

ARAŞTIRMA MAKALESİ /RESEARCH ARTICLE

GÜMÜŞ KATKILI TiO₂ NANOFİBERLERİN ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

**Aslıhan SÜSLÜ¹, Mehtap ÖZDEMİR¹, Çağrı TEKME², Erdal ÇELİK¹
Ümit CÖCEN¹**

ÖZ

Bu çalışmada Ag katkıli TiO₂ nanofiberler, sürekli nanofiber üretim yöntemlerinden biri olan elektro-eğirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen fiberlerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve diferansiyel termal analiz (DTA) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretim parametrelerinden elektrik alan, çözelti konsantrasyonu ve çözelti akış hızının nanofiber kalınlığı üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen fiberlerin fotokatalitik özellikleri UV/Vis spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir. TiO₂ fiber içerisine Ag katkısı ile fotokatalitik özelliklerin daha da iyileştirildiği görülmüş ve böylece TiO₂ fiberlerin antibakteriyel aktivitelerinin artırılacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Ag katkıli TiO₂, Nanofiber, Sol-gel, Elektro-eğirme.

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF Ag DOPED TiO₂ NANOFIBER BY ELECTROSPINNING METHOD

ABSTRACT

Electrospinning process was utilized to fabricate Ag doped TiO₂ ultrafine nanofibers. The produced nanofibers were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA). The effect of process parameters such as electric field, concentration of solution, flow rate has been investigated. In addition, photocatalysis properties of nanofibers were measured by UV/Vis spectrophotometer. With addition of Ag, photocatalytic properties of the nanofibers have been increased. It was determined that Ag doping to TiO₂ was improved photocatalytic properties and thus increased antibacterial activity as photocatalytic filters.

Keywords: Ag doped TiO₂, nanofiber, sol-gel, electrospinning.

1. GİRİŞ

Önemli bir inorganik bileşik olan TiO₂; ekonomik oluşu, yüksek foto iletkenliği, kolay elde edilebilmesi, yüksek kırma indisi, geniş band aralığı gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan yarıiletken malzemelerden biridir. Bu özelliklerinden dolayı da yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot

olarak, antibakteriyel olarak, kemik implantlarında biosensör ve biouyumlu malzeme olarak kullanılmasının yanı sıra son zamanlarda TiO₂' nin fotokatalitik özelliğinden de faydalanılmaktadır (Lee, 2003), (Madhugin, 2004), (Wathanaorun, 2005), (Yuan ve Su, 2004).

Fotokatalitik özellik, ultraviyole (UV) ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyi-

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir, TÜRKİYE.
Tel: 90-232-412 7481, Faks: 90-232-412 7452, E-posta: aslihan.suslu@deu.edu.tr

²Toyota Technological Institute, Materials Processing Lab, Toyota Technological Institute, 468 8511, Nagoya, JAPONYA.

ci) ortam oluşturan bir yarı iletken olarak açıklanabilir. Fotokatalitik etkiye sahip malzeme ışığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Böylece içinde bulunduğu organik çözeltiyi parçalar ve çözelti konsantrasyonunun düşmesine neden olur. Çözelti konsantrasyonu düştükçe çözelti rengi açılır aynı zamanda çözeltinin absorbans değeri de düşer. (Hamal, 2007), (Liao, 2006), (Madhugin, 2004). TiO_2 ' in fotoaktivitesini artırmak amacıyla içerisinde Pt (Platinyum), Au (Altın), Ag (Gümüş), gibi soy metaller ilave edilebilmektedir. Bu elementler TiO_2 'nin bant aralığının değişmesi ve normal güneş ışığında da fonksiyonel olarak görevini yerine getirebilmesini sağlarlar. Ag ucuz ve eldesinin de kolay oluşu nedeniyle Au ve Pt' a oranla daha çok tercih edilmektedir (Hamal, 2007), (Lim, 2006), (Seery, 2007), (Tan, 2003).

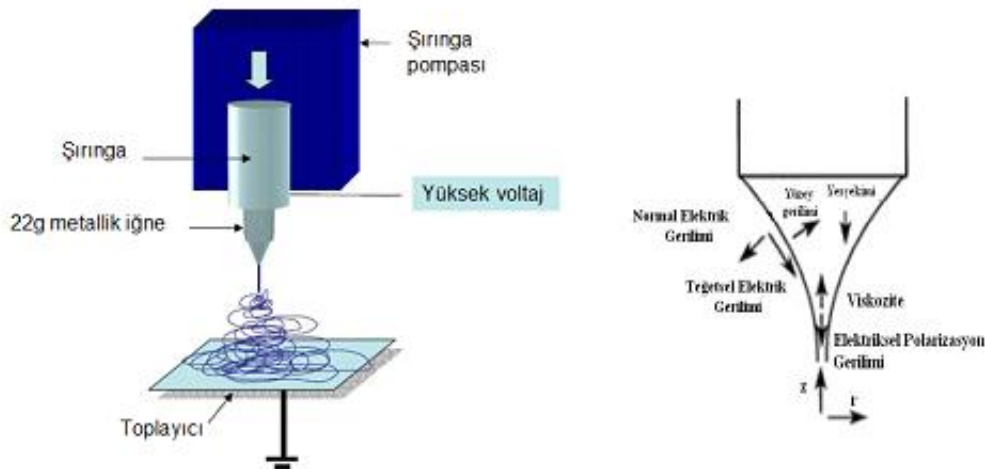
Nanofiber, nanotüp (boşluklu fiber) ve dolgu nanofiber malzemeler, mekanik, elektronik ve diğer birçok özelliklerinden dolayı nanoteknolojinin en ilgi çekici konuları arasında yer almaktadır. Bu malzemelerin üretiminde kullanılacak birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak bu yöntemlerin hepsinde de üretilen nanofiber ve nanotüpler süreksiz olmaktadır. Bu süreksizlik üretilen malzemelerin uygulama alanlarında bir takım zorluklara neden olmaktadır (Li, 2006), (Live Xia, 2004), (Suslu, 2006). Elektro-eğirme teknolojisi sol-jel yöntemi ile birleştirildiğinde, polimer veya seramik çözeltiden belirli bir elektrik alan altında sürekli nanofiber, nanotüp ve dolgu nanofiber üretimi sağlamaktadır (Li, 2006). Elektro-eğirme (elektrospinning), katı ve boşluklu içyapılı, uzun boylarda, homojen çapta ve çeşitli kompozisyonlarda nanofiber üretimi sağlayan

bir yöntemdir. Bu proses 3 temel bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler yüksek voltaj güç sağlayıcısı, spinneret (metalik iğne) ve toplayıcıdır (Şekil 1). Spinneret, içerisinde polimer solüsyonu veya eriği bulunan bir şırınga ile birleşiktir. Şırınga pompasının kullanımı ile solüsyon iğneye doğru sabit ve kontrol edilebilir bir hızda beslenir. Yüksek voltaj uygulandığı zaman (1 ile 30 kV arası genellikle) iğne ağızında asılı duran polimer damlacığı elektriklenir ve indüklenmiş yük yüzeye eşit olarak dağıtılır. Elektrostatik etkileşimlerin altında; sıvı damla, Taylor koniği olarak bilinen bir konik nesne içine doğru şekil değişimine uğrar. Bu elektriklenmiş jetin uzaması ipliksi yapı oluşur. Sıvı jetin devamlı uzamasıyla ve çözücünün buharlaşmasıyla beraber çapı 10-200 nm aralığında nanofiberler üretmek mümkündür. Elektro-eğirme yöntemi yüksek yüzey alanı/ hacim oranı, yüksek uzunluk/çap oranı ve gözenek boyutunu kontrol edilebilir olanağı sağlar (Li, 2006), (Li ve Xia, 2004).

Yapılan bu çalışmada titanyum alkoksit ve gümüş nitrat kullanılarak sol-gel çözeltisi hazırlanmış ve elektro-eğirme yöntemi ile Ag katkılı TiO_2 nanofiberler üretilmiştir. Üretilen nanofiberler XRD, SEM ve DTA/TG ile karakterize edilmiştir. Üretim parametrelerinin nanofiberlerin yapısına etkisi incelenmiş ve üretilen nanofiberlere yapılan fotoaktivite deneyi ile Ag katkılı TiO_2 nanofiberlerin fotokatalitik özelliği belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın deneysel kısmında öncelikle elektro-eğirme işlemi için gerekli çözelti sol-gel yöntemi ile hazırlanmıştır. Titanyum isopropoksit, glacial asetik asit ve etanol oda sıcaklığında atmosferik koşullarda 15 dk süreyle



Şekil 1. Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretiminin şematik gösterimi

karıştırılmış. Ardından polimerleşmeyi sağlamak amacı ile çözelti içerisinde PVP (C_6H_9NO)_n etanol içerisinde çözülerek eklenmiştir. Elde edilen çözelti 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve gümüş nitrat ($AgNO_3$) ilavesinin ardından karıştırma işlemine 2 saat süreyle devam edilmiştir. Çözeltinin pH değerleri standart pH metre kullanılarak ölçülmüş ve 2,89 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan çözelti 10 ml'lik 22 g paslanmaz çelik uçlu bir şırınga içerisinde çekilerek elektro-eğirme düzeneğine yerleştirilmiştir ve yaklaşık 2 kV/cm lik elektrik alan uygulanarak üretilen nanofiberler alüminyum folyo, cam ve 316 l çelik altlık üzerine biriktirilmiştir.

Üretilen nanofiberler 600 ° C' de 2 saat ısıtma işlemine tabi tutularak PVP'nin giderilmesi, amorf yapının kristalize olması ve Ag katkılı TiO_2 nanofiber oluşumu sağlanmıştır.

Titanyum isopropoksit, gümüş nitrat, asetik asit, PVP karışım çözeltisinden alınan kurutulmuş örneğin oksitlenme sıcaklığını ve ağırlık kayıplarını belirlemek amacıyla azot atmosferinde DTA/TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanofiberlerin faz analizi Rigaku D/Max. 2200/RC model XRD cihazı ile yapılmış ve nanofiberlerin yapıları Phillips XL-30S FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile belirlenmiştir. Bu çalışmada fotoaktivite deneyleri Optimum-One UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Nanofiberler metilen mavi çözeltisi içerisinde 1 gün süreyle bekletilmiş ve metilen mavisinin çözeltisinin görünür ışıkta parçalanması incelenmiştir.

3. SONUÇLAR/TARTIŞMA

Jelleşme olaylarında çözeltinin asidik veya bazik karakter göstermesi jel yapıdaki fiberlerin kristalleşmesinde etkilidir. Asidik etkilerden dolayı jel yapıda gerilimler oluşmaktadır ve üretimin daha sonraki kademelerde ise nanofiberlerde mikro veya nanoçatlakların oluşumuna neden olmaktadır. Bundan dolayı çözeltilerin pH değerleri standart pH metre kullanılarak ölçülmüş ve 2,89 olarak tespit edilmiştir. Bu değer çözeltinin asidik karakterde olduğunu göstermektedir.

Şekil 2'de Ag- TiO_2 jel tozuna ait DTA/TGA analizini gösterilmektedir. DTA analiz sonucuna göre 2 endotermik ve 1 adet ekzotermik pik görülmüştür. 1. endotermik pik Ag- TiO_2 jel tozundaki yüzey suyunun uzaklaşması sonucu gerçekleşen endotermik reaksiyondur. Söz konusu reaksiyon 47-170° C aralığında gerçekleşmiştir. 204-291° C aralığında küçük bir ekzotermik pik elde edilmiştir.

2. endotermik pik ise 398-499° C aralığında gerçekleşmiş şiddetli bir endotermik olup PVP'nin parçalanma ve yanma reaksiyonunu göstermektedir. TG analiz sonuçlarına bakıldığında ise DTA analiz sonuçlarına paralel olarak 1. endotermik pikin olduğu sıcaklık aralıklarında yüzey suyunun uzaklaşması sonucu ~%12'lik bir ağırlık kaybı görülmüştür. 2. endotermik reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralıklarında ise PVP'nin parçalanma/yanma reaksiyonu sonucunda ~ %23'lik bir ağırlık kaybı görülmüştür. Toplam ağırlık kaybına bakıldığında ise 1000° C'ye kadar ~%49.5'lik bir ağırlık kaybı görülmüştür.

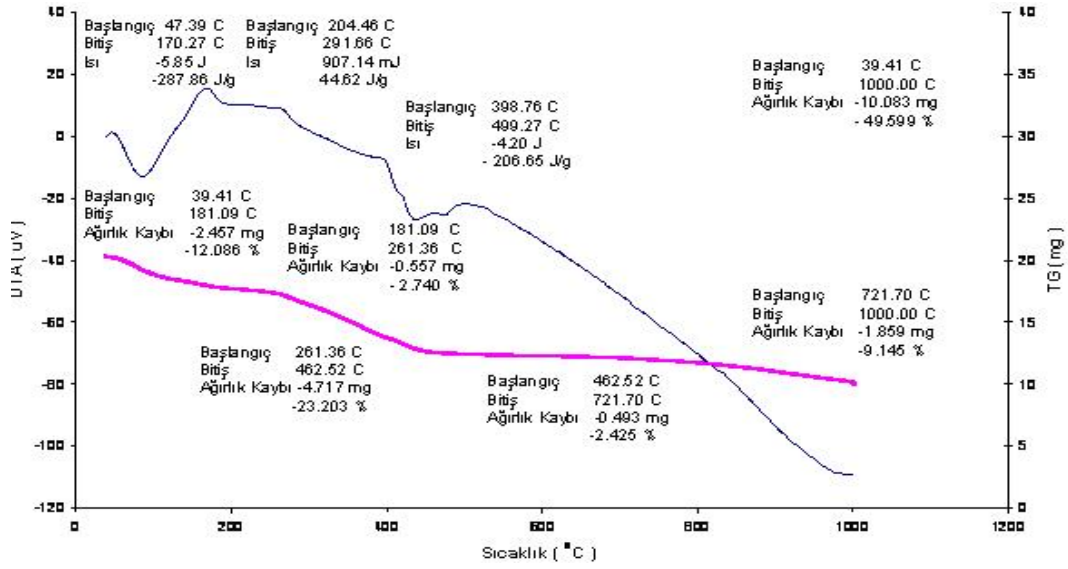
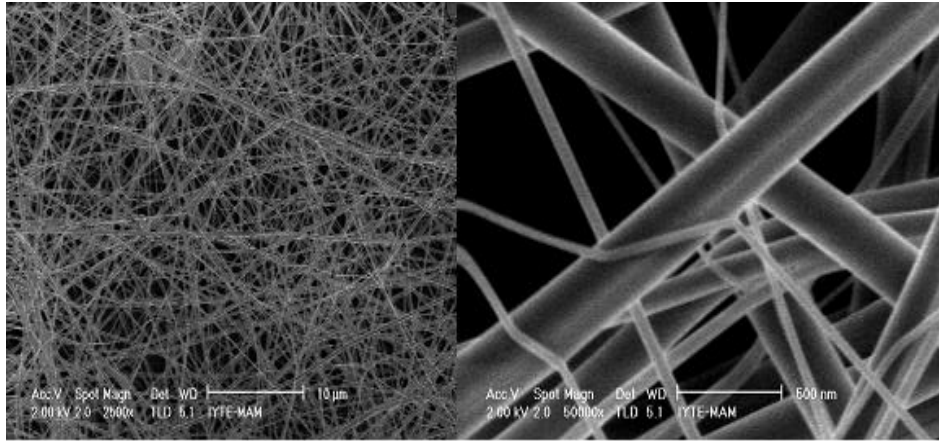
Elektro-eğirme yöntemi ile $AgNO_3/PVP/TiO_2$ nanofiberlerin ısıtma işlemi öncesi 2500x ve 50000x büyütmede alınmış SEM görüntüleri Şekil 3'de görülmektedir. 600 °C de 2 saat süreyle yapılan ısıtma işlemi ardından nano yapı içerisindeki polimerik yapılar uzaklaşması nedeniyle Şekil 4 deki değişiklikler görülmektedir.

Yaklaşık 2 kV/cm elektrik alan altında üretilen ve ısıtma işlemine tabi tutulan Ag katkılı TiO_2 nanofiberlerin çapı ortalama 56 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 5). Yapılan EDS analizi sonucu nano yapıda 1:8 oranında Ag ve Ti olduğu belirlenmiştir. EDS analizinde görülen Fe, Cr ve C elementlerinin varlığı altlık olarak kullanılan 316 L paslanmaz çelikten kaynaklanmaktadır (Şekil 6).

Titanyumdioksitin, rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç tip kristal yapısı bulunmaktadır [8]. 600° C' de kalsine edilmiş nanofiberlere yapılan XRD analizine göre yapının tamamen anataz kristal (JCPDS 21-1272) yapısından rutil yapısına (JCPDS 21-1276) geçiş gösterdiği Şekil 7' de görülmektedir.

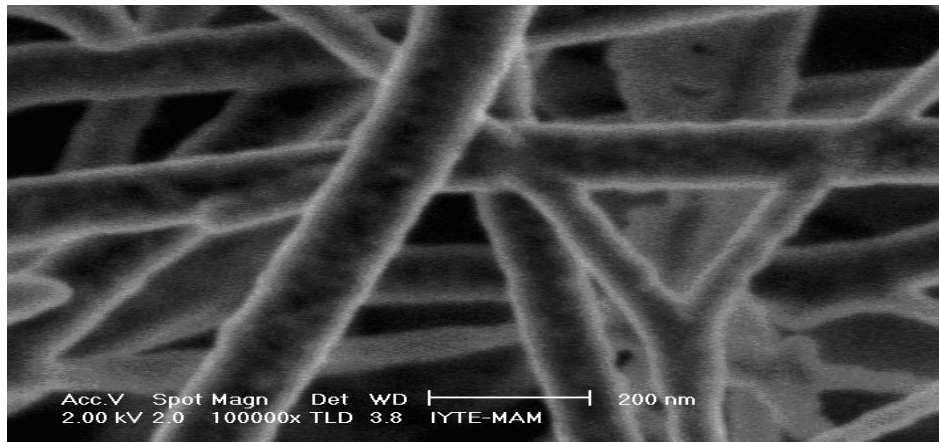
Fotoaktivite deneyinde fotokatalitik etkiye sahip malzemenin içine konduğu çözeltinin konsantrasyonu ve buna bağlı olarak absorban- sı incelenir. Bir çözeltinin absorbanı belirli bir dalga boyunda ışığı ne kadar absorbe ettiğidir. Spektrofotometre çözeltiye belirli dalga boyu aralıklarında ışık göndererek ne kadarının dedektöre ulaştığını ve ne kadarının absorblandığını hesaplar. Her sıvı için farklı dalga boyunda maksimum absorban değeri vardır. Konsantrasyon ölçümleri bu dalga boyunda yapılır (Ramaswamy, 2008).

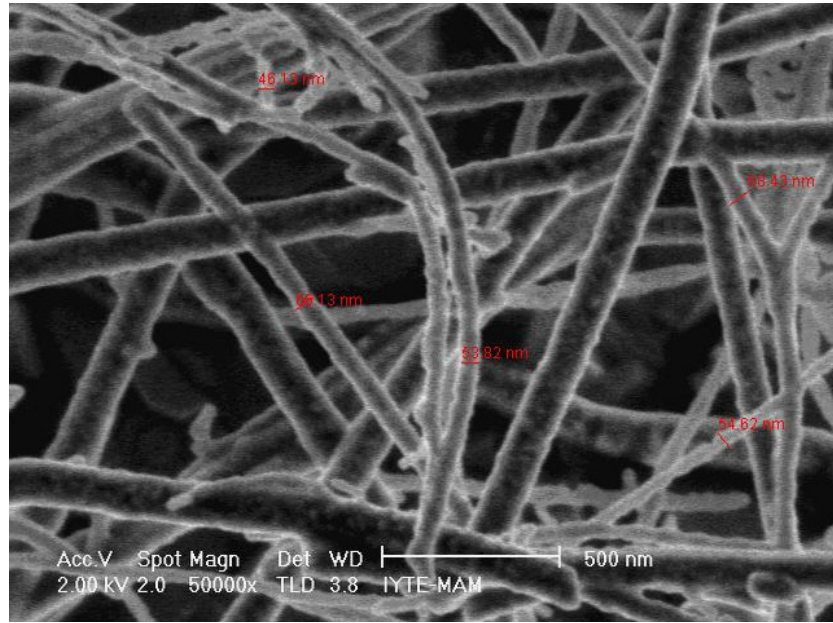
Fotokatalitik etkiye sahip malzemenin zamanla içinde bulunduğu organik çözeltiyi parçalaması ve böylece çözelti konsantrasyonunun düşmesi beklenir. Parçalanma nedeni ile organik çözelti konsantrasyonu düştükçe çözelti rengi açıldığı gibi çözeltinin absorban değeri de düşer (Ramaswamy, 2008), (Seery, 2007), (Suslu, 2006). Bu yöntemde genel olarak Rodamin - B, Metilen mavisinin ve Metil oranji gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Şekil 2. Ag-TiO₂ jel tozuna ait DTA/TG analizi

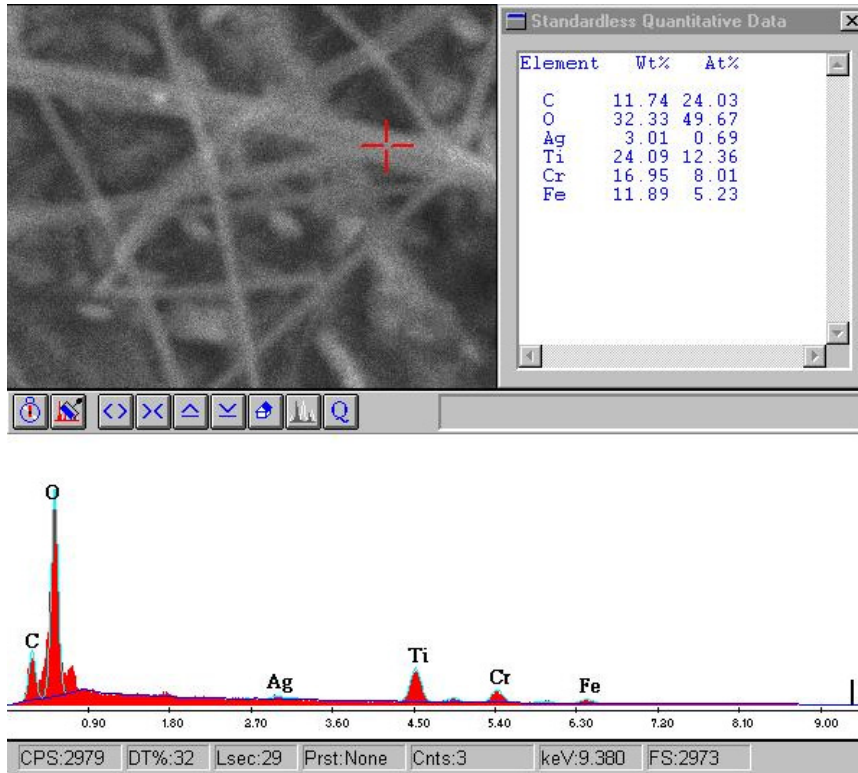
Şekil 3. Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin ısı işlem öncesi SEM görüntüsü

a)2500x büyütme b)50000x büyütme

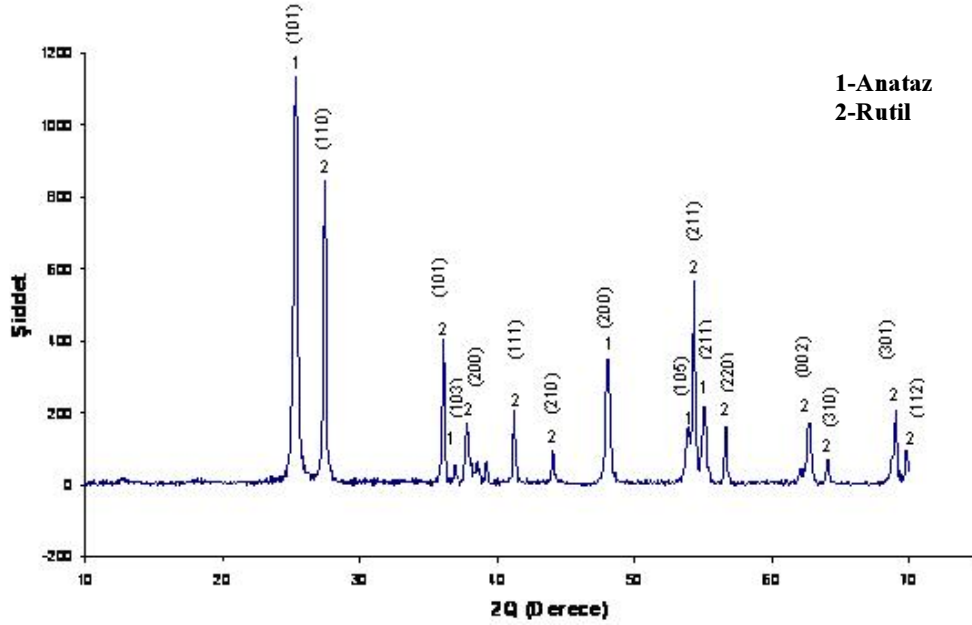
Şekil 4. Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin 600^oC de ısı işlemi ardından SEM görüntüsü



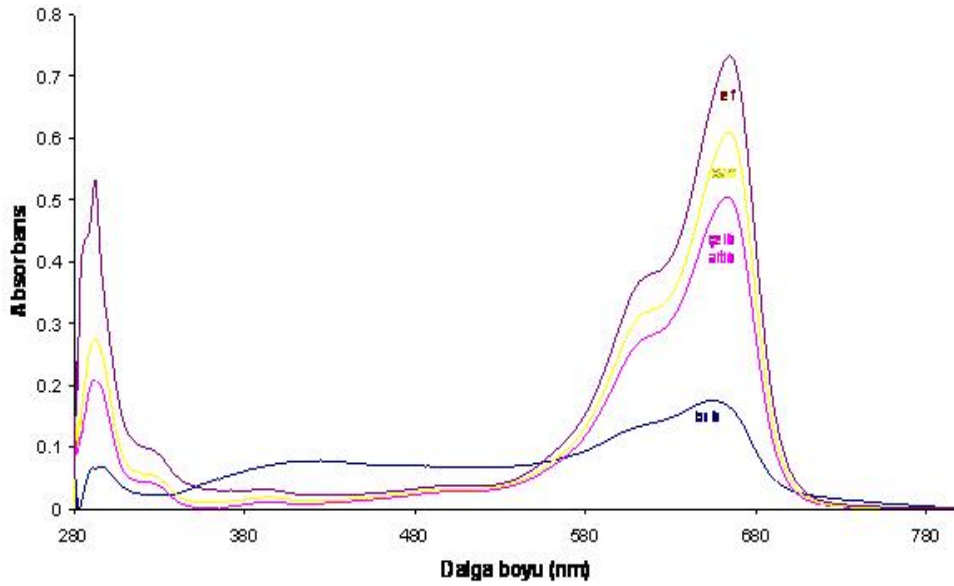
Şekil 5. Üretilen nanofiberlerin çap ölçümü



Şekil 6. Nanofiber üzerinden alınan EDS sonucu



Şekil 7. Üretilen fiberlerin XRD pikleri

Şekil 8. Ag katkılı TiO₂ nanofiberlerin absorbanans değişimi

Bu bileşikler organik yapıdır ve renkleri konsantrasyon değişimi ile açılmaktadır (Ramaswamy, 2008). Virüs ve bakterilerde organik yapıları için metilen mavisinin parçalanması bu yapılarında güneş ışığı altında parçalanabileceğini göstermektedir (Liao, 2006).

Değişik altlıklar üzerine ve bulk olarak toplanan nanofiberlerin fotokatalitik özellikleri Şekil

8’ de görülmektedir. Fotokatalitik etkiye sahip gümüş katkılı nanofiberler zamanla içinde bulunduğu metilen mavisi çözeltisini parçalamış ve çözeltinin konsantrasyonunda düşmeye neden olmuştur. Çözelti konsantrasyonu düştükçe çözelti rengi açıldığı gibi çözeltinin absorbanans değeri de düşmüştür. Üretilen Ag katkılı TiO₂ nanofiberlerin yüzey alanının fazla olması organik çözeltiyi parçalama yüzdesini artırır (Hamal,

2007), (Ramaswamy, 2008), (Tan, 2003). Grafikten de anlaşıldığı üzere en fazla parçalanma % 76'lık oranla bulk malzemede gerçekleşmiştir. Çelik ve cam altlık üzerine toplanan nanofiberlerin metilen mavisini parçalama oranları ise sırasıyla % 31 ve % 17 dir.

Bu çalışmada, Ag katkılı TiO₂ nanofiberler başarı ile üretilmiştir. XRD analizi sonucu üretilen fiberlerdeki TiO₂ yapısının anataz ve rutilden oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizi ile nanoyapıda 1:8 oranında Ag ve Ti olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisini %76 oranında parçalayan. Ag katkılı TiO₂ nanofiberler fotokatalitik özelliğe sahiptir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada SEM görüntülerinin alınmasını sağlayan İYTE-MAM'a, ve katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Bor Enstitüsü (BOREN), ve Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu'na (BAP) teşekkür ederiz. Ayrıca fotokatalitik deneylerinde bilimsel katkılarından dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Kadriye ERTEKİN'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Hamal, D.B. ve Klabunde, K.J. (2007). Synthesis, characterization and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulphur doped TiO₂. vol 311, Journal of Colloid and Interface Science, ss. 514-522.
- [2] Lee, S.H., Tekmen, C. ve Sigmund, W.M. (2005). Three-point bending of electrospun TiO₂ nanofibers. Vol 398, Materials Science and Engineering A, ss.77-81
- [3] Li, D., J.T., McCann ve Xia, Y. (2006). Electrospinning: A simple and versatile Technique for producing Ceramic nanofibers and nanotubes.Vol 89 J.Am.Ceram. Soc, ss.1861-1869.
- [4] Li, D. ve Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel. Vol.16, Adv. Mat. Materials.
- [5] Lim, S.K., Lee, S.K., Hwang, S.H. ve Kim, H. (2006). Photocatalytic deposition of silver nanoparticles onto organic/inorganic composite nanofibers. Vol. 291, Macromolecular Materials and Engineering, ss. 1265-1270.
- [6] Liao, J., Chen, H., Chang, C., Chiu, S., Chen, Z. (2006). Thin-film photocatalytic TiO₂ phase prepared by magnetron sputtering deposition, plasma ion implantation and metal vapor vacuum arc source. Vol 515, Thin Solid Films, ss. 176 – 185.
- [7] Madhugin, S., Sun, B., Smirniotis, P.G., Ferraris, J.P., Balkus Jr, K.J. (2004). Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers. Vol 69, Microporous and Mesoporous Materials, ss.77-83.
- [8] Ramaswamy, V., Jagtap, N.B., Vijayanand, S., Bhange, D.S., Awati, P.S. (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods. Vol 43, Materials Research Bulletin, ss. 1145-1152.
- [9] Seery, M.K., George, R., Floris, P. ve Pillai, S.C. (2007). Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photochemistry and photobiology A: Chemistry, vol 189 ss. 258-263.
- [10] Suslu, A. (2006). Elektro-eğirme yöntemiyle TiO₂ nanofiber üretimi ve karakterizasyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi lisans bitirme tezi.
- [11] Tan, T.T.Y., Yip, C. K., Beydoun, D. ve Amal, R. (2003). Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions. Vol. 95, Chemical Engineering Journal, ss. 179-186.
- [12] Wathanaorun, J., Pavarajarn, V. ve Supaphal, P. (2005). Titanium (IV) oxide nanofibers by combined sol-gel and electrospinning techniques: preliminary report on effect of preparation conditions and secondary metal dopant. Vol 6, Science and Technology of Advanced Materials, ss. 240-245.
- [13] Yuan, Z.Y. ve Su, B.L. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. Vol 241, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, ss. 173-183.



Aslıhan SÜSLÜ, 2006 yılında DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. 2006 yılında DEÜ Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansa başlamıştır. 2006 yılında TÜBİTAK

Yurt İçi yüksek lisans bursiyeri olmaya hak kazanmıştır ve 2007 yılından beri aynı bölümde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.



Mehtap ÖZDEMİR, 2002 yılında Ege Üniversitesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi'nden yüksek lisans derecesini aldı. Şu an TÜBİTAK Yurt İçi Doktora

Bursiyeri olarak Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde doktora yapmaktadır.

Ümit CÖCEN, 1977 yılında Ege Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1981 yılında aynı bölümden yüksek lisans derecesini aldı. 1991 yılında doktorasını Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Malzeme Anabilim Dalı'nda tamamladı. 1996 yılında doçent ünvanını alan Ümit Cöcen 1997 yılında profesör ünvanı aldı. 1997 senesinde DEÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü kurucu üyeleri arasında bulunan Ümit Cöcen halen bu bölümde görevini sürdürmektedir.



Erdal ÇELİK, 1993 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1995 yılında aynı bölümden yüksek lisans derecesini aldı. 2000 yılında doktorasını Sakarya ve Florida State Üniversitelerinde tamamladı. 2002 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı'nda yardımcı doçent ünvanını alan Erdal ÇELİK, 2005 yılında DEÜ Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde halen görevini sürdürmektedir.