünülerek elektro-eğirme ile fiber üretimine geçilmemiştir.

3. Bor isopropoksit ve PVP başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmada C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>3</sub>/PVP nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir. 1500°C’de argon atmosferinde 2 saat yapılan ısıtma işlemi sonrası B<sub>4</sub>C/C faz dönüşümü gerçekleştirilmiş ancak ısıtma işlemi sırasında bor isopropoksitin bor oksite dönüşmesi ve bor oksitin 450°C’de erimesi nedeni ile fiber yapı korunamamıştır.

4. Boran 1,2-bis (tersiyer butil tiyo)etan kompleks ve PVP başlangıç malzemesi kullanılarak istenilen özelliklerdeki optimum çözelti hazırlanmış ve ortalama çapları 163 nm olan fiberler üretimi başarılı bir şekilde üretilmiştir. Fiber yapı korunamamış visküz haline dönüşmüştür. Isıtma işlemi sonrası B<sub>25</sub>C, B<sub>8</sub>C gibi bor karbür faz yapıları elde edilirken kullanılan başlangıç malzemesinin içerisinde kükürt olması nedeni ile B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> faz yapısı da elde edilmiştir.

5. PAN/DMF çözeltilerinden elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen fiberler nanokalıp olarak kullanılmıştır. PAN/DMF çözeltisi hazırlanırken manyetik karıştırıcı ile birlikte ultrasonik banyo kullanıldığında PAN’ın DMF içerisinde daha iyi çözüldüğü belirlenmiştir. Hazırlanan çözeltilerden daha düzgün fiberler elde edilmiştir. 1500°C ısıtma işlemi sonrası B<sub>4</sub>C/C nanofiberler başarıyla üretilmiştir. Isıtma işlemi süresi arttıkça B<sub>4</sub>C ve C’nin kristalizasyonu artmıştır. 1500°C’de fiber yapı korunmuştur.

Karbon nanofiberler elastik özellikleri nedeni ile tekstil malzemesi olarak kullanılabilir. Diğer taraftan, bor karbür nötron yakalama özelliği nedeni ile termik nötronların absorpsiyonunda kullanılabilir. Bu çalışmada, iki ana bileşenin bir arada bulunacağı şekilde üretilen B<sub>4</sub>C/C nanofiberlerin tekstile uygulanması ile hazırlanacak önlükler, nötron yakalama özellikleri nedeni ile özellikle nükleer santrallerde çalışanlar için çok önemli bir koruyucu olacaktır. Ayrıca üretilen bu

fiberler XRD cihazı gibi radyasyon yayan cihazların kabin kaplamalarında da aynı amaçla kullanılabilir.

6. Al katkılı borik asit ve PVA kullanılarak yapılan çalışmada değişik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile fiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Faz dönüşümünü gerçekleştirmek amacı ile yapılan ısı işlem sonrasında  $800^{\circ}\text{C}$ 'de alumina boratın kararlı faz yapısı olan  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  fazı,  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de ise  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  faz yapısı elde edilmiştir.

7. Alüminyum nitrat, borik asit ve PVP başlangıç kimyasal maddeleri kullanılarak hazırlanan çözeltiden  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{PVP}$  nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir.  $750^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan ısı işlem sonucu alumina boratın düşük sıcaklık kararlı fazı olan  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan ısı işlem sonucu alumina boratın yüksek sıcaklık kararlı fazı  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bir önceki çalışmaya göre ortalama 300-1000 nm arasında olan fiber çapı 100 nm altına indirilmiştir. Ayrıca daha homojen çap dağılımına sahip fiberler üretilmiştir.

Diğer taraftan çalışmada uygulanan elektro-eğirme ve nanokalıp yöntemleri ile fiber üretimi ile ilgili olarak da aşağıdaki hususlar özetlenebilir:

1. Düşük konsantrasyona sahip çözeltilerden üretilen fiberlerde boncuklu yapıların oluştuğu, konsantrasyon arttıkça boncuk oluşumunda azalma meydana geldiği görülmüştür.
2. Konsantrasyon arttıkça çözelti viskozitesinin de arttığı belirlenmiştir.
3. Çözelti konsantrasyonunun artması ile birim hacimdeki malzeme miktarı arttığı için fiber çaplarında artışa neden olmuştur.
4. Düşük voltajda üretilen fiberlerde boncuklu yapı oluştuğu, oluşan jetin voltaj artışı ile daha fazla gerilmesi sonucu boncuklu yapının azalarak yok olmuştur.

5. Çözelti akış hızı arttırıldığında beslenen çözelti hacminin artması sonucu boncuklu yapının oluştuğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında yapılan gözlemler ve incelemeler sonucu aşağıdaki konuların dikkate alınması önerilebilir:

1. PAN nanofiberlerin nanokalıp olarak kullanıldığı çalışmada bor karbür nanofiber üretimi için PAN nanofiberler üzerine daha çok bor çöktürülmesinin yolları sağlanmalıdır.

2. Bor nanopartiküller PAN çözeltisi içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldıktan sonra elektro-eğirme yöntemi ile üretilen fiberlere ısı işlem uygulanarak bor karbür nanofiberler elde edilebilir. Bor nanopartiküller bor kaynağını oluştururken PAN polimeri ise karbon kaynağını ve fiber iskeletini oluşturur ve uygun koşullarda gerçekleştirilecek bir ısı işlem ile bor karbür nanofiberler elde edilebilir.

3. Değişik yöntemler ile kolaylıkla elde edilebilen  $B_4C$  nanopartiküller selüloz matris içerisinde dağıtılarak elektro-eğirme için uygun viskoz bir çözelti elde edilebilir. Bu çözülden elektro-eğirme yöntemi ile fiberler çekilerek uygulanan ısı işlem ile yüksek sıcaklıkta  $B_4C$  nanoparçacıkları birbirine bağlanırken selüloz sıcaklık etkisi ile parçalanarak yapıdan uzaklaşır ve böylece  $B_4C$  nanofiber oluşabilir. Gerçekte,  $B_4C$  nanopartiküllerin birbirine bağlanmasını sağlamak için ısı işleminin  $B_4C$  ün erime sıcaklığına ( $2450^{\circ}C$ ) yakın olması gerekir. Ancak, sıcaklığın düşürülmesi için yardımcı olmak üzere çözelti içerisine  $Al_2O_3$ ,  $SiC$ ,  $Mg$ ,  $TiB_2$  gibi katkı maddelerinin eklenmesi dikkate alınmalıdır.

**KAYNAKLAR**

- Addemir, O. (2002). Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu. *I.Uluslararası Bor Sempozyumu*, Dumlupınar, Türkiye.
- Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, ve E., Ehsani, N. (2004). Synthesis of boron carbide powder by carbothermic reduction method. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3227-3234.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, S.M., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.
- Angın, M.H., ve Aydın, S. (2003). *Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü*. 2003, <http://www.etimaden.gov.tr>
- Aydogdu, S., Ertekin, K., Suslu, A., Ozdemir, M., Celik, E., ve Cocen, C. (2011). Optical CO<sub>2</sub> Sensing with Ionic Liquid Doped Electrospun Nanofibers. *J Fluoresc.*, 21, 607–613.
- Avilés, M. A., Ginés, J. M., Rio, J. C., Pascual, J., Pérez-Rodríguez, J. L. ve Sánchez-Sotothermal, P. J. (2002). Thermal analysis of acrylonitrile polymerization and cyclization in the presence of N,N-Dimethylformamide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 177-188.
- Balakrishnarajan, M.M, Pancharatna P.D., ve Hoffmann, Roald. (2007). Structure and bonding in boron carbide: The invincibility of imperfections. *New J. Chem.*, 31, 473-477.

- Baji, A., Mai, Y.W., Wong, S.C., Abtahi, M., ve Chen, P. (2010). Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 70, 703–718.
- Bergshoef, M.M. ve Vansco, G.J. (1999). Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*, 11, 1362-1365.
- Bhardwaj, N. ve Kundu, S.C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325–347.
- Bilici, U. (2004). Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri. *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye.
- Bognitzki, M., Frese, T., Steinhart, M., Greiner, A., Wendorff, J. H., Schaper, A., ve Hellwig, M. (2001). Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: Electrospinning of polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 41 (6), 982-989.
- Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., Greiner, A., ve Wendorff, J. H. (2001). Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Adv. Mater.*, 13, 70-72.
- Bonnetot, B. ve Laversenne, L. (2006). Hydrogen Storage Using Borohydrides. *16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC)*. 13-16 Haziran 2006, Lyon France
- Boron Nitride*, BN Material Properties, (b.t). 22.02.2011, [http:// accuratus.com /boron.html](http://accuratus.com/boron.html)
- Boron nitride as solid lubricant*, (b.t). 23.08.2011, [http://www.substech.com /dokuwiki/doku.php?id=boron\\_nitride\\_as\\_solid\\_lubricant](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant)

- Brinker C.J., Scherer G.W. (1990). *Sol-Gel Science* (1. Baskı). San Diego: Academic Press
- Çelik, E. (2007). *Sol-gel Processing*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Ders Notu.
- Chen, Z., Foster, M. D., Zhou, W., Fong, H., Reneker, D. H., Resendes, R., Manners, I. (2001). Structure of Poly(ferrocenyldimethylsilane) in Electrospun Nanofibers. *Macromolecules*, 34, 6156-6158.
- Cheng, C., Ding, X.X, Shi, F.J., Cheng, Y., Huang, X.T., Qi, S.R., ve Tang, C. (2004). Preparation of aluminum borate nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 263, 600–604.
- Choi, S.W., Jo, S.M., Lee, W.S. ve Kim, Y-R. (2003). An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. *Advanced Materials*, 15 (23), 2027-2032.
- Caldararo, N. (1992). Tests on the Effects of the Use of Ultrasound in the Humidification of Paper. *The Book & Paper Group annual*, 11, 1-20.
- Dai, H., Gong, J., Kim H., ve Lee D. (2002). A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique. *Nanotechnology*, 13, 674-677.
- Dalton, P. D., Klee, D. ve Möller M. (2005). Electrospinning with dual collection rings. *Polymer*, 46, 611- 614.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D. ve Beck Tan, N.C. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42, 261–272.



- Demir, M.M., Gulgun, M.A., Menceleoglu, Y.Z., Erman, B., Abramchuk, S. S., Makhaeva, E. E., ve ark. (2004). Palladium nanoparticles by electrospinning from poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl<sub>2</sub> solutions. relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity. *Macromolecules*, 37, 1787-1792.
- Dzenis, Y. (2004). Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology. *Science*, 304, 1917-1919.
- Elssfah, E. M., Song, H. S., Tang, C. C., Zhang, J., Ding, X.X. ve Qi, S. R. (2007). Synthesis of aluminum borate nanowires via a novel flux method. *Materials Chemistry and Physics*, 101, 499-504.
- Elssfah, E. M., Tang, C. C., Zhang, J., Song, H. S., Ding, X.X. ve Qi, S. R. (2007). Low-temperature performance of Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanowires. *Materials Research Bulletin*, 42, 482-486.
- Elssfah, E.M. ve Tang, C.C. (2007). From Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Nanowires to Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>: Eu Nanowires. *J. Phys. Chem*, 111, 8176-8179.
- Eserci, D. (2007). *Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Fabes, B. D., Zelinski, B. J. J. ve Uhlmann, D. R. (1993). Sol-Gel Derived Ceramic Coating. In Wachtman, J. B. ve Haber R. A. *Ceramic films and coatings*. (224-283). USA: Noyes Yayıncılık
- Fong, H., Chun, I. ve Reneker, D.H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40, 4585-4592.

- Fridrikh S.V., Yu J.H., Brenner M.P., ve Rutledge, G.C. (2003). Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. *Physical Review Letters*, 14 (90), 144502-1-4.
- Gasparac, R., Kohli P., Mota, M.O, Trofin, L.O ve Martin, C.R. (2004). Template Synthesis of Nano Test Tubes. *Nano Letters*, 4 (3), 513-516.
- Gogotsi, Y. (2006). *Nanotubes And Nanofibers* (1. Baskı). United States of America: CRC Taylor & Francis
- Goldstein, P.J. (2004). *Electrospinning of Ceramic and Nanocomposite Nanofibers*. University of Florida. The Graduate School of the University of Florida. Master of Thesis.
- Groitzsch,D.,ve Fahrbach, E. (1986). Microporous multilayer nonwoven material for medical applications. *United States Patent*. 4618524
- Guan, H., Shao, C., Wen, S., Chen, B., Gong, J. ve Yang, X. (2003). Preparation and characterization of NiO nanofibres via an electrospinning technique. *Inorganic Chemistry Comm.*, 6, 1302–1303.
- Gün, A. D., Demircan, B., ve Şevkan, A. (2011). Mikroliflerin Üretim Yöntemleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları. *The Journal of Textiles and Engineers*, 83, 38-46.
- HadianA.M ve Bigdeloo J.A. (2006). The Effect of Time, Temperature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 (1), 44-49.
- Haghi, A. K. ve Akbari M. (2007). Trends in electrospinning of natural nanofibers. *phys. stat. sol. (a)* 204 ( 6), 1830–1834.

- Heikkila, P. (2008). *Nanostructured Fiber Composites and Materials for Air Filtration*. Tampere University of Technology, Graduate School of Natural and Applied Sciences, PhD Thesis.
- Hohman, M.M., Shin, M., Rutledge, G., ve Brenner M.P. (2001). Electrospinning and electrically forced jets: 1. Stability theory. *Phys Fluids*, *13*, 2201–2220.
- Huang, Z-M., Zhang, Y-Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, *63*, 2223–2253.
- Huang, Q., Bando, Y., Zhi, C., Golberg, D., Kurashima, K., Xu, F., ve L.Gao. (2006). Chemical Peeling and Branching of Boron Nitride Nanotubes in Dimethyl Sulfoxide. *Angew.Chem.Int.Ed.*, *45*, 2044-2047
- Huang, Q., Sandanayaka, A.S.D., Bando, Y., Zhi, C., Ma R., Shen, G., ve ark. (2007). Donor–Acceptor Nanoensembles Based on Boron Nitride Nanotubes. *Advanced Material.*, *19*, 934-938.
- Hwang, H.J., Barakat, N.A.M., Muzafar A. Kanjwal, M.A., Sheikh, F.A., ve Hak Yong Kim, H.Y. (2010). Boron Nitride Nanofibers by the Electrospinning Technique. *Macromolecular Research*, *18* (6), 551-557.
- Hwang, S.D., Byun, D., Ianno, N. J., Dowben P. A., ve Kim H. R. (1996). Fabrication of boron-carbide/boron heterojunction devices. *Appl. Phys. Lett.* *68* (11), 1495-1497.
- Jennifer, C., Dattatraya, D. (2009) Compression and associated properties of boron carbide *American Physical Society, 16th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter*.15 Haziran 2009

- Jun, Z., Hou, H., Schaper, A., Wendorff, J.H. ve Greiner, A. (2003). Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning and influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *e-Polym.*, 9, 1–9.
- Jung, C.H., Lee, M. J. ve Kim, C.J. (2004). Preparation of carbon-free B<sub>4</sub>C powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide by carbothermal reduction process. *Materials Letters*, 58, 609–614.
- Kacmaz, S., Ertekin, K., Suslu, A., Ozdemir, M., Ergun, Y., Celik, E., ve Cocen, U. (2011). Emission based sub-nanomolar silver sensing with electrospun nanofibers. *Sensors and Actuators B*, 153, 205–213.
- Kantürk A., Pişkin S. (2007). Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: high hydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16 (32), 3981-3986.
- Khanra, A.K. (2007). Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material. *Indian Academy of Sciences*, 30, 93-96.
- Kim, S.W., Lee, S. G., Kim, J. K., Kwon, J. Y., ve Park, H. C. (2004). Synthesis of aluminum borate whiskers via flux method with and without microwaves. *Journal of Materials Science*, 39, 1445-1447.
- Kim, C. ve Yang, K. S. (2003). Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.*, 83 (16), 1216-1218.
- Kim, J.S. ve Reneker, D.H. (1999). Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers, sites. *Polym. Compos.*, 20 , 124–131.

- Kowalewski, T.A., Błon'ski, S., ve Barral, S. (2005). Experiments and modelling of electrospinning process. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 53 (4), 385-394.
- Kroke, E., Völger, K.W., Alexander Klönczynski, A., ve Riedel, R. (2001). A Sol-Gel Route to B4C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (9), 1698-1700.
- Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti, A.S., Debasis Bera, D., Seal, S. (2007). One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 52, 699–913.
- Levin, L., Frage, N., ve Dariel. M.P. (2000). A novel approach for the preparation of B4C-based cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 18, 131-135.
- Li, D. ve Xia, Y. (2003). Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. *Nano Letters*, 3 (4), 555–560.
- Li, D. ve Xia, Y. (2004). Electrospinning of Nanofibers Reinventing Whell. *Advanced Material.*, 16, 1151-1170.
- Li, D., McCann J.T., ve Xia, Y. (2006). Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes. *Am. Ceram. Soc.*, 89 (6), 1861–1869.
- Li, D., Wang, Y. ve Xia, Y. (2003). Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Nano Letters*, 3 (8), 1167- 1171.
- Liu, Y., Yin, S., Guo, Z. ve Hoyi, L. (1998). Aluminum borate in the combustion synthesis of aluminaboride composite. *Journal of Materials Research*, 13, 1749-1752.

- Liu, H. Q., Kameola, J., Czaplewski, D.A. ve Craighead, H.G. (2004). Polymeric nanowire chemical sensor. *Nano Letters*, 4, 671-675.
- Lin, L., Zheng, Y., Li, Z., Shen, X., ve Wei, K. (2007). A simple method to synthesize polyhedral hexagonal boron nitride nanofibers. *Solid State Sciences*, 9, 1099-1104.
- Lingaiah, S., Shivakumar, K. N., Sadler, R. ve Sharpe, M. (2006). Polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *SAMPE 2006 Conference*.
- Lourie, O. R., Jones, R. C., Bartlett, B. M., Gibbons, P. C., Ruoff, R. S., ve Buhro, E. W. (2000). CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes. *Chem. Mater.*, 12, 1808-1810.
- Lotus, A.F. (2009). *Synthesis Of Semiconducting Ceramic Nanofibers, Development Of P-N Junctions, And Bandgap Engineering By Electrospinning*. The University of Akron. The Graduate Faculty of The University of Akron. Doktora tezi.
- Loscertales, I. G., Barrero, A., Marquez, M., Spretz, R., Velarde-Ortiz, R. ve Larsen G. (2004). Electrically Forced Coaxial Nanojets for One-Step Hollow Nanofiber Design. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5376-5377.
- Luo, Z., Wang, S., ve Zhang, S. (2011). Fabrication of self-assembling D-form peptide nanofiber scaffold d-EAK16 for rapid hemostasis. *Biomaterials*, 32, 2013-2020.
- Lyons, J., ve Ko, F. (2005). Melt Electrospinning of Polymers: A Review. *Polymer News*, 30, 1-9.
- Macossay, J., Marruffo, A., Rincon, R., Eubanks, T., ve Kuang, A. (2007). Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly(methylmethacrylate). *Polym. Adv. Technol.*, 18, 180-183.

- Mansur, H.S., Ore'fice, R. L., Mansur, A.A.P. (2004). Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 45, 7193–7202.
- Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M., ve Supaphol, P. (2004). Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers:Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 2327–2338.
- Matthews, J.A., Wnek, G.E., Simpson, D.G., ve Bowlin, G.L. (2002). Electrospinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules*, 3, 232-238.
- Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B., ve Rabolt, J. F. (2002). Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules*, 35, 8456-8466.
- Miller J.C., Seratto, R. ve Cardences, J.M.R. (2005). *The handbook of nanotechnology*. New Jersey: (2005) John Wiley & Sons.
- Mohammadi F. ve Cass R.B. (2009). *Patent Application Publication*.US 2009/0318280 A1.
- Mondal S., ve Banthia, A. K. (2005). Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 287–291.
- Mota, J.M., Martinez, M.A., Velasco, F., ve A.J. Criado. (2004). Preparation of aluminium boride by powder technology. *Ceramics International*, 30, 301–306.
- Ndreu, A. (2007). *Electrospun Nanofibrous Scaffolds For Tissueengineering*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans tezi.

- Park, S., Park, K., Yoon, H., Son, J.G., Min, T. ve Kim, G.H. (2007). Apparatus for preparing electrospun nanofibers: Designing an electrospinning process for nanofiber fabrication. *Polymer International*, 56, 1361-1366.
- Pawlowski, K.J., Belvin, H.L., Raney, D.L., Su, J., Harrison, J.S. ve Siochi E.J. (2003). Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin. *Polymer*, 44, 1309–1314.
- Pedicini, A., ve Farris, R. J. (2003). Mechanical behavior of electrospun polyurethane. *Polymer*, 44, 6857–6862.
- Pender, M.J., Forsthoefel K.M. ve Sneddon L.G. (2003). Molecular and polymeric precursors to boron carbide nanofibers, nanocylinders, and nanoporous ceramics. *Pure Appl. Chem*, 75 (9), 1287–1294.
- Pierre, A.C. (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing*, United States of America: Kluwer Academic Publishers.
- Qiu, Y., Yu, J., Yin, J., Tan, C., Zhou, X., Bai, X., ve Wang, E. (2009). Synthesis of continuous boron nitride nanofibers by solution coating electrospun template fibers. *Nanotechnology*, 20, 3456-3463.
- Qiu, Y., Yu, J., Rafique, J., Yin, J., Bai, X., ve Wang, E. ( 2009). Large-Scale Production of Aligned Long Boron Nitride Nanofibers by Multijet/ Multicollector Electrospinning. *J. Phys. Chem. C*, 113, 11228–11234.
- Ramarkrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T. ve Ma, Z. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers* (3). Singapore: World Scientific
- Rao, C.N.R. ve Govindaraj, A. (2005). *Nanotubes and nanowires* (2). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.



- Yarın, A.L., Reneker, D.H., Kumbhongse, S. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 90, 4836-4846.
- Rohmund, F., ve Smalley, R. E. (2000). Production of alumina borate filaments. *Journal of Materials Science Letters*, 19, 921– 923.
- Rosa-Fox, N., Piñero, M., ve Esquivias, L. (2002). *Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels*. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias. Yüksek Lisans Tezi.
- Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. (1. Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi. Salata, O.V. (2005). Tools of Nanotechnology: Electropray. *Current Nanoscience*, 1, 25-33.
- Salles, V., Bernard, S., Brioude, A., Cornu, D., ve Miele, P. (2010). A new class of boron nitride fibers with tunable properties by combining an electrospinning process and the polymer-derived ceramics route. *Nanoscale*, 2, 215–217.
- Sezer A.O., Brand J.I. (2001). Chemical vapor deposition of boron carbide. *Materials Science and Engineering B*, 79, 191–202.
- Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., ve ark. (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 395- 407.
- Sinha, A., Mahata, T., ve Sharma, B.P. (2002). Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precursor. *Journal of Nuclear Materials*, 301, 165–169.
- Sneddon, L.G., Pender, M.J., Forsthoefel K.M., Kusari, U. ve Wei, X. (2005). Design, syntheses and applications of chemical precursors to advanced ceramic

- materials in nanostructured forms. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 91–97.
- Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S., Park, W.H. (2005). Effect of pH on electrospinning of poly(vinyl alcohol). *Materials Letters*, 59, 1571–1575.
- Song, H. S., Elssfah, E. M., Zhang, J., Lin, J., Luo, J. J., Liu, S. J., Huang Y., ve ark. (2006). High-Aspect-Ratio Aluminum Borate Nanowire Bundles Supported by Sucrose. *J. Phys. Chem. B*, 110 (12), 5966-5969.
- Stitzel, J., Liu, J., Lee, S.J., Komura, M., Berry, J., Soker, S., ve ark. (2005). Controlled fabrication of a biological vascular substitute. *Biomaterials*, 27, 1088-1094.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., ve Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557–569.
- Subramanian, A., Vu, D., Larsen, G.F., ve Lin, H.Y. (2005). Preparation and evaluation of the electrospun chitosan/PEO fibers for potential applications in cartilage tissue engineering. *J Biomater Sci Polym Edn.* 16, 861-873.
- Sukigaraa, S., Gandhib, M., Ayutsedec, J., Micklud, M., ve Kod, F. (2003). Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties. *Polymer*, 44, 5721–5727.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A.L., Wendorff, J.H., ve Greiner A. (2003). Compound Core–Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced Materials*, 15, 22, 1929-1932.
- Tan, E. P. S. ve Lim, C. T. (2004). Physical properties of a single polymeric nanofiber. *Applied Physics Letters*, 84 (9), 1603-1605.

- Tan, D.H., Zhou, C., J. Ellison, J.C., Kumar, S., Macosko, C. W., ve. Bates F.S. (2010). Meltblown fibers: Influence of viscosity and elasticity on diameter distribution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 165, 892–900.
- Tang, C.C., Elssfah, E.M., Zhang, J. ve Chen, D.F. (2006). Morphology and composition controlled synthesis of aluminium borate nanowires without catalysts. *Nanotechnology*, 17, 2362-2367.
- Taylor, G. (1964). *Disintegration of Water Drops in an Electric Field*. Proc. R. Soc. Lond. A., 280, 383-397.
- Theron, A., Zussman, E. ve Yarin, A.L. (2001). Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibers. *Nanotechnology*, 12, 384-390.
- Tokmak, B. (2004). Boron End Products and Experiences of BM Boron Technologies. *Uluslararası Bor Sempozyumu*.
- Toplan, Ö. (2010). *İleri Teknoloji Seramik Malzemeler*. Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Notu.
- Vrieze, S.D., Camp, T. V., Nelvig, A., Hagstrom, B., Westbroek, P. ve Clerck, K. D. (2009). The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J Mater Sci* 44, 1357–1362.
- Viswanathamurthi, P., Bhattarai, N., Kim, H.Y., Lee, D.R., Kim, S.R. ve Morris, M.A. (2003). Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning. *Chemical Physics Letters*, 374, 79-84.
- Wang, X., Drew, C., Lee, S-H., Senecal, K. J., Kumar, J. ve Samuelson, L.A. (2002). Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors. *Nano Letters*, 2 (11), 1273-1275.

- Wang, Y., Serrano ve S., Santiago-Aviles, (2003). Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *J. Synthetic Metals*, 138, 423–427.
- Wang, J., Sha, J., Yang, Q., Wang, Y., ve Yang, D. (2005). Synthesis of aluminium borate nanowires by sol–gel method. *Materials Research Bulletin*, 40, 1551-1557.
- Wei, X., Carroll, J.P. ve Sneddon, L.G. (2006). Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Polymerization Syntheses of Poly(organodecaboranes): New Single-Source Boron-Carbide Precursors. *Chem. Mater.*, 18, 1113-1123.
- Wei, M., Kang, B., Sung, C., ve Mead, J. (2006). Core-Sheath Structure in Electrospun Nanofibers from Polymer Blends. *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 1307–1314.
- Welna, D.T., Bender, J.D, Wei, X. ve Sneddon L.G. (2005). Preparation of Boron-Carbide/ Carbon Nanofibers from Poly(norbornenyldecaborane) Single-Source Precursor via Electrostatic Spinning. *Advanced Material*, 17 (4), 859-862.
- Wu, H., Lin, D., Zhang, R. ve Pan, W. (2007). Oriented Nanofibers by a Newly Modified Electrospinning Method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2), 632–634.
- Wu, Y., Kelly, M.T., ve Ortega J.V. (2004). *Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride*. 15.10.2010..[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review\\_chemical\\_processes.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review_chemical_processes.pdf)
- Xie, J., Li, X. ve Xia Y. (2008). Putting Electrospun Nanofibers to Work for Biomedical Research. *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1775–1792.
- Xing, X., Wang, Y., ve Li B. (2008). Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate). *OPTICS EXPRESS*, 14, 10815-10822.

- Xu, J. Z., Tian, C. M., Ma, Z. G., Gao, M., Guo, H. Z. ve Yao, Z. H. (2001). Study on the thermal behaviour and flammability of the modified polyacrylonitrile fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 501-506.
- Xu, C.Y., Inai, R., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2004). Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering *Biomaterials*, 25, 877-886.
- Yang, D., Lu, B., Zhao, Y. ve Jiang, X. (2007). Fabrication of Aligned Fibrous Arrays by Magnetic Electrospinning. *Advanced Material*, 19, 3702–3706.
- Zhao, Z.Z., Li J.Q, Yuan, X.Y., Li, X., Zhang, Y.Y., Sheng J. (2005). Preparation and properties of electrospun poly (vinylidene fluoride) membranes. *J Appl Polym Sci.*, 97, 466–74.
- Zhou, Y., Freitag, M., Hone, J., Staii, C., A.T., Johnson, J., Pinto, N. J., ve ark. (2003). Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 83 (18), 3800-3802.