

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ISI YALITIMI UYGULAMALARI İÇİN CAM NANOLİF ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahsen ÜNAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ISI YALITIMI UYGULAMALARI İÇİN CAM NANOLİF ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ahsen ÜNAL
(506141026)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK OSKAY

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141026 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ahsen ÜNAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ISI YALITIMI UYGULAMALARI İÇİN CAM NANOLİF ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK**

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Melek M. EROL TAYGUN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 17 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 13 Aralık 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK OSKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, manevi desteğini her an hissettiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Melek EROL TAYGUN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, iyi niyetliliği, samimiyeti ve dostluğuyla bende ki yeri her zaman ayrı olan Kim. Yük. Müh. Ayşen AKTÜRK'e çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarındaki karakterizasyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, beni her zaman güleryüzle karşılayan ve çözüm üretebilmek için elinden geleni yapan Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN'e ve Kadir YENER'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar ortamında arkadaşlıklarıyla beni yalnız bırakmayan, her konuda yardımlarıyla bana destek olan Kim. Yük. Müh. Hande DEMİR DÜZ'e, Ar. Gör. Hava ÇAVUŞOĞLU'na, Ar. Gör. Nuray YERLİ'ye ve Kimya Müh. Alev AKBAŞ'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana destek olan, ilgisini esirgemeyen ve beni bu günlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Dünyaya geldiği günden beri hayatıma neşe katan, Mustafa Kerem ÜNAL'a özel teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2017

Ahsen Ünal
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. NANOTEKNOLOJİ	3
2.1 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	4
2.1.1 Biyomedikal uygulamalar	4
2.1.1.1 Yara örtü malzemesi	4
2.1.1.2 İlaç salınım sistemleri	5
2.1.1.3 Doku yapı iskelesi sistemleri	5
2.1.2 Kozmetik uygulamaları.....	5
2.1.3 Tarım ve gıda uygulamaları	6
2.1.4 Çevresel uygulamalar.....	6
2.1.5 Otomotiv ve havacılık.....	7
2.1.6 Elektronik ve optik uygulamaları.....	7
2.1.7 Tekstil uygulamaları	7
2.1.8 İnşaat (yapı) uygulamaları	8
2.1.9 Enerji uygulamaları.....	8
2.1.9.1 Yakıt hücreleri.....	8
2.1.9.2 Güneş enerjisi.....	8
2.1.9.3 Lityum-iyon pilleri	9
2.2 Yalıtım Malzemeleri	9
2.2.1 İnorganik ve organik malzemeler	10
2.2.2 Kombine ve yeni teknolojik malzemeler	10
2.2.3 Cam yünü üretimi.....	10
2.2.4 Taş yünü üretimi	11
2.2.5 Genleştirilmiş polistren üretimi	11
2.2.6 Ekstrüde polistren üretimi	12
3. NANOLİFLER	13
3.1 Nanolif Üretim Yöntemleri	13
3.1.1 Faz ayrımı yöntemi	13
3.1.2 Kalıp-sentezi yöntemi	14
3.1.3 Çekme yöntemi	15
3.1.4 Kendiliğinden tutunma (self-assembly) yöntemi.....	15
3.1.5 Yaş-kimyasal (wet-chemical) sentez yöntemleri	16
3.1.5.1 Hidrotermal sentez yöntemi	16

3.1.5.2 Solvotermal sentez yöntemi	16
3.1.5.3 Sol-jel yöntemi	16
3.1.6 Elektrosinning yöntemi	20
3.1.6.1 Elektrosinning yönteminde etkili parametreler	22
3.2 Nanoliflerin Sınıflandırılması.....	25
3.2.1 Polimerik nanolifler.....	25
3.2.2 Karbon nanolifler	26
3.2.3 Organik/inorganik (hibrit) nanolifler	26
3.2.3.1 Seramik nanolifler	27
3.3 Sol-Jel Metodu Ve Elektrosinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
4.1 Malzemeler.....	35
4.2 Sol-Jel Çözeltisinin Hazırlanması	35
4.3 Elektrosinning Çözeltisinin Hazırlanması.....	35
4.4 Elektrosinning.....	36
4.5 Isıl İşlem	37
4.6 Karakterizasyon	38
4.6.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
4.6.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	38
4.6.3 X-ışınları kırınımı analizi (XRD).....	38
4.6.4 Yoğunluk ölçümü.....	38
4.6.5 Isı iletim katsayısı ölçümü.....	38
4.6.6 Yanmazlık testi.....	39
4.7 Lif Morfolojisinin ve Çapının Optimizasyonu	41
4.7.1 Cam nanoliflerin hazırlanması	41
4.7.2 Box-Behnken deney tasarımı	41
5. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	43
5.1 Ön Çalışmalar.....	43
5.2 Box-Behnken Deney Tasarımı Sonuçları	43
5.3 SEM Analizi Sonuçları.....	48
5.4 FTIR Analizi Sonuçları	49
5.5 XRD Analizi Sonuçları.....	50
5.6 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları.....	52
5.7 Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları	52
5.8 Yanmazlık Testi Sonuçları	52
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
6.1 Sonuçlar.....	53
6.2 Öneriler.....	55
KAYNAKLAR.....	57
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans analizi
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer-Emmett-Teller (Yüzey alanı analizi)
CE	: Conformance European Standartları
EtOH	: Etil alkol
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ISO	: International Organization for Standardization
K.Ö.	: Kalsinasyon öncesi
PCL	: Polikaprolakton
PEO	: Polietilenoksit
PEG	: Polietilenglikol
PES	: Polietersülfon
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PVA	: Polivinilalkol
PVAc	: Polivinil asetat
PVP	: Polivinilpirolidon
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikroskopu)
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TGA	: Termogravimetrik analiz
TTIP	: Titanyum (IV) izopropoksit
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını kırınım analizi)
UV	: Ultraviyole



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli yalıtım malzemelerinin özellikleri	11
Çizelge 3.1 : Elektrospinning ile üretilen çeşitli seramik nanolifler	28
Çizelge 4.1 : Cam nanoliflerin üretiminde kullanılan metal alkoksitlerin bileşimleri.....	36
Çizelge 4.2 : Çözelti parametreleri ve seviyeleri.....	41
Çizelge 5.1 : Box-Behnken tasarım matrisi ve deney sonuçları.....	43
Çizelge 5.2 : Yüzey yanıt modelinin sonuçları.....	45
Çizelge 5.3 : Yeni modelin yüzey yanıt modeli sonuçları.....	45
Çizelge 5.4 : Doğrulama deneylerinin sonuçları	48
Çizelge 5.5 : Numunelerin SEM fotoğraflarından hesaplanan nanolif çapları.....	49
Çizelge A.1 : Farklı Triton-x derişimleri kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar	68
Çizelge A.2 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sistemine ait elektrospinning sonuçları.....	70
Çizelge A.3 : ZrO_2 içeren sol-jel çözeltisinin elektrospinning sonuçları.....	72
Çizelge A.4 : Sol-pol karışım oranı ve polimer derişimine ait elektrospinning sonuçları	73
Çizelge A.5 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ sistemine ait elektrospinning sonuçları	75
Çizelge D.1 : Yanmazlık testi sonuçları	81



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 : Faz ayrımı yöntemiyle nanolif eldesi	14
Şekil 3.2 : Kalıp-sentezi yöntemi ile nanolif üretimi.....	14
Şekil 3.3 : Çekme yöntemi ile nanolif eldesi	15
Şekil 3.4 : Anyonik ksantan reçinesi ve pozitif yüklü kitosan oligomerlerinden kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanolif oluşumu ve nanoliflerin SEM görüntüsü	16
Şekil 3.5 : Sol-jel yöntemiyle farklı malzemelerin üretimi	17
Şekil 3.6 : (a) PVP/silika hibritinin moleküler yapısı (b) iç içe geçmiş SiO ₂ /polimer hibritinin ağ yapısının şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.7 : (a) Düzenli yapıda nanolif (b) öz-kabuk yapısında nanolif (c) rastgele ve (d) hizalı nanoliflerin SEM görüntüleri.....	20
Şekil 3.8 : Elektrosinning düzeneğinin şematik gösterimi (a) dikey (b) yatay elektrosinning düzenekleri	21
Şekil 3.9 : Polimer konsantrasyonunun nanolif morfolojisi üzerine etkisi: (a) %3 (b) %5 (c) %7 (d) %9 (ağırlıkça) PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri.....	23
Şekil 3.10 : Viskozitesi (a) 13 cp (b) 74 cp (c) 289 cp (d) 1250 cp olarak ölçülen PEO polimer çözeltilerinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri.....	24
Şekil 3.11 : (a) 700°C’de kalsine edilen (b) 1000°C’de kalsine edilen niyobyum oksit/poli(vinil asetat) nanoliflerinin SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.1 : Elektrosinning cihazı.....	37
Şekil 4.2 : Kalsinasyon işleminde kullanılan muffle fırını	37
Şekil 4.3 : Kalorimetre bombası deney düzeneği ve yanma testine ait sıcaklık/zaman eğrisi örneği.....	40
Şekil 4.4 : Yapı malzemelerinin ISO 13501 standartlarına göre yanmazlık sınıfları.....	40
Şekil 5.1 : Deney tasarım matrisine göre üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 5.2 : Modele ait “izoterm” grafikleri	46
Şekil 5.3 : (a) Normal dağılım grafiği ve (b) artık değer grafiği	47
Şekil 5.4 : TiO ₂ -SiO ₂ -ZrO ₂ -CeO ₂ nanoliflerinin (a) kalsinasyon öncesi (b) kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.....	48
Şekil 5.5 : Cam nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve sonrasına ait FTIR grafikleri	50
Şekil 5.6 : TiO ₂ -SiO ₂ -ZrO ₂ -CeO ₂ nanoliflerinin XRD diyagramı	51
Şekil A.1 : (a) %60 TiO ₂ -%40 SiO ₂ (b) %65 TiO ₂ -%35 SiO ₂ (c) %70 TiO ₂ -%30 SiO ₂ (d) %75 TiO ₂ -%25 SiO ₂ sistemlerine ait SEM görüntüleri	70
Şekil A.2 : (a) %10 ZrO ₂ (b) %8 ZrO ₂ (c) %7 ZrO ₂ (d) %6 ZrO ₂ (e) %5 ZrO ₂ içeren sistemlere ait SEM görüntüleri	72
Şekil A.3 : (a) %65 TiO ₂ -%28 SiO ₂ -%6 ZrO ₂ -%1 CeO ₂	

(b) %65 TiO ₂ -%27 SiO ₂ -%6 ZrO ₂ -%2 CeO ₂	
(c) %65 TiO ₂ -%25 SiO ₂ -%6 ZrO ₂ -%4 CeO ₂	
(d) %65 TiO ₂ -%28 SiO ₂ -%5 ZrO ₂ -%2 CeO ₂	
(e) %65 TiO ₂ -%29 SiO ₂ -%4 ZrO ₂ -%3 CeO ₂	
sistemlerine ait SEM görüntüleri.....	75
Şekil B.1 : TiO ₂ -SiO ₂ nanoliflerinin (a) kalsinasyon öncesi	
(b) kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri	77
Şekil B.2 : TiO ₂ -SiO ₂ -ZrO ₂ nanoliflerinin (a) kalsinasyon öncesi	
(b) kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri	77
Şekil C.1 : Numunelerin 700°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasına ait	
XRD grafikleri.....	79
Şekil C.2 : Numunelerin 800°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasına ait	
XRD grafikleri.....	79
Şekil C.3 : Numunelerin 900°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasına ait	
XRD grafikleri.....	79



ISI YALITIMI UYGULAMALARI İÇİN CAM NANOLİF ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Nanoteknoloji alanı; filtrasyon, ilaç salınım sistemleri ve doku mühendisliği uygulamalarında, elektronik, optik, kozmetik ve enerji gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmak üzere nano ölçekte üstün özellik ve performansa sahip malzemelerin geliştirilmesini kapsamaktadır. Lif çapının nanometre düzeyine indirilmesi, malzemelerin yüzey/hacim oranını artırmakta ve liflerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir.

Elektrospinning yöntemi, çok çeşitli sayıda malzemeden nanolif üretimi için çok yönlü, basit ve ekonomik olarak uygulanabilir bir prosestir. Sol-jel ve elektrospinning yöntemlerinin birleştirilmesiyle düşük sıcaklıklarda, yüksek saflıkta ve homojenlikte nanolifler üretilebilmektedir.

Cam yünü gibi geleneksel ısı yalıtım malzemelerine eşsiz bir alternatif olarak, cam nanolifler yüksek düzeyde ısı yalıtımı sağlamaktadır. Nanoliflerde lif tabakaları arasında havanın sıkıştırılması sayesinde, daha iyi bir ısı yalıtımı sağlanmaktadır.

Silisyum, titanyum ve zirkonyum gibi inorganik malzemelerden üretilen cam seramik membranların yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek sıcaklıklarda yüksek termal ve kimyasal kararlılık gösterdikleri bilinmektedir. Buradan yola çıkarak bu çalışmada, sol-jel ve elektrospinning yöntemleri birlikte uygulanarak ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilecek $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ sistemindeki cam nanoliflerin üretilmesi amaçlanmıştır.

DeneySEL çalışmanın ilk kısmında; nanolif morfolojisini ve çapını önemli derecede etkileyen çözelti değişkenleri olarak, polimer derişimi, sol/pol karışım oranı ve % asetik asit miktarı ile lif çapı arasındaki ilişki, üç değişkenli ve üç seviyeli Box-Behnken deney tasarımı uygulanarak belirlenmiştir. Sol-jel çözeltisi (TEOS, TTIP, $\text{ZrOCl}_2.8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce(NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$, etil alkol ve asetik asit) ve polivinilpirolidon (PVP)/etil alkol çözeltileri, Box-Behnken deney tasarımıyla belirlenen optimum değişken seviyelerine göre hazırlanmış ve birbiriyle karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiye elektrospinning işlemi uygulanarak cam nanolifler üretilmiştir. Yapılan ön çalışmalar ile, $\text{\%65TiO}_2\text{-\%28SiO}_2\text{-\%6ZrO}_2\text{-\%1CeO}_2$ sistemi iyi derecede mekanik dayanıklılık gösteren cam nanoliflerin üretimi için en uygun sol-jel bileşimi olarak belirlenmiştir. Nanoliflere 900°C 'de uygulanan ısı işlem sonrasında; SEM, FTIR ve XRD analizleri, yoğunluk ölçümü, ısı iletim katsayısı ölçümü ve yanmazlık testi uygulamalarıyla cam nanoliflerin karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada üretilen yüksek yoğunluk, düşük ısı iletim katsayısı ve yanmazlık gibi üstün özellikler gösteren cam nanoliflerin, ısı yalıtım malzemesi olarak endüstriyel uygulamalarda kullanıma uygun olduğu görülmüştür.



FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF GLASS NANOFIBERS FOR THERMAL INSULATION APPLICATIONS

SUMMARY

The field of nanotechnology involves developing a wide range of applications such as filtration, drug delivery, tissue engineering, protective clothing, electrical and optical, biomedical, cosmetic and energy applications. Reducing the fiber diameter into nanometer scale increases the surface-to-volume ratio of fibers and improves the mechanical properties of the fibers. This feature provides better mechanical qualities, like wetting behavior and fiber strength.

Nanofibers have attracted considerable attention due to their high surface to volume ratios, high porosity and high mechanical strength in various applications such as filtration, drug delivery, tissue engineering, electronics, insulation and many other fields.

Insulation is a highly energy efficient technique that conserves energy and provide thermal comfort. Fiberglass, mineral wool, foam and some other materials are typically used materials as an insulator. “Thermal insulation” is defined as a design process which limits the heat loss and gain in buildings and installations. Technically, the thermal insulation is achieved to reduce the heat transfer between two media at different temperatures. For example; different insulation materials are used in the ovens, windows, cold air tanks and walls. On the other hand, there may be more than one insulation material available for the same application. Various materials are used for thermal insulation in the buildings. Foams are used as coating materials in coating systems for exterior masonry. Double glazed systems are used in windows, plastic pipes and glass wool are used for heating and hot water applications.

The properties of the best heat insulating materials are cost-efficiency, environment friendly applicability, easy application, protection against acids, acid rain, insects and microorganisms, lightness and elasticity. Additionally, there should be no change in the thermal conductivity value and no degradation over time. Advantages of heat insulation are reducing energy consumption, contributing to the protection of the environment, providing thermal comfort, providing a healthy lifestyle, and reducing initial investment and operating costs. There are many kinds of insulation materials. Glass wool, stone wool, polystyrene foam, polyurethane, wood shavings, glass foam, phenol foam etc. can be given as examples for these materials.

Glass ceramic membranes that are manufactured from inorganic materials such as silica, titania, zirconia have high thermal and chemical resistance and stability at high temperatures and high mechanical strength by comparison with polymeric membranes. With high temperature resistance of zirconia ceramic, zirconia nanofibers have great potential for thermal insulation applications. The composition of glass strongly affects the surface morphology of glass ceramic membranes.

Basically, glass wool is used for insulation material. However, nanofiber glasses can be used for insulation purposes to be able to obtain insulation materials better than glass wool. As an unique alternative to traditional thermal insulating materials such as glass wool, glass nanofibers provides higher levels of thermal insulation. Nanoporous structure of glass nanofibers makes them highly thermal resistant materials. Compressing the air between the layers of nanofibers enhances the insulating facilities.

From this point of view, in this study, glass nanofibers in the system of SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 were fabricated by combined sol-gel and electrospinning techniques.

The sol-gel technique is a very facile method for obtaining both inorganic and organic-inorganic hybrid materials. The sol-gel technique provides opportunities for producing polymer/glass composite materials, which allow the formation of glass network under mild conditions. The sol-gel process is quite different from the solid-state processes and provides the control of the final product at the molecular level during the reaction.

Sol-gel chemistry is a rather complex process due to the large number of reaction variables (hydrolysis and condensation rate of metal alkoxide precursors, pH, temperature, mixing method, oxidation rate, etc.) that should be continuously checked to ensure good reproducibility of the synthesis protocol. The sol-gel procedure is a lab-scale method and used for industrial scale production. The sol-gel method has the main steps including the hydrolysis of the initiator, condensation of sol-gel active species such as alcohol or water, gelation, aging, drying and high temperature treatment.

Both single and multi-component glasses with uniform morphology can be prepared by sol-gel process at much lower temperatures than those required for traditional melt-quenched derived glasses. The main steps of producing glass ceramic nanofibers are: (1) preparation of the sol with suitable metal alkoxide precursor and polymer matrix, (2) electrospinning of the as-prepared solution to obtain polymer/glass nanofibers, (3) calcination of the as-spun nanofibers to yield glass ceramic nanofibers.

Recently, new TiO_2 -doped glass-ceramic nanofibers have been fabricated by sol-gel electrospinning method. Because these-ceramics comprise TiO_2 in its structure, it keeps peeling of the TiO_2 from the substrate. Fibers produced by combined sol-gel/electrospinning techniques have unique properties such as exceptional length, uniform diameter, various composition and high surface area, and can be applied to many fields.

Electrospinning is remarkably simple, versatile and cost-effective method for producing nanofibrous structures. Parameters and processing variables that affect the electrospinning process are; molecular weight and structure of the polymer, and polymer solution properties (concentration, viscosity, conductivity, surface tension), process parameters (applied voltage, flow rate, distance between the tip of syringe and collector) and ambient conditions (temperature, humidity).

Electrospinning method has recently become a topic of interest because the produced fibers at this method have diameters under micrometers in length and are suitable for a wide range of applications, such as filtering, reinforcing composites and biomedical devices. Advantages of this method can be explained as low cost, reproducibility and easy control of the fiber diameter.

Applied voltages between 7 kV and 30 kV can overcome the surface tension of a polymer solution. The polymer solution, charged in the electric field generated by the high voltage, moves toward the grounded metal surface. During this movement, as the

solvent evaporates from the medium, the polymer turns into a nanofiber structure by thinning as a result of various physicochemical processes.

Polymer type, polymer concentration, solvent type, applied voltage during electrospinning, flow rate of the polymer solution, temperature and humidity of the air are very effective parameters on the morphological structure of the nanofibers. For this reason, determining the optimum conditions is very important for obtaining the desired properties of the nanofibers.

As the first part of the study, response surface methodology based on a three-level, three-variable Box-Behnken design technique was used to model the resultant diameter of the as-spun nanofibers to be able to determine the optimum conditions for the production of the glass nanofibers. PVP concentration, content of acetic acid in the overall solvent and sol-gel (sol)/polymer (pol) mixing ratio which are the most effective electrospinning parameters on nanofiber size and morphology were determined. A second-order model was obtained to determine the relationship between the fiber diameter and electrospinning parameters. The individual and the interactive effects of these parameters on the fiber diameter were determined. It is aimed to obtain the minimum fiber diameter and the fiber structures without beads also, which has regular fiber morphology. As a result, 4% polymer concentration, 1:1 sol/ pol mixing ratio and 60.5% acetic acid content were determined as the optimum levels for which homogeneous fibers were obtained in a small fiber diameter and less beaded structure.

In the second part of the study, sol-gel mixture (TEOS, TTIP, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ethanol and acetic acid) and polyvinylpyrrolidone (PVP)/ethanol solutions were prepared and then they mixed together. The obtained mixture was used to fabricate nanofibers by electrospinning method. 65% TiO_2 - 28% SiO_2 - 6% ZrO_2 - 1% CeO_2 galss system was determined as the most suitable sol-gel composition for the production of glass nanofibers with good mechanical resistance based on the pre-experimental studies.

In order to remove the polymer from glass nanofibers, the heat treatment process was applied at 900°C. After calcination process, produced nanofibers were investigated by using SEM, FTIR and XRD analyses to determine whether the produced material provided the required properties. Insulation properties were investigated by applying nonflammability test, thermal conductivity measurement and density measurement. The nonflammability test of the sample was carried out with calorimeter bomb and according to ISO 1716 Standards. It was proved that the produced sample could be classified as A1 Class insulation material. According to CE Standards, materials that have thermal conductivity coefficients less than 0.065 W/mK are classified as insulation materials. Thermal conductivity meaurements were performed with Armfield HT10CX Heat Transfer Service Appliance and the thermal conductivity coefficient of the sample was measured as 0.02 W/mK. The density of the sample was determined with Archimedes densimeter, based on the determination of the density of the solid materials by flotation. Density of the sample was measured as 5682 kg/m³, which is 50 times greater than that of glass wool. It is observed from SEM images that the diameter of the 65% TiO_2 - 28% SiO_2 - 6% ZrO_2 - 1% CeO_2 nanofibers in the regular morphology was measured as 104 ± 39 nm after calcination. The fiber diameter decreases after calcination. It was also determined that the diameter of the fiber decreased with the addition of ZrO_2 and CeO_2 components in the glass system. The results of the FTIR analysis showed that all organic bonds belonging to PVP disappeared after calcination, and the polymer is removed from the nanofiber structure.

According to the XRD analysis, when the calcination temperature increased, the amorphous structure disappeared and crystalline structure occurred. XRD analysis results showed that TiO_2 and ZrO_2 anatase and rutile phases coexisted after calcination at 900°C . After the calcination process, it was observed that the glass-ceramic structure occurred in the samples.

It was concluded that produced glass nanofiber structure, which has high density, low thermal conductivity coefficient and nonflammability may be possible candidates for the industrial applications as an insulating material.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Isı yalıtım malzemeleri, yüzeyden ısı kaybını önemli ölçüde azaltarak enerji tasarrufu sağlayan malzemelerdir. Teknolojinin hızla gelişimi ile birlikte, yüksek verimli ısı yalıtım malzemelerine olan ihtiyaç artmaktadır. Cam yünü, asbest ve taş yünü gibi geleneksel ısı yalıtım malzemeleri, yüksek teknoloji ürünü ekipmanların yalıtım gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu nedenle, yeni nesil yüksek verimli ısı yalıtım malzemelerinin geliştirilmesi önemli bir konu haline gelmiştir [1].

Enerji talebinin sektörel dağılımı incelendiğinde, konut ve sanayi sektörlerinde küresel enerjinin büyük bir bölümünün tüketildiği görülmektedir [2]. Geleneksel yakıtların kullanımının ve sera etkisi oluşturan CO₂ emisyonlarının azaltılması için, enerji verimliliği ve enerji tasarrufu konusunda yoğun araştırmalar mevcuttur. Küresel CO₂ emisyonlarının en önemli kaynağı olan binalarda ısı yalıtımı önemli bir konudur. Genleştirilmiş polistiren ve ekstrüde polistiren binalarda yaygın olarak kullanılan ısı yalıtım malzemeleridir [3].

Petrol, kömür, nükleer, rüzgar, jeotermal, hidroelektrik ve güneş enerjisi gibi birçok enerji kaynağı bulunmaktadır. Ancak, yüksek enerji tüketimi nedeniyle bu enerji kaynakları yetersiz kalmaktadır [4]. Hızlı enerji tüketimi ve sınırlı enerji kaynaklarının farkındalığı nedeniyle, birçok ülke için ısı yalıtımı büyük ilgi ve önem kazanmıştır. Çevresel sürdürülebilirlik ve enerji verimliliği açısından yalıtım önemli bir konudur [5].

Ayrıca, beyaz eşyalarda, fırınlarda, buzdolaplarında, vanalar, gaz veya elektrik kazanları gibi endüstriyel uygulamalarda ısı yalıtımı uygulanmaktadır [6]. Cam yünü en yaygın olarak kullanılan ısı yalıtım malzemesidir [7].

Bu çalışmada, ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilecek cam nanoliflerin üretimi amaçlanmıştır. Cam nanoliflerin üretimi için, çok yönlü elektrospinning ve sol-jel yöntemleri uygulanmıştır. Düzenli morfolojide ve minimum fiber çapında nanoliflerin üretilmesi için, çözelti değişkenleri ve ortalama lif çapı arasındaki ilişki üç değişkenli ve üç seviyeli Box-Behnken deney tasarımı yöntemiyle incelenmiştir.

Üretilen cam nanoliflere, 600-900°C aralığında değişen farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Cam nanoliflerin karakterizasyonları; SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri, yoğunluk ölçümü, ısı iletim katsayısı ölçümü ve yanmazlık testi uygulamalarıyla yapılmıştır. Üretilen cam nanoliflerin kalsinasyon işlemi sonrasında, yanmazlık, düşük ısı iletim katsayısı ve yüksek yoğunluk gibi üstün özellikler gösterdikleri belirlenmiştir.



2. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji en az bir boyutu nanometere ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ölçeğinde bulunan üstün özelliklere ve işlevlere sahip malzemelerin tasarımı, üretimi ve karakterizasyonunu kapsayan multidisipliner bir bilim ve mühendislik alanıdır. Nano ön eki, Yunanca'dan türetilmiştir ve bir metrenin milyarda biri, yaklaşık 6 karbon atomu veya 10 su molekülünün genişliğine eşit bir uzunluğu ifade eder [8].

Malzemenin en az bir dış boyutunun, ya da iç yapısına ait boyutunun 100 nm'nin altında olması durumunda bu malzeme için bilinen fizik ve kimya kuralları geçerli olamamaktadır. Bu nedenle, malzemeler nano ölçekte üretildiklerinde katı şekline kıyasla farklı özellikler gösterirler. Nano ölçekte üretilen malzemeler; mekanik dayanım, yüksek stabilite, ısı veya elektrik iletkenliği ya da yalıtkanlığı, manyetiklik gibi farklı özellikler kazanabilirler [9]. Örneğin; altın, katı şeklinde yüksek stabiliteye sahip ve kimyasal reaktivite göstermeyen bir soy metal iken, nano ölçekte üretildiğinde aktif bir katalizöre dönüşerek, reaktivite ve farklı elektronik özellikler göstermektedir [10, 11].

Nano ölçekteki ilk gözlemler 1914 yılında yayınlanan ve Richard Adolf Zsigmondy [12] tarafından gerçekleştirilen 10 nm ve daha küçük boyutlardaki nanomalzemeler konusundaki ayrıntılı çalışmasında yer almaktadır. Nanoteknolojinin kavramsal temelleri, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın "There's Plenty of Room at the Bottom" başlıklı konuşmasında açıklanmıştır [13]. Feynman, maddenin atomik ve moleküler seviyede (nano ölçekte) işlenebilmesi ve kontrol edilebilmesi fikrini ortaya atmıştır [14]. 1970'lerin başlarında Amerika Birleşik Devletlerinde elektron ışını litografisi tekniği ile 40-70 nm aralığındaki nanoyapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. "Nanoteknoloji" terimi, ilk olarak 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından, nanometre düzeyindeki mühendislik malzemelerinin üstünlüklerinden bahsederken kullanılmıştır [8].

Nanomalzemeler; nanokompozitler, nanokristalin malzemeler, karbon esaslı nano malzemeler ve metal esaslı nanomalzemeler gibi, nano ölçekteki geniş bir malzeme sınıfını kapsar [10, 11]. Nanomalzemeler; sıfır boyutlu (0-D), bir boyutlu (1-D), iki

boyutlu (2-D) ve üç boyutlu (3-D) malzemeler olarak sınıflandırılabilir [11]. Nanomalzemeler, üretim yöntemlerine göre ise iki gruba ayrılabilir. Moleküler nanoteknoloji olarak adlandırılan “Aşağıdan yukarıya” üretim tekniği, atom-atom ya da molekül-molekül şeklinde organik ve inorganik yapıların üretimini kapsar. “Yukarıdan aşağıya” üretim tekniğinde katı halindeki malzemenin boyutunun, mekanik aşınma ve aşındırma teknikleri ile nano ölçeklere indirilmesi söz konusudur [14].

Nanomalzeme sınıfına giren nanokompozitler; üstün mekanik, optik, elektronik ve termal özellikler göstermektedirler [11]. Nanoteknolojideki son gelişmeler, birçok farklı alanda kullanılabilen geliştirilmiş fiziksel, kimyasal, mekanik özelliklere sahip işlevsel ileri teknolojide malzemelerin üretimine olanak sağlamaktadır. Çeşitli nano yapı malzeme takviyeli polimer kompozitler ve nano üretim teknikleri birçok endüstriyel uygulama için talepleri karşılayabilecek hafiflik, termal ve yapısal stabilite, iletkenlik, dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahip nanokompozitlerin geliştirilmesine zemin oluşturmuştur. Bu üstün özelliklerinden dolayı nanokompozitlerden, enerji depolama, biyoteknoloji, elektronik, kozmetik, iletişim, koruma ve enerji gibi birçok endüstriyel uygulamada faydalanılmaktadır [15].

2.1 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji; hızla gelişen tekniklerle nano ölçekte üstün özellik ve performansa sahip gelişmiş malzemelerin üretimi ve karakterizasyonunun yanı sıra tıp, elektronik, kimya, çevre, enerji, savunma ve çeşitli mühendislik alanlarında ulaşılabilir sınırların büyük oranda genişletilmesini vaat ederek, son yıllarda bilimsel ve endüstriyel anlamda büyük önem kazanmaktadır [16, 14].

2.1.1 Biyomedikal uygulamalar

2.1.1.1 Yara örtü malzemesi

Hidrojeller, hidrokolloidler ve aljinat tuzları yara örtüsü malzemesi olarak kullanıldığı bilinen malzemelerdir. Yüksek antimikrobiyel etki gösteren gümüş nanopartiküllerinin yara tedavisinde daha etkili bir iyileştirme sağladığı belirtilmektedir. Nanopartiküller ile donatılmış nanoliflerin mikro organizmalara karşı

gösterdiği aktiviteleri nedeniyle, nanoliflerin yara örtüsü malzemesi olarak kullanımı son yıllarda yoğun araştırmalara konu olmuştur [17].

2.1.1.2 İlaç salınım sistemleri

Nanoteknolojinin tıp alanındaki en önemli uygulamalarından biri, ilaçların ve diğer tedavi edici ajanların vücutta hedef organa istenilen düzeyde iletilmesini sağlayan sistemlerdir [8]. Hastalıkların tedavisinde ilaç kullanımının, ilacın kan damarlarında sınırlı dağılımı ya da doz aşımı sonucunda sağlıklı hücrelerde zehirli etki oluşumu gibi istenmeyen bazı etkileri de vardır. Nanolifler kullanılarak oluşturulan ilaç salınım sistemleri, gerekli dozda daha kısa sürede, etkili ve kontrollü bir tedavinin sağlanmasına imkan vermektedir [17].

2.1.1.3 Doku yapı iskelesi sistemleri

Doku mühendisliği; biyoaktif moleküllerin veya hücrelerin biyomalzemeler ile kombinasyonlarının kullanılarak hücrelerin onarılması, değiştirilmesi ya da yeni hücre oluşumunu desteklemek gibi çeşitli amaçlarla insan dokularına benzeyen malzemelerin üretimini kapsar. Doku mühendisliğinde nano üretim tekniklerinden faydalanılarak hücrelerin bağlanması ve büyüebilmesi için gerekli en iyi mikroortam sağlanır [18]. Yapı iskelesi malzemesi olarak kullanılacak polimerlerde hidrofobluk, hidrofillik, ilaç tutabilme ve salınım eğilimi gibi özellikler aranmaktadır. Nanolifler, yüksek yüzey-hacim oranları ve kısa difüzyon geçiş uzunlukları ile yapı iskelesi malzemesi olarak etkili bir şekilde, kontrollü ve sürekli ilaç salınımı sağlamaktadırlar [17]. Üretilen yüksek mekanik özelliklere sahip osteokondüktif PLLA/nano-Hidroksiapatit ve PLGA/nano-Hidroksiapatit yapı iskelelerinin gelişmiş mekanik özelliklerin yanında, Hidroksiapatit/polimer yapı iskelesi üzerinde yüksek protein adsorpsiyonu sağladığı ve dolayısıyla hücrelerin fonksiyonunu ve bağlanmasını artırdığı saptanmıştır [19].

2.1.2 Kozmetik uygulamaları

Kozmetikte nanomalzemelerin kullanımının amacı, deri yüzeyinde difüzyonun artırılmasını sağlayarak kozmetik içeriğinin ciltteki emilimini kolaylaştırmaktır [20]. Titanyum dioksit ve çinko oksit nanopartiküllerinin mikro partiküllere kıyasla daha yüksek oranda UV absorplayıcı özelliğe sahip olması nedeniyle, güneş koruyucularında aktif bileşen olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Normal

pigmentlerde titanyum ve çinko parçacıklarının ışığı yansıtıp saçması nedeniyle, güneş kremi beyaz renkte görünür. Nano boyutlardaki partiküller ise UV ışınını absorbe eder, saçar ve ışığın gözle görülür dalga boylarını büyük oranda ileterek kremin ciltte şeffaf görünmesini sağlar. Metal ve metal oksitlerin, serbest radikalleri önleyerek ciltte yaşlanma karşıtı etki göstermesi fikrinden yola çıkarak, seryum oksit nanopartiküllerinin kozmetiklerde kullanımı ile serbest radikallerin ciltte oluşturduğu hasarın ortadan kaldırılabileceği düşünülmektedir [21].

2.1.3 Tarım ve gıda uygulamaları

Nanoteknoloji uygulamaları gıda sektöründe besin maddelerinin emiliminin artırılması, geliştirilmiş ambalajlama, izlenebilirlik ve gıda ürünlerinin güvenliği açısından fayda sağlamaktadır. Nanokiller tarımsal üretimde en yaygın olarak kullanılan nanomalzeme türüdür. Gıdaların işlenilmesinde altın nanopartikülleri ve karbon nanotüpler, gıda ambalajlarında ise titanyum ve gümüş yaygın olarak kullanılmaktadır [22]. Silikatlarla takviye edilen nanokompozitler gıda ambalajlarında oksijen, karbondioksit ve neme karşı geçirimsiz bariyer oluşturarak, gıdaların bozulmasına engel olmaktadır. Gümüş nanopartiküller kullanılarak ambalajlarda bakteri oluşumu engellenmektedir. Plastik ambalajlarda, çinko oksit nanopartikülleri ultraviyole ışınımına karşı koruma ve anti-bakteriyel etki sağlamanın yanında, malzemeye dayanıklılık ve stabilite kazandırmaktadır [23].

2.1.4 Çevresel uygulamalar

Nanomalzemeler, sahip oldukları yüksek yüzey alanı ile bilinen klasik yöntemlere kıyasla toprakta ve sudaki kirlenici maddelerin seviyelerinin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır. Nanoteknolojinin fotokataliz, atık su arıtımı, içme suyu ve yer altı suyu iyileştirme, nanofiltrasyon gibi çevresel uygulamalarında titanyum dioksit, demir oksit ve alümina yaygın olarak kullanılmaktadır [22]. Bu işlem; metal iyonlarının dış yüzeyde hızla adsorbe edilmesi ve ardından hız-sınırlayıcı adım olarak nano gözeneklerden difüze olması şeklinde iki aşamadan oluşmaktadır. Nano boyuttaki adsorban malzemeler yüksek yüzey alanı dolayısıyla, difüzyon için daha kısa bir mesafe ve daha fazla reaksiyon alanı sağladıkları için, filtrasyon işlemlerinde çok etkilidirler [24]. Nanoteknolojinin çevresel uygulamalarına örnek olarak; havadaki uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla karbon nanotüp ile takviye edilen nanoyapılı membranların kullanımı, sudaki ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla

nanolif elektrotlar, yer altı sularında karbon tetraklorürü uzaklaştırmak için demir nanopartikülleri, atık sulardaki radyoaktif kirletici maddeleri absorplayabilen ve hidrofobik çözücülerini nötralize eden nanopartiküllerin kullanımı gösterilebilir [23].

2.1.5 Otomotiv ve havacılık

Nanoteknoloji ile yüksek performansta hafif malzemeler kullanılarak daha hafif araçların ve parçaların üretimi mümkün olmaktadır. Otomotiv ve havacılık sektöründe kullanılmak amacıyla, nano yapılı metaller ve alaşımlar, polimer nanokompozitler ve tribolojik nanokaplamaların geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır [22]. Uzay araçlarında, maliyeti düşürmek ve performansı artırmak amacıyla nano dolgularla takviye edilmiş yüksek performanslı polimerler, seramik nanokompozitler ve metaller kullanılmaktadır. Polimerlerin kullanımı, hava taşıtının ağırlığını ve dolayısıyla yakıt tüketimini büyük ölçüde azaltmaktadır. Karbon nanotüp ile takviye edilen polimer nanokompozitler, yapısal dayanıklılık ve termal kararlılık kazanmaktadır [23].

2.1.6 Elektronik ve optik uygulamaları

Nanoteknoloji, elektronik-optik alanında dedektörlerden görüntüleme cihazlarına kadar sınırsız uygulama alanlarına sahiptir. Nanomalzemelerde ışığın absorpsiyonu ve emisyonu, organik ışık yayan diyotların (OLED) üretiminde önemli bir husustur. Elektronik cihazların ekranlarındaki çözünürlük, parlaklık ve kontrastın kullanılan parçacıkların tane boyutuna bağlı olması, nanomalzemelerin bu gibi uygulamalarda kullanılmasını çekici kılmaktadır [25]. Nanopartiküller, nanolifler, karbon nano tüpler ve grafen sahip oldukları yüksek mekanik dayanım ve mükemmel elektrik iletkenlikleri nedeniyle, bilinen diğer iletken elektrotlara alternatif olarak optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır [26].

2.1.7 Tekstil uygulamaları

Tekstil sektöründe nanoteknoloji uygulamalarının temel amacı olarak; i) tekstil ürünlerinin mevcut fonksiyonlarının ve performansının geliştirilmesi ii) yenilikçi, fonksiyonel, akıllı ürünler geliştirilmesi (örn., leke tutmayan, kendiliğinden temizlenen, iletken ya da yalıtkan) gösterilebilir [22]. Nanoteknolojinin tekstil ürünlerinde ıslanmama, UV-koruyucu, alev geciktirici, boyanabilirlik gibi başka çeşitli potansiyel uygulamaları da mevcuttur [27]. Leke tutmayan ve koku önleyici tekstil ürünlerinin üretiminde gümüş ve bambu nanopartikülleri kullanılmaktadır.

Ayrıca nanogözenekli malzemeler, soğuk iklimlerde ısı izolasyonu sağlamaktadır [23].

2.1.8 İnşaat (yapı) uygulamaları

Nanoteknolojinin inşaat sektöründeki uygulamaları olarak; çimento katkı maddeleri; yüksek performanslı beton, kendiliğinden temizlenen cam, yansıma önleyici kaplama, yanma geciktirici kaplamalar ve antibakteriyel yüzeylerin üretimi ile, ısı yalıtımı gibi uygulamalar sayılabilir. Titanyum dioksit ve silisyum dioksit, inşaat sektöründe kendiliğinden temizlenen cam üretiminde kullanılan nanomalzemelerdir [22].

2.1.9 Enerji uygulamaları

Nanoteknoloji enerji sektöründe üretim, depolama, dağıtım ve enerji kaynaklarının dönüştürülmesi gibi birçok konuda gelecek vaat etmektedir [28]. Enerji üretiminde fosil yakıtların kullanımı çevre kirliliğinin temel nedeni olarak bilinmektedir. Nanoteknolojinin uygulandığı yenilenebilir enerji üretimiyle yüksek verimde ısınma ve aydınlatma, yüksek enerji depolama kapasitesi, enerji kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinde azalma gibi faydalar sağlanabilmektedir [9].

2.1.9.1 Yakıt hücreleri

Yakıt hücreleri, elektrokimyasal reaksiyon ile kimyasal enerjiyi kendiliğinden elektrik enerjisine dönüştürebilen çevre dostu enerji kaynaklarıdır [29]. Yakıt hücrelerinin sağladığı avantajlar olarak; NO_x ve SO₂ emisyonu yapmamaları, yüksek verimli ve sessiz çalışmaları gösterilebilir [9]. Yakıt hücrelerindeki en önemli faktör olan katalizör, yakıt hücresinin performansını yüksek oranda etkilemektedir. Elektrospinlenmiş nanolifler; yüksek zehirlenme direnci, yüksek aktivite ve yüksek dayanıklılık göstererek yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır [30]. Yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan platin nanopartikülleri yüzey alanındaki artış ile birlikte katalitik verimi artırmaktadır [23].

2.1.9.2 Güneş enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi teknolojisi, yüksek maliyet ve düşük verimlilik gibi dezavantajlara sahiptir. Güneş enerjisi sistemlerinde etkili ışık absorplayıcı yüzeyler olarak yarı iletken nanoyapıların kullanımı ile güneş enerjisi üretim maliyeti azaltılarak, verim artırılmakta ve de büyük ölçekte kurulumlar

kolaylaştırılmaktadır [23, 28]. Güneş enerjisi sistemlerinde kullanılan akışkanların absorpsiyon kapasitesinin sınırlı olması sistemin verimini düşürmektedir. Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı/hacim oranları sayesinde daha fazla yüzeyin güneş ışığına maruz bırakılmasıyla toplanan enerji ve verim artırılmaktadır. Ayrıca, güneş enerjisi sistemlerinde kullanılan yarı iletken kurşun selenür nano yapıları ışık fotonu ile çarpıştığında daha fazla elektronun, serbest bırakılmasını dolayısıyla daha fazla elektrik üretilmesini sağlamaktadır [9].

2.1.9.3 Lityum-iyon pilleri

Önemli enerji depolama sistemleri olarak Li-iyon pilleri, lityum-sülfür pilleri ve lityum-oksijen (Li-O_2) pilleri taşınabilir elektronik aletlerin yanı sıra, elektrikli araçlarda güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Uzun vadede tüm elektrikli araçların enerji taleplerini karşılayabilecek potansiyelde lityum-sülfür pilleri ve Li-O_2 pilleri gibi, enerji yoğunluğunu artırmak üzere anot malzemesi olarak lityum esaslı sistemlerinin geliştirilmesi konusunda çalışılmaktadır. Nanoliflerin sahip olduğu yüksek yüzey alanı, kristalin yapı, yüksek elektrokimyasal aktivite gibi özelliklerine bağlı olarak lityum-iyon pillerinde kullanımı sayesinde enerji yoğunluğu artırılmaktadır [30]. Nano yapılı lityum titanat içeren yeni nesil lityum-iyon pilleri, mevcut diğer pillere kıyasla 10-100 kat daha fazla şarj/deşarj hızı sağlamaktadır [28].

2.2 Yalıtım Malzemeleri

Küresel enerji tüketiminin, hızla artan nüfus ve kalkınma ile birlikte sanayi ve ticaretteki önemli artışın sonucu olarak büyük oranda artması, günümüzde enerji talebini artırmakta ve dolayısıyla enerji verimliliği konusunda yeni teknolojilerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Binalarda termal konfor sağlamak amacıyla büyük miktarda enerji tüketen yapıların doğru ve verimli yalıtım sistemleri ile enerji tüketimi azaltılabilir. Etkili bir yalıtım sistemi ile daha az enerji kullanılarak ısıtma veya soğutma sağlanmasıyla birlikte enerji üretimi için kullanılan doğal kaynakların kullanımı ve tükenme hızı düşürülmekte, dolayısıyla da sera gazı oluşumu önlenmektedir.

Isı yalıtım malzemeleri binalarda ve endüstriyel donanımlarda yüzeyden ısı akış hızını düşüren, yüksek termal direnç sahip malzemelerdir. Bina yalıtımı sayesinde, yalıtım malzemesinin üretimi için gerekli olan enerjiden daha fazla miktarda enerjinin

tasarrufu net enerji dengesine pozitif yönde katkı sağlamaktadır. Isı yalıtım malzemesinin bileşimi, kimyasal ve fiziksel özellikleri ile yalıtım özelliklerini etkilemektedir. Isı yalıtım malzemeleri organik, inorganik, kombine ve yeni nesil teknolojik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır [31].

2.2.1 İnorganik ve organik malzemeler

İnorganik yalıtım malzemelerinden olan mineral yünü, perlit, köpük cam gibi malzemeler yenilenemeyen ancak bol miktarda mevcut olan doğal kaynaklardan üretilmektedir. Odun yünü, odun lifi, selüloz, genişletilmiş kauçuk gibi organik yalıtım malzemeleri ise doğal, yenilenebilir, zehirli olmayan kaynaklardan üretilmektedir. İnorganik yalıtım malzemeleri organik yalıtım malzemelerine kıyasla, üretim için daha fazla enerji gerektirirler; ancak, daha yüksek ısı yalıtımı, düşük maliyet, yanmaya ve neme karşı daha iyi direnç gösterirler [31].

2.2.2 Kombine ve yeni teknolojik malzemeler

Kombine ve yeni teknolojik ısı yalıtım malzemeleri, geleneksel ısı yalıtım malzemelerine kıyasla güneş enerjisi toplama, yüksek ısı yalıtımı ve düşük maliyet gibi özelliklerle enerji verimini artırmaktadır. Kombine ve yeni teknolojik ısı yalıtım malzemelerine örnek olarak; genişletilmiş polistiren, poliüretan, ekstrüde polistiren, paslanmaz çelik, karbon çeliği, tuğla, taş ve cam gösterilebilir.

Geleneksel yalıtım malzemeleri olarak cam yünü, mineral yün, polistiren ve poliüretan köpük petrokimyasal maddelerden üretilmektedir. Kombine ve yeni teknoloji yalıtım malzemeleri iyi tasarlandıklarında, geleneksel yalıtım malzemelerinin neden olabileceği olumsuz çevresel etkilerin önüne geçilmekte ve iyi bir ısı yalıtımı sağlanmaktadır [31].

Temel olarak yapısında sodyum, kalsiyum, magnezyum silikat ve az miktarda diğer elementleri içeren lifli yapıya sahip cam yünü günümüzde en yaygın olarak kullanılan yalıtım malzemesidir. Çizelge 2.1’de çeşitli yalıtım malzemelerinin ısı yalıtım özellikleri gösterilmektedir [32].

2.2.3 Cam yünü üretimi

Cam yünü üretiminde, borosilikatlar gibi çeşitli hammaddelerin homojen bir eriyik halinde yüksek sıcaklıklarda dönüşümü sonrasında cam lifler elde edilmektedir.

Hammade olarak kullanılan farklı miktarlarda feldispat, sodyum sülfat, susuz boraks, borik asit gibi çeşitli maddeler içeren doğal kum ve cam karışımı ergitme fırınında 1500-1700 °C' ye ısıtılmaktadır. Cam eriyiği rafinasyon ünitesine alınıp soğutulurken, cam lifler elde edilir [33]. Liflerin dönüşümü santrifüjleme ve üfleme işlemleriyle gerçekleşir ve son olarak reçine ilavesiyle elyaf bağlanması gerçekleştirilir [Schiavoni]. Tatematsu ve Ç.A. [34], cam yününden üretilen yalıtım malzemelerinin, yüksek sıcaklık ve nemden etkilenmediğini açıklamışlardır [34].

Çizelge 2.1: Çeşitli yalıtım malzemelerinin özellikleri [32].

Yalıtım Malzemesi	Yoğunluk (kg/m ³)	Termal iletkenlik (W/mK)	Yanmazlık Sınıfı
Cam yünü	10-100	0.030-0.045	A1-A2
Taş yünü	22-180	0.033-0.045	A1-A2
Ekstrüde polistiren	20-80	0.025-0.035	E-F
Genleştirilmiş polistiren	10-50	0.029-0.041	E-F
Fenolik	30-40	0.029-0.041	B-C
Poliüretan	30-80	0.029-0.041	D-E
Poliizosiyanurat	30-80	0.023-0.041	C-D

2.2.4 Taş yünü üretimi

Taş yünü; dolomit, bazalt, diyabaz gibi bazı kayaların 1600°C'de ergitildikten sonra nişasta gibi bağlayıcılar kullanılarak liflerin birbirine bağlanmasıyla üretilmektedir. Taş yünü paneller, boru kesitleri gibi birçok ticari uygulamada düşük maliyetle ve termal performansını kaybetmeden kullanılmaktadır. Taş yünü etkili bir ısı yalıtımı sağlamasına karşın, nemden olumsuz yönde etkilenmektedir [34].

2.2.5 Genleştirilmiş polistiren üretimi

Genleştirilmiş polistiren, polistiren taneciklerine pentan ilave edilerek buharlaştırılmasıyla elde edilir. Genleştirilmiş polistiren, yüksek ısı yalıtımı özelliğine sahiptir; fakat, yüksek nem termal iletkenliğini artırmaktadır. Düşük yoğunluklu yapısı, gözenekliliğinin düşük olması ve kolay yanabilirliği nedeniyle sadece bazı özel uygulamalarda kullanılmaktadır [34].

2.2.6 Ekstrüde polistiren üretimi

Ekstrüde polistiren, poliester taneciklerinin bir üfleme ajanı eklenerek ekstrüzyon presinde ergitilmesiyle üretilmektedir. Genleştirilmiş polistiren ile benzer yalıtım özelliklerine sahiptir; fakat, neme karşı daha dirençlidir [34].



3. NANOLİFLER

“Nanolif” terimi ile, 100 nm veya daha küçük çapa sahip olan lifler tanımlamaktadır; ancak, endüstriyel uygulamalarda 1 µm’nin altında çapa sahip olan lifler, nanolif olarak kabul edilmektedir [35].

Nanoteknolojinin bir dalı olan nanolif teknolojisinin başlıca amacı, üstün özelliklere sahip nano ölçekte ve lifli yapıda malzemelerin üretilmesidir. Nanolifler, sahip oldukları yüksek yüzey alanı, esneklik ve üstün eksenel dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde, tekstilden havacılık sektöründeki güçlendirici yapılara kadar birçok uygulamada tercih edilmektedir. Lif çapının, lifli yapıların performansı ve işlenebilirliği üzerine etkisi uzun süredir bilinmektedir; ancak, pratik ve uygulanabilir olarak nano ölçekte lif üretimi, elektrospinning teknolojisinin keşfedilmesi ve yaygınlaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrospinning işlemi, polimer eriyiğine ya da çözeltisine uygulanabilir. Eriyikten nanolif üretiminde, mikronaltı boyutlarda lif üretiminin zor olması nedeniyle, çözelti esaslı elektrospinning üzerine odaklanılmıştır [36]. Elektrospinning yöntemi ile üretilen liflerin, kullanılan toplayıcı (sabit ya da döner) üzerindeki hizalanması kontrol edilebilmektedir. Nanoliflerin özel hizalanmaları, nanotüpler ve nanotellerin oluşumuna imkan vermektedir [37].

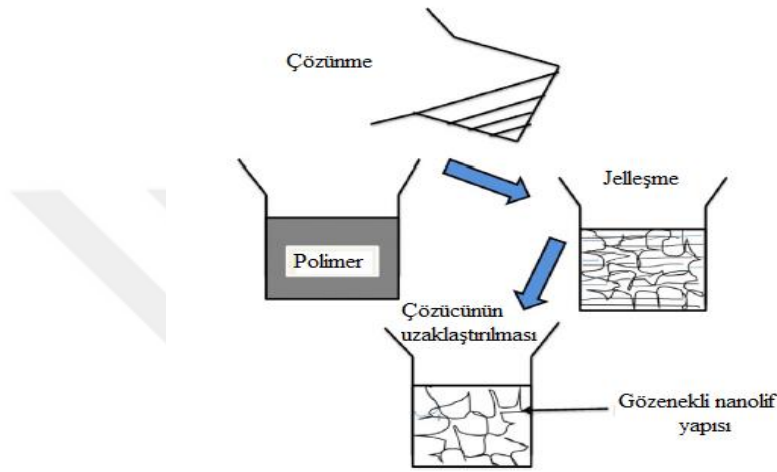
Nanoliflerin üretimi için; çekme, faz ayrımı, kendiliğinden tutunma, kalıp sentezi ve elektrospinning gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında çok yönlü bir üretim yöntemi olarak elektrospinning; polimerler, seramikler ve metaller gibi çeşitli malzemelerden, hızlı ve kontrollü bir şekilde 50-1000 nm çap aralığında nanoliflerin üretimine imkan sağlayarak büyük ilgi çekmektedir [38].

3.1 Nanolif Üretim Yöntemleri

3.1.1 Faz ayrımı yöntemi

Faz ayrımı yöntemi ile, geniş çap aralığında (50-500 nm) ve %98.5’e kadar yüksek gözeneklilik oranına sahip olan nanolifler üretilmektedir. Termal olarak başlatılan ve sıvı-sıvı faz ayrımı olarak adlandırılan bu yöntemde, farklı çözücüler kullanılarak

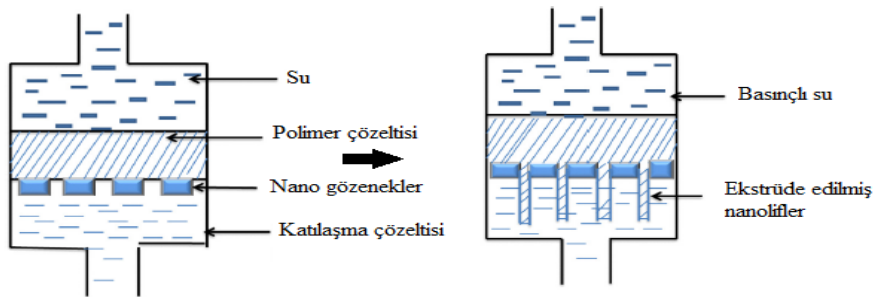
sırasıyla, jelleşme, çözünme ve ekstraksiyon yöntemlerini takip eden dondurma ve kurutma işlemleriyle nanolifler üretilmektedir. Düşük sıcaklıkta polimer çözeltisi hazırlanarak jelleştirilir ve faz ayrımı gerçekleşir. Çözeltinin bulunduğu kap, suya daldırılarak çözücü ekstraksiyonu gerçekleştirilir ve sonrasında, susuz jelin dondurularak kurutulması ile katı polimerik nanolifler elde edilir. Jelleştirme sıcaklığı ve polimer konsantrasyonu ayarlanarak nanolif morfolojisi kontrol edilebilir. Şekil 3.1’de faz ayrımı yöntemi ile nanolif üretimi, şematik olarak gösterilmektedir [39].



Şekil 3.1 : Faz ayrımı yöntemiyle nanolif eldesi[39].

3.1.2 Kalıp-sentezi yöntemi

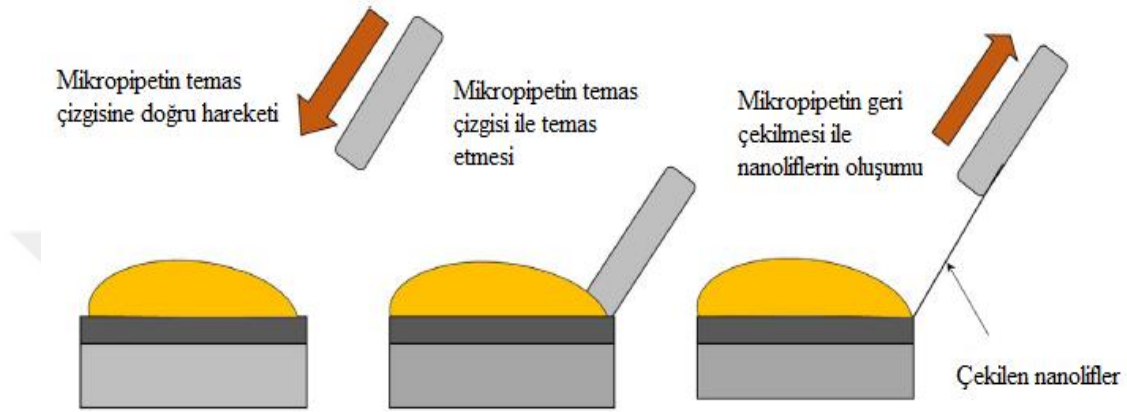
Kalıp-sentezi yöntemi, kolay uygulanabilir bir nanolif üretim yöntemidir. Bu yöntem ile; zincirleme, içi boş (hollow) nanogözenekli membran kalıpları üretilebilmektedir; ancak, sıralı ve sürekli (continuous) nanolif üretimi sağlanamamaktadır. Kalıp-sentezi yöntemi; farklı kalıpların kullanımıyla, metal, karbon, iletken polimerler ya da yarı iletkenler gibi çeşitli hammadelerden farklı çaplarda nanoliflerin ve nanotüplerin kolayca üretilmesine imkan vermektedir. Şekil 3.2’de kalıp-sentezi yöntemiyle nanolif üretimi, şematik olarak gösterilmektedir [39].



Şekil 3.2 : Kalıp-sentezi yöntemi ile nanolif üretimi [39].

3.1.3 Çekme yöntemi

Çekme yöntemiyle nanolif üretimi için, çekme ve güçlü deformasyona dayanıklı viskoelastik malzemeler kullanılmalıdır. Polikaprolakton (PCL), polivinilalkol (PVA), polivinilbütiral (PVB), polietilenoksit (PEO) ve polimetilmetakrilat (PMMA) sıklıkla kullanılan polimerlerdir. Çekme yöntemi ile nanolif eldesi, Şekil 3.3'te gösterilmektedir.

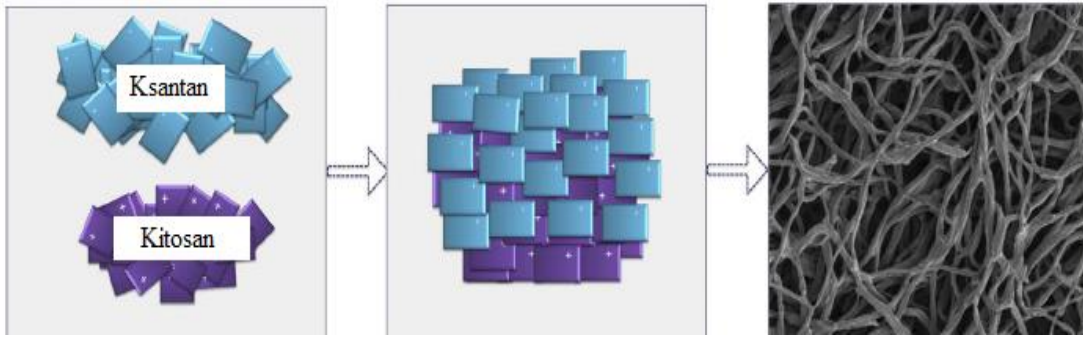


Şekil 3.3 : Çekme yöntemi ile nanolif eldesi [39].

Çekme işleminde, malzemenin yüzey temas noktasına, mikropipet ile bir mililitre polimer çözeltisi damlatılır. Mikropipet, çözelti damlasının kenarına doğru hareket eder, belli bir miktarda polimer damlasının mikropipetle teması ve mikropipetin geriye çekilerek hareket ettirilmesine bağlı olarak nanolifler çekilir. Oluşan liflerin üzerindeki çözücü buharlaştırılır. Nanoliflerin yapısı; malzemenin bileşimine, buharlaştırma hızına ve çekme hızına bağlıdır [39].

3.1.4 Kendiliğinden tutunma (self-assembly) yöntemi

Kendiliğinden tutunma yöntemi, farklı yüzey işlevselliklerine sahip olan karmaşık nanoyapıların oluşturulmasında kullanılan verimli bir nanolif üretim yöntemidir. Hidrofobik kuvvetler, hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimler ile, moleküller kendiliğinden bir araya gelerek örüntü (pattern) oluştururlar [39]. Kendiliğinden tutunmuş nanoliflerin üretimi için, uygun polimer konsantrasyonu belirlenmelidir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin uygun konsantrasyondaki çözeltileri, kompleks oluşumunu destekleyerek nanolif üretimini kolaylaştırmaktadır. Yapı taşı olarak anyonik ksantan reçinesi ve pozitif yüklü kitosan oligomerlerinden, elektrostatik kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanolif üretimi ve oluşturulan nanoliflerin SEM görüntüsü Şekil 3.4'te verilmektedir [40].



Şekil 3.4 : Anyonik ksantan reçinesi ve pozitif yüklü kitosan oligomerlerinden kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanolif oluşumu ve nanoliflerin SEM görüntüsü [40].

3.1.5 Yaş-kimyasal (wet-chemical) sentez yöntemleri

3.1.5.1 Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi, kapalı bir kabın belirli bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla oluşan basınç altında, sulu çözeltiden maddenin kristallendirilmesi esasına dayanır. Hidrotermal kristal büyümesi, çok kristalli ya da tek kristal malzemelerin oluşumu ile sonuçlanır. Bu yöntem ile; basit ve karmaşık yapıli hidroksitler, oksitler, metaller, sülfatlar, ikili yarı iletkenler ve organik/inorganik hibrit nanolifler üretilmektedir. Hidrotermal sentez yöntemi, düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi ve düşük maliyetli olması nedeniyle, büyük ölçekli nanolif üretiminde üstünlük sağlamaktadır [41].

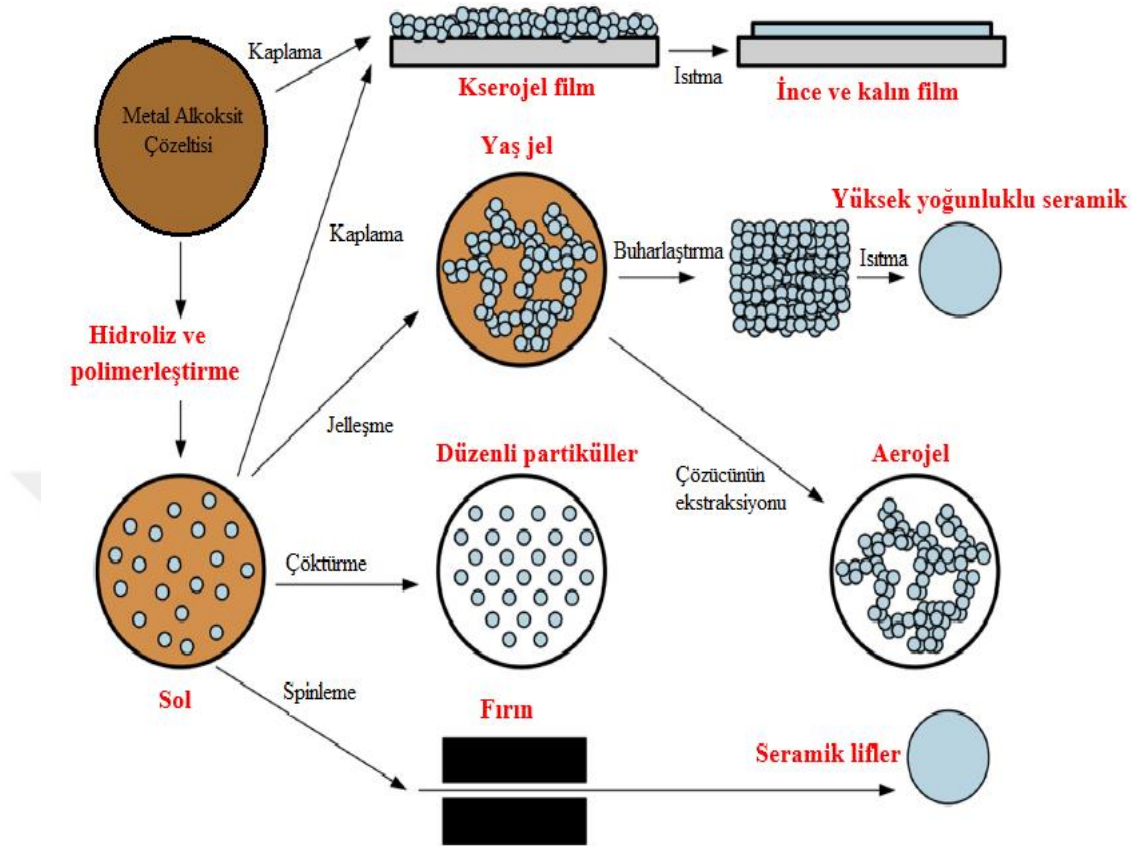
3.1.5.2 Solvothermal sentez yöntemi

Solvothermal sentez yöntemi, hidrotermal sentez yöntemiyle aynı prensibe dayanır. Bileşenlerin, organik bir çözücünde çözülmesiyle elde edilen çözelti, kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılır, kristal büyümesi ise kapalı kaptaki basınç altında kendiliğinden (otojen) gerçekleşir. Solvothermal yöntem, düşük sıcaklıklarda bir boyutlu (1D) nano yapıların oluşturulmasını sağlayan önemli bir yöntemdir. Ancak solvothermal sentezin, oluşan organik çözücünün buharlarının çevreye zarar vermesi gibi bir dezavantajı vardır [41].

3.1.5.3 Sol-jel yöntemi

Sol-jel sentezi, moleküler öncü maddelerin (prekürsor) hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına dayanan, metal alkoksitlerden inorganik oksitlerin sentezlenmesi yöntemi olarak tanımlanabilir [42, 43]. Sol-jel yöntemiyle ince ve kalın filmler,

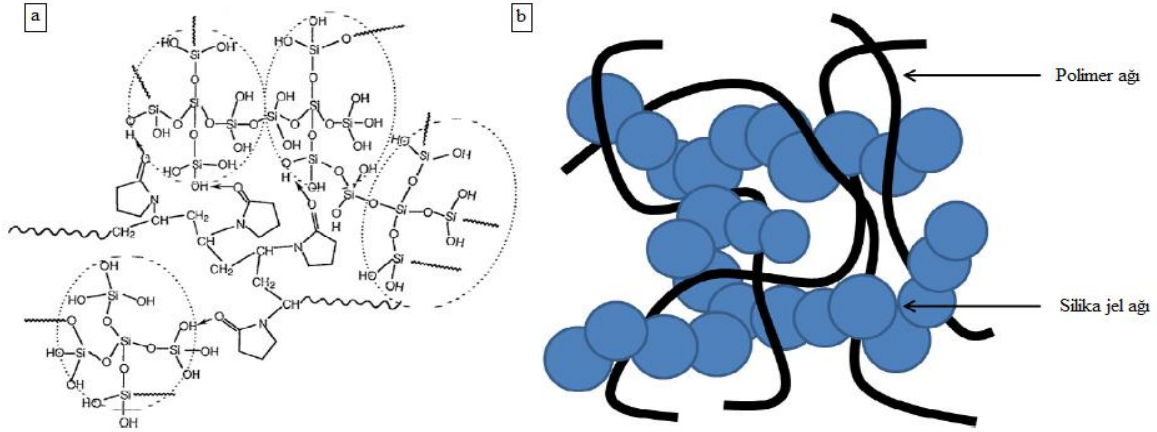
aerojel, cam, yüksek yoğunluklu oksitler ve seramikler gibi çeşitli malzemelerin üretimi Şekil 3.5'te gösterilmektedir [44, 45].



Şekil 3.5 : Sol-jel yöntemiyle farklı malzemelerin üretimi [45].

“Sol”, metal tuzları ya da metal alkoksitler gibi metal organik bileşenlerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinden oluşan, içerisindeki katı partiküller ile dengeli bir kolloidal süpansiyondur. Jelleştirme işlemi sırasında sol çözeltisi jelleştirme noktasında aniden viskoz bir hal alarak, akışkan sıvı halinden jel olarak adlandırılan katı haline geçer [41, 43].

Çok yönlü sol-jel yöntemi ile, inorganik polimerler ve çeşitli özelliklere sahip hibrit organik/inorganik mühendislik malzemeleri sentezlenebilmektedir. Şekil 3.6-a’da sol-jel ile elde edilen PVP/SiO₂ esaslı hibrit bir malzemenin moleküler yapısı gösterilmektedir. Sol-jel oksitlerinin hidroksil grupları ve polimer zincirindeki amid, karboksil ve karbonil grupları arasında hidrojen bağları oluşarak, tek bir polimerden elde edilen malzemelere kıyasla yüksek mekanik dayanıklılıkta ve esneklikte hibrit malzemeler elde edilmektedir. Şekil 3.6-b’de organik ve inorganik bileşenlerin aynı anda jelleşmesiyle oluşan iç içe geçmiş SiO₂/polimer hibritinin ağ yapısı şematik olarak gösterilmektedir [46].



Şekil 3.6 : (a) PVP/silika hibritinin moleküler yapısı (b) iç içe geçmiş SiO₂/polimer hibritinin ağ yapısının şematik gösterimi [46].

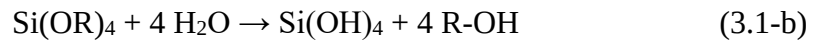
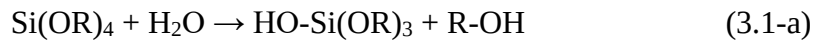
Bu yöntem, düşük sıcaklıklarda çalışılabilme, üretim kolaylığı, morfolojik ve kimyasal yapının hassas olarak kontrol edilebilirliği, yüksek saflıkta ve homojenlikte ürün eldesi gibi üstünlüklere sahiptir [46,47].

Sol-jel ve elektrospinning yöntemlerinin birleştirilmesiyle, karmaşık oksit nanolifleri ve yüksek mekanik dayanıklılıkta çeşitli seramik nanolifleri üretilmektedir [41, 48].

Kimyasal reaksiyonlar

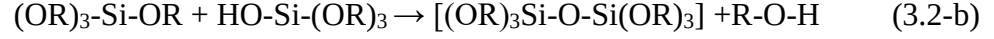
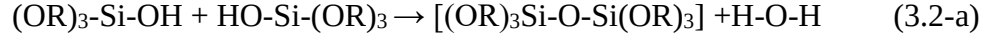
Temel olarak; sol-jel prosesi, öncü (precursor) bileşenlerin hidrolizi ve alkol ya da suyun polikondenzasyon işlemlerinden oluşur. Hidroliz reaksiyonu, su ve asidik ya da bazik bir katalizör varlığında gerçekleşir, burada suyun kontrollü olarak eklenmesi hidroliz ve yoğunlaştırma işlemlerini düzene sokar [47, 43].

Su ve katalizör miktarına bağlı olarak, (3.1-a) ve (3.1-b) denklemlerinde gösterildiği gibi, iki farklı reaksiyon ile hidroliz işlemi tamamlanır [49].



Hidroliz reaksiyonunda; asidik ortamda tetraetoksisilan alkoksitlerinin hidrolizi ile, hidrokso ligandların merkez silikon atomlarına bağlanmasıyla, silanol (Si-OH) grubu oluşur. Silanol grubunun bağlanmasıyla, az sayıda dallanma noktası olan polimer zinciri oluşmaktadır [43].

Polikondenzasyon aşamasında, kısmen hidrolize edilmiş iki grup, Eşitlik (3.2-a) ve (3.2-b) denklemleriyle gösterildiği gibi, [Si-O-Si] bağlarını oluşturmak üzere iki farklı reaksiyonla birbirine bağlanabilir [49].



Polimerizasyon işlemi ile, silikon içeren daha büyük moleküllerin oluşturulmasına devam edilmektedir [49].

Sol-jel reaksiyonunu etkileyen parametreler

Sol-jel prosesini etkileyen parametreler olarak; alkoksit seçimi, pH, katalizör cinsi, su/alkoksit oranı, çözücü cinsi ve sıcaklık sayılabilir.

Alkoksit seçimi

Kondenzasyon reaksiyon hızının kontrol edilebilmesi ve reaksiyon süresince çökelti oluşumunun engellenebilmesi için, hidrolize edilebilir alkoksit seçimi önemlidir. Sol-jel işleminde; Si-O bağının kararlılığı, kolay ulaşılabilirliği ve kimyasal davranışlarının iyi bilinmesi nedeniyle, silis esaslı alkoksitler ve metal (Ti, Zr, Al, Ge vb.) alkoksitler yaygın olarak kullanılmaktadır [47].

Katalizör

Sol-jel prosesinde, katalizör türü ve konsantrasyonu önemli bir rol oynamaktadır. Katalizör, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızını değiştirerek, sol-jel ürünlerinin yapısını ve morfolojisini etkilemektedir. Bazik katalizörler kullanıldığında, kondenzasyon reaksiyonunun hızı artar, toplam sol-jel reaksiyon hızı nispeten yavaş olan hidroliz basamağıyla belirlenir ve önemli ölçüde yoğunlaştırılmış partiküller elde edilir. Asidik katalizörlerle (düşük pH şartlarında) çalışıldığında ise, metal alkoksitlerin hidrolizi, kondenzasyon reaksiyonundan daha hızlı gerçekleşir ve doğrusal yapıda ürünler elde edilir [47].

Çözücü

Çözücü seçiminde dikkat edilen etkenler olarak; tüm kimyasal bileşenlerin sol-jel reaksiyonunu engellemeden bir araya getirilebilmesi, homojen bir sistem oluşturulabilmesi ve istenmeyen yan reaksiyonlara neden olmaması, sayılabilir.

Ayrıca, kullanılan çözücü miktarı, jelleşme süresini önemli derecede etkilemektedir [47].

Su/alkoksit oranı

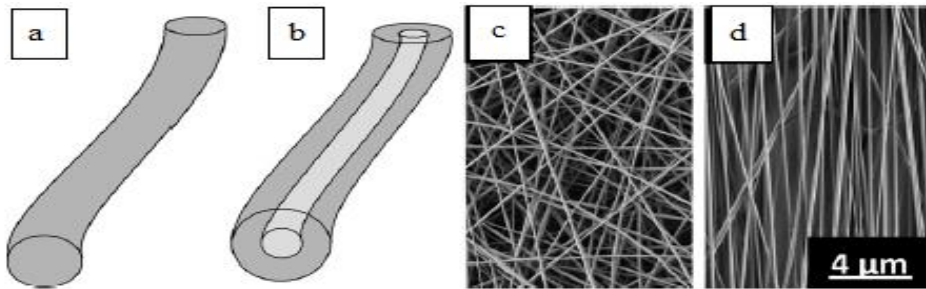
Su/alkoksit oranı, reaksiyon kinetiğini ve sonuç olarak, sol-jel ürününün fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Su/alkoksit oranının büyümesi, hidroliz reaksiyonunu hızlandırır, reaksiyon ürününün yüzey alanı ve gözenek boyutu artar [47].

Sıcaklık

Sol-jel reaksiyonu, orta derecede sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilir. Sıcaklık artışı, jel oluşumunu hızlandırır [41, 47].

3.1.6 Elektrosinning Yöntemi

Elektrosinning yöntemi, elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimer çözeltileri veya eriyiklerinden nanolif üretiminde kullanılan çok yönlü bir yöntemdir [50]. Cihaz parametreleri, çözelti özellikleri ve ortam koşulları değiştirilerek polimerik nanolifler ve kompozitlerin yanı sıra seramik nanoliflerin üretimi de mümkündür. Elektrosinning; az miktarda çözelti kullanımı, kontrol edilebilir morfoloji ve lif çapı, tekrarlanabilirlik ve işlem kolaylığı gibi özellikleri sayesinde nanoliflerin büyük ölçekte üretimi için tercih edilen tek yöntemdir [17]. Elektrosinning ile öz-kabuk, silindirik, çok tabakalı, hizalı veya gözenekli yapılarda nanolifler üretilmektedir [51]. Polimerik nanolifler; iç yapılarına göre düzenli ya da çekirdek-kabuk nanolifleri (Şekil 3.7-a ve b), yönelimlerine göre rastgele ya da hizalı olarak (Şekil 3.7-c ve d) sınıflandırılmaktadır [52].

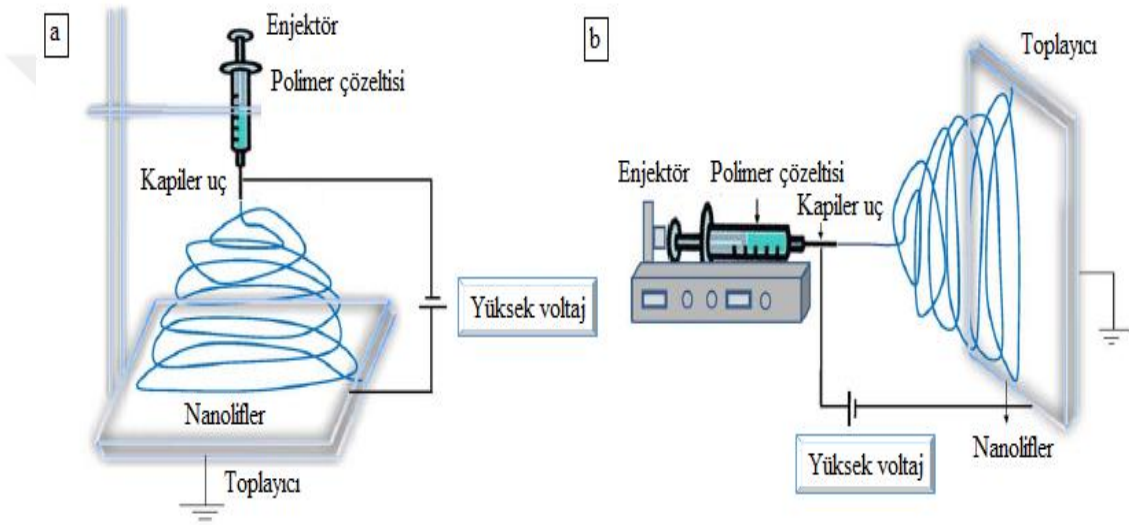


Şekil 3.7 : (a) Düzenli yapıda nanolif (b) öz-kabuk yapısında nanolif (c) rastgele ve (d) hizalı nanoliflerin SEM görüntüleri [52].

Nanolif üretiminde, 1890'lı yılların sonlarında elektrosprey yöntemi kullanılmaya başlandı ve ilerleyen yıllarda bu yöntem, elektrosinning yöntemine dönüştürüldü

[17]. Elektrosinning yöntemi 1900'lerin başlarında nanolif üretim yöntemi olarak patentlendi ve sonrasında A.Formhals'in [53] selüloz asetat esaslı lif üretimi için yaptığı çalışmalarıyla birlikte elektrosinning cihazı geliştirilerek yeni patentler alındı; ancak bu yöntem, mikro ve nanoliflerin çeşitli uygulamalarında artan önemi ile birlikte 1990'lı yıllarda yaygınlaşmaya başladı [51].

Temel olarak elektrosinning düzeneği, yüksek voltajlı güç kaynağı, metalik bir kapiler uç ve toplayıcıdan (topraklanmış iletken) oluşmaktadır [54]. Dikey ve yatay olmak üzere standart iki tip elektrosinning düzeneği Şekil 3.8-a ve b' de gösterilmektedir [50].



Şekil 3.8 : Elektrosinning düzeneğinin şematik gösterimi (a) dikey (b) yatay elektrosinning düzenekleri [50].

Yatay tipteki sistemde etkili kuvvetler, uygulanan yüksek voltaj ve toplayıcıdaki lifleri çeken zıt çekme kuvvetidir. Dikey tipte ise, düşük çapta nanoliflerin üretimi için, uygulanan elektriksel kuvvetlerin yanı sıra yerçekimi kuvveti de söz konusudur. Elektrosinning cihazları; uç sayısına göre, tek uçlu (nozzle), çok uçlu (multinozzle); eksenel ünitesinin yapısına göre, tek-eksenli, eş-eksenli ve çok-eksenli olarak sınıflandırılmaktadır. Büyük ölçekte nanolif üretimi için çok uçlu elektrosinning sistemi, avantaj sağlamaktadır. Eş-eksenli elektrosinning sisteminde iki enjektör ve tek uç bulunmaktadır; dolayısıyla yapısı farklı özelliklere sahip nanolifler üretilmektedir. Elektrosinning cihazında; silindir, levha, paralel levha, sarmal (cocoon) ve disk yapılarında farklı toplayıcı tipleri kullanılmaktadır. Hizalı nanoliflerin üretiminde silindir toplayıcı tercih edilmektedir [17, 50].

Elektrospinning işleminde, polimer eriyiği ya da çözeltisi ile doldurulan enjektördeki çözelti, kılcal borunun ucunda yüzey gerilimi ile tutulur ve, enjektör ucu ve toplayıcı arasında yüksek voltaj (genellikle 10-50 kV) uygulanarak polimer çözeltisi elektriksel olarak yüklenir. Enjektör pompası ile ayarlanabilir sabit bir debideki polimer çözeltisi, uygulanan elektrostatik kuvvetin etkisinde sıvı jeti haline getirilir. Oluşan bu jet, elektrospinning işlemi süresince sırasıyla: Taylor konisi, kararlı düz jet, bükülme kararsızlığı ve lif oluşumu aşamalarından geçer [55]. Polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulandığında, uçtaki çözelti damlası elektrostatik itme kuvveti ve yüzey geriliminin etkisinde kalır. Bu elektrostatik etkileşimlerin sonucunda enjektörün ucunda Taylor konisi oluşumu gözlenir. Kritik voltaj değerine ulaşıldığında, yüklü polimerin itme kuvveti çözeltinin yüzey gerilimini aşar ve yüklü jet, Taylor konisinin ucundan çıkarak kararsız hale geçer ve oluşan jet karşı elektroda doğru hareket eder. Bu esnada, çözücünün buharlaşmasıyla çapları mikrometreden nanometreye kadar değişen rastgele yönlü, dokunmamış (nonwoven) mat halinde katı lifler toplayıcı üzerinde birikir [50, 54].

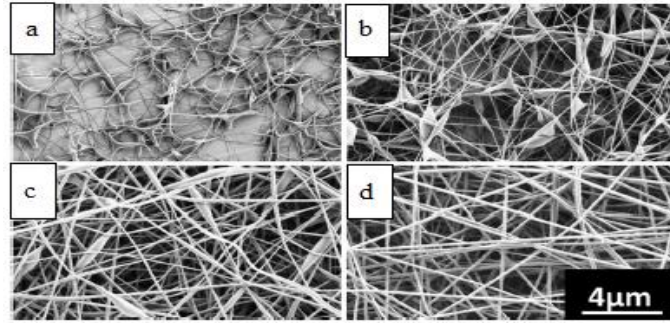
3.1.6.1 Elektrospinning yönteminde etkili parametreler

Elektrospinning prosesi; çözelti özellikleri, çalışma koşulları ve ortam parametreleri ile kontrol edilmektedir. Her bir parametre, nanoliflerin yapısını, morfolojisini ve çap dağılımlarını önemli ölçüde etkilemektedir [54].

Çözeltinin Özellikleri

Yüksek polimer konsantrasyonlarında homojen nanolifler elde edilmektedir. Elektrospinning çözeltisinde polimer konsantrasyonunun düşük olması, kesikli boncuklu yapıda liflerin oluşumuna neden olmaktadır. Polimer konsantrasyonu kademeli olarak artırıldığında, nanolif üzerindeki boncuklu yapı kaybolmaktadır; ancak, çok yüksek polimer konsantrasyonlarında çözeltinin akışı sağlanamadığından nanolif üretimi gerçekleşmez [50]. Polimer konsantrasyonu, polimer zinciri dolaşıklığını etkileyen en önemli faktördür [54]. Yüksek polimer konsantrasyonlarında, polimer zincirleri arasındaki dolaşıklık artar; yüksek viskozite direncinde ise nanolif çapı büyür. Elektrospinning çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında, Şekil 3.9-a,b,c ve d’de görüldüğü gibi, sırasıyla %3, %5, %7 ve %9 (ağırlıkça) PVA çözeltilerinden üretilen nanoliflerin SEM görüntülerinde, boncuklu

yapının kaybolarak pürüzsüz yüzey yapısında düzenli nanoliflerin oluştuğu görülmektedir [52].



Şekil 3.9 : Polimer konsantrasyonunun nanolif morfolojisi üzerine etkisi: (a) %3 (b)%5 (c) %7 (d) %9 (ağırlıkça) PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri [52].

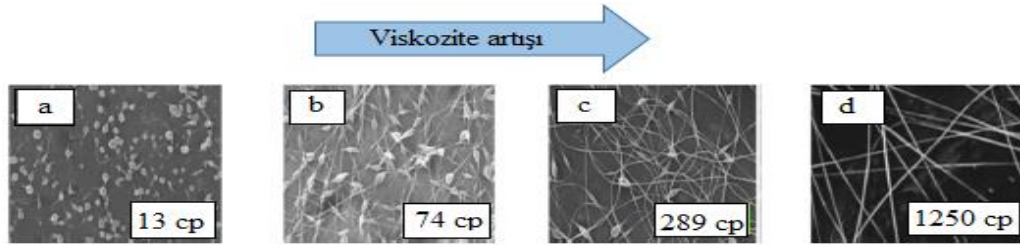
Polimerin molekül ağırlığı; elektrospinning çözeltisinin viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenlik gibi özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Aynı polimerin farklı molekül ağırlıklı yapıları nanolif çapını ve morfolojisini etkilemektedir [17]. Elektrospinning işleminde, düşük molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinin lif üzerinde boncuklu yapı oluşturma eğiliminde olduğu ve yüksek molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinin lif çapını büyüttüğü bilinmektedir [52].

Çözelti viskozitesi, nanolif çapını ve morfolojisini etkileyen önemli bir parametredir. Çok düşük viskoziteli çözeltilerde, sürekli nanolif oluşumunun sağlanamaması ve çok yüksek viskoziteli polimer çözeltilerinde ise jet oluşumundaki zorluk nedeniyle, elektrospinning çözeltisi için optimum viskozite belirlenmelidir [52].

Çok yüksek ya da çok düşük viskoziteli çözeltiler, nanoliflerde boncuklu yapı oluşumuna neden olmaktadır [17]. Çözeltinin viskozitesi; polimer konsantrasyonu, polimerin molekül ağırlığı, sıcaklık ve çözeltideki safsızlıklara bağlıdır [56]. Şekil 3.10-a,b,c ve d'de sırasıyla değişik viskoziteye sahip PEO çözeltilerinin elektrospinlenmiş nanoliflerinin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, çözelti viskozitesinin artırılmasıyla nanoliflerde boncuklu yapı kaybolmaktadır ve lif morfolojisi düzenlenmektedir [57].

Elektrospinning işleminde; polimer çözeltisine uygulanan kuvvetler, çözeltinin yüzey gerilimini aşacak kadar yüksek olmalıdır. Çözeltinin yüzey geriliminin yüksek olması, çözelti jeti kararsızlığına ve toplayıcı üzerinde damlacık oluşumuna neden olur. Konsantrasyon değiştirilmeden, çözeltiye uygun yüzey aktif madde ilavesiyle yüzey

gerilimi düşürülerek, nanolifler üzerindeki boncuklu yapı önlenilmekte ve homojen nanolifler elde edilebilmektedir [17, 54].



Şekil 3.10 : Viskozitesi (a) 13 cp (b) 74 cp (c) 289 cp (d) 1250 cp olarak ölçülen PEO polimer çözeltilerinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri [57].

Elektrospinning işleminde, çözeltinin yük taşıma kabiliyeti nanolif özelliklerini etkilemektedir. Çözeltinin iletkenliğinin düşük olması; uygulanan elektriksel kuvvet ile çözelti jetinin yeterli miktarda uzamasını engelleyerek, boncuklu yapı oluşumuna sebep olur. Çözeltinin elektrik iletkenliğinin artması ile nanolif çapı küçülmektedir [54]. Polimer çözeltilerine, NaCl, KCl ve KBr gibi iyonik tuzların eklenmesi ile çözeltinin iletkenliği artırılmaktadır [17]. Çözeltinin iletkenliğinin artması sonucunda boncuklu yapı azalarak, homojen nanolifler elde edilmektedir [54].

Düzenli ve homojen morfolojide nanolif üretimi için kullanılan çözücü, polimeri tamamen çözebilmeli ve yeterli uçuculuğa sahip olmalıdır [52]. Elektrospinning işleminde; çözelti jetinin toplayıcıya doğru hareketi sırasında kapiler tüp ile toplayıcı arasında yeterli miktarda çözücünün buharlaşarak nanoliflerin oluşturulabilmesi için uçucu bir çözücü kullanılmalıdır [58]. Uçuculuğu çok yüksek olan çözücüler; düşük kaynama noktaları nedeniyle, hızla buharlaşarak polimer jetinin kapiler uçta donmasına neden olur. Başarılı bir elektrospinning işlemi ile çok ince nanoliflerin oluşturulabilmesi için, kullanılan çözücünün dielektrik sabiti yüksek olmalıdır [52].

Çalışma koşulları

Elektrospinning işleminde; uygulanan elektrik alan kuvveti, nanolif çap dağılımlarını ve morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir [59]. Uygulanan elektrik alan şiddetinin yeterli olmaması, çözelti jetinde bozulmalara ve boncuklu yapı oluşumuna neden olur [58]. Yüksek voltaj, Taylor konisinin kararsız hale geçmesine neden olur ve boncuklu yapı oluşumunu teşvik eder [52].

Spinning mesafesi, yüklü çözelti jetinden nanolif oluşumu sırasında çözücünün buharlaştırılması için yeterli süreyi sağlayacak ölçüde olmalıdır. Optimum spinning

mesafesinin belirlenmesi, çok yakın ya da çok uzak spinning mesafelerinde nanoliflerde boncuklu yapı oluşması nedeniyle önemlidir [54]. Spinning mesafesinin artırılması nanolif çapının küçülmesine neden olmaktadır [57].

Çözelti akış hızı, Taylor konisinin kararlılığını ve çözelti jetinin hızını etkilemektedir. Yüksek akış hızında, çözelti jetinin kurumaması için yeterli zamanın sağlanamaması nedeniyle, boncuklu yapıda ince lifler oluşmaktadır [50, 54].

Toplayıcı geometrisi ve yapısı, nanolif morfolojisini etkilemektedir. Elektrospinning sisteminde; alüminyum folyo ve tel örgü gibi iletken yüzeyler, paralel levha veya döner silindir yapısında toplayıcılar kullanılmaktadır [59]. Levha toplayıcılar ile rastgele diziliimli nanolifler, döner yapıli diğer toplayıcı tiplerinin kullanımıyla ise hizalı nanolifler elde edilmektedir. Ancak, istenen morfolojide hizalı nanoliflerin üretiminde, dönme hızı bu tip toplayıcılar için önemli bir faktördür [52].

Ortam parametreleri

Elektrospinning işlemi sırasında, ortamın nemi polimer çözeltisinin kimyasal yapısına (hidrofiliklik) bağılı olarak, nanolif çapını ve morfolojisini etkilemektedir [57]. Yüksek nemli ortamda, hidrofobik polimerlerin organik çözücülerdeki çözeltilerinden gözenekli nanolifler elde edilmektedir. Nem artışı sonucunda, sulu çözeltilerdeki çözücünün buharlaşma hızı düşmekte ve jetin katılaşma süresinin uzaması sonucunda boncuklu nanolif yapısı oluşmaktadır [52]. Nem miktarına bağılı olarak, farklı gözenek şekli, boyutu ve boyut dağılımına sahip olan nanolifler elde edilir. Nem artışı, nanolif çapını ve nanoliflerdeki gözenekliliği artırmaktadır [17, 55].

Sıcaklığın yükselmesi sonucunda polimer çözeltisinin buharlaşma hızı artar, viskozitesi azalır ve polimer çözeltisinin elektrospinlenmesi kolaylaşır, ortalama lif çapı da düşer [54, 57]. Sıcaklıktaki artış, nem oranının azalmasına neden olur ve bu durumda çözücünün buharlaşma hızı artar. Çözücünün buharlaşma hızının artmasına bağılı olarak, liflerdeki gözenek sayısı ve boyutu artmaktadır [17].

3.2 Nanoliflerin Sınıflandırılması

3.2.1 Polimerik nanolifler

Çeşitli doğal veya sentetik polimerler kullanılarak; filtrasyon uygulamalarında, doku mühendisliğinde yapı iskeleleri olarak ve farklı biyomedikal uygulamalarında

kullanılabilecek nanolifler üretilmektedir. Elektrospinning ile nanolif üretiminde, selüloz, kitosan, jelatin, kolajen, kazein, ipek fibroini, fibrinojen vb. doğal polimerler kullanılmaktadır [50]. Doğal polimerler, sentetik polimerlere kıyasla biyouyumlu malzemeler olmaları nedeniyle, biyomühendislik uygulamalarında tercih edilmektedirler [54]. Doğal polimerlerden elde edilen doku yapı iskeleleri büyük ölçüde klinik işlevsellik sağlamaktadır [50].

Kimyasal çapraz bağlama veya diğer kimyasal (modifikasyon) farklılaşımalarla doğal polimerlerin bozunma hızları kontrol edilebilir [54]. Doğada en çok bulunan doğal polimerden biri olan selüloz, nanolif sertliğini ve mekanik dayanıklılığını artırmak için polimer çözeltisine eklenen doğrusal bir polisakkarittir [52].

Polivinilalkol (PVA) ve polietilenoksit (PEO) sentetik polimerlerinin; tek başına elektrospinlenmesi zor olan kitosan, aljinat ve hiyalüronik asit gibi doğal polimerlerin çözeltisine eklenmesiyle, çözeltinin elektrospinlenme özelliği artırılabilir. Suda çözünebilen polivinilpirolidon (PVP), polivinilalkol (PVA), poliakrilamid (PAM) ve polietilenglikol (PEG) polimerlerinden elde edilen nanolifler, nemden etkilendiğinden yapıları bozulabilmektedir; bu nedenle, üretilen nanolifler özel kuru bir ortamda tutulmalıdır [54].

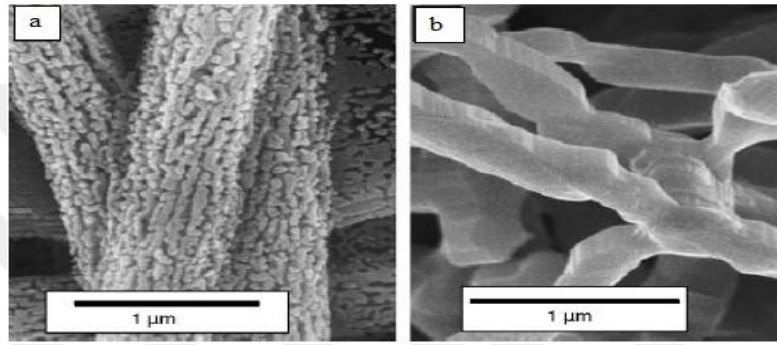
3.2.2 Karbon nanolifler

Karbon nanolifler; geniş yüzey alanı, yüksek termal direnç, iyi derecede elektriksel ve termal iletkenlik gibi özellikleri ile katalizör, enerji depolayıcı elektrotlar, biyosensörler, adsorbanlar ve yüksek sıcaklık filtrelerinde kullanılmaktadır [54, 60]. Karbon nanoliflerine, metal tuzları ya da grafen esaslı nanoyapıların eklenmesiyle toplam elektrik iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir [61]. Elektrospinning ile karbon nanolif üretiminde genellikle, karbon kaynağı olarak poliakrilonitril (PAN) kullanılmaktadır. Elektrospinlenen polimer nanoliflerine, 1000°C civarında karbonizasyon işlemi uygulanarak karbon nanolifler elde edilmektedir [62].

3.2.3 Organik/inorganik (hibrit) nanolifler

Son yıllarda, nano ölçekte üretilmiş organik ve inorganik bileşenlere dayalı nanokompozit malzemeler ilgi çekmektedir. Organik malzemelerin hafifliği, esnekliği ve inorganik malzemelerin yüksek mekanik dayanıklılığı, termal kararlılığı ve kimyasal direnci sayesinde, üstün özelliklere sahip organik/inorganik hibrit nanolifler

geliştirilebilmektedir. İlk kez, Larsen ve Ç.A. [63], elektrospinning ve sol-jel yöntemlerini birleştirerek inorganik oksitlerden ve organik-inorganik hibrit malzemelerden, çapları mikrometre ile nanometre aralığında değişen nanolifler üretmişlerdir. Elektrospinning ile üretilen organik/inorganik nanokompozitlerin, yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucunda metal oksit seramik nanolifleri elde edilir. Kalsinasyon sıcaklığı, nanoliflerin kristalin fazını ve yüzey morfolojisini etkilemektedir [64]. Kalsinasyon sıcaklığının lif morfolojisi üzerine etkisi, Şekil 3.11-a ve b’de, sırasıyla 700°C ve 1000°C’de kalsine edilen niyobyum (niobium) oksit/poli(vinil asetat) nanoliflerinin SEM görüntüleri ile gösterilmektedir.



Şekil 3.11: (a) 700°C’de kalsine edilen (b)1000°C’de kalsine edilen niyobyum oksit/poli(vinil asetat) nanoliflerinin SEM görüntüleri [64].

3.2.3.1 Seramik nanolifler

Seramikler; genellikle metal oksitler, nitrürler ve karbürlerden oluşan kristalin malzemelerdir. İyonik ya da kovalent atomik bağ yapısına sahip olan seramikler, yapılarında serbest elektron bulundurmamaları nedeniyle, mükemmel ısı yalıtım özelliği göstermektedirler [54].

Sol-jel ve elektrospinning yöntemlerinin birleştirilmesiyle kontrollü bir şekilde, yüksek saflıkta ve kalitede seramik nanolifler üretilmektedir. Seramik nanolif üretimi için elektrospinning işlemi sırasıyla: (i) polimer ve sol-jel çözeltilerini içeren elektrospinning çözeltisinin hazırlanması, (ii) uygun koşullar altında çözeltinin elektrospinelerek inorganik bileşenleri ve polimeri içeren nanoliflerin elde edilmesi, (iii) Nanoliflerin, yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulması ile polimerin yapıdan uzaklaştırılması ve seramik nanoliflerin elde edilmesi, aşamalarından oluşur [64]. Çizelge 3.1’de elektrospinning yöntemi ile başarıyla üretilen çeşitli seramik nanoliflere örnekler gösterilmektedir [54].

Çizelge 3.1 : Elektrospinning ile üretilen çeşitli seramik nanolifler [54].

Metal oksit	Metal oksit kaynağı/Polimer	Çözücü	Lif çapı (nm)
TiO ₂	Titanyum tetraizopropoksit/PVP	Asetik asit	~200
SiO ₂	Tetraetil ortosilikat/PVA	Su	200-300
ZnO	Çinko asetat/PVA	Su	~100
In ₂ O ₃	İndiyum nitrat/PVP	DMF/etanol	60-160
Al ₂ O ₃	Alüminyum klorür/PVP	Su	~1,000
CuO	Bakır asetat/PVA	Su	~60
ZrO ₂	Zirkonyum oksit klorür/PVP	Su/etil alkol	~40
SnO ₂	Kalay klorür/PVAc	DMF	100-150
SiC	Tetraetil ortosilikat/PVP	Etil alkol	~2,000
NiO	Nikel asetat/PVA	Su	50-150
Mn ₂ O ₃	Mangan asetat/PVP	Etil alkol	38-80

3.3 Sol-Jel Metodu ve Elektrospinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Sol-jel ile üretilen nano yapılı malzemeler, çeşitli uygulamalar açısından ilgi çekmektedir. Sol-jel yöntemiyle elde edilmiş nano yapılı malzemelerden olan elektrospinlenmiş nanolifler son yıllarda ilgi odağı olmuştur. Elektrospinning yöntemi, çok çeşitli sayıda malzemeden ultra-ince lif üretimi için çok yönlü, basit ve ekonomik olarak uygulanabilir bir prosestir. Elektrospinning yöntemi ile silisyum ve titanyum esaslı nano yapılı malzemelerin üretimi mümkündür. Düşük ısı iletkenlik, düşük ısı genleşme katsayısı, yüksek termal kararlılık ve yüksek mekanik özelliklerinden dolayı silisyum ve titanyum lifleri, kompozitlerde ve ısı yalıtım malzemelerinde takviye edici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [65, 66]. En iyi elektrospinning şartlarının sağlanması, homojen nanolif üretimi için en önemlidir.

Li ve Ç.A., sol-jel metodu ve elektrospinning yöntemini kullanarak; alkoksit konsantrasyonunun %50-75 aralığındaki artışının, TiO₂ nanoliflerinin fotokatalitik etkinliği üzerine etkisini incelemiştir. Titanyum tetraizopropoksit (TTIP) ve asetik asit ile hazırlanan çözelti, PVP çözeltisine eklenerek elektrospinning işleminden önce

oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Asetik asit hacmi ve diğer bütün parametreler sabit tutularak, TTIP oranındaki artışın etkileri incelenmek üzere, %50, %62, %67 ve %75 TTIP içeren dört farklı sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrospinning işleminde, voltaj 19 kV, akış hızı 1.5 ml/saat ve spinning mesafesi 150 mm olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlar; alkoksit konsantrasyonunun artışıyla, toplam fotokatalitik etkinliğin arttığını göstermiştir. SEM analizlerine göre, alkoksit konsantrasyonunun artışı aynı zamanda nanolif morfolojisini geliştirdi ve nanolif çapını artırdı [67].

Homaeigohar ve Ç.A., sol-jel çözeltisindeki titanyum miktarının, elektrospunlenmiş poli etersülfon (PES) membranlarının morfolojisi, termal kararlılığı ve mekanik özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Ağırlıkça %0, %5 ve %8 titanyum içeren sol çözeltileri, trifloro asetik asit ile hidrolize edildikten sonra, PES çözeltisine eklenmiş ve çözelti bir gün boyunca karıştırılmıştır. Elektrospinning şartları olarak, akış hızı 0.3-0.5 mL/saat, voltaj 19-23 kV, uç ve toplayıcı arasındaki mesafe 25 cm olarak seçilmiştir. Elektrospunlenmiş nanoliflere, 75°C'deki sıcak su banyosunda, 10 saat boyunca hidrotermal işlem uygulanmıştır. Nanolifler hava ortamında bir gece kurutulduktan sonra, amorf titanyumun kristalizasyonu için, nanolif matlarına 100°C'de 6 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. SEM analizlerine göre, TiO₂ miktarındaki artışın, nanoliflerdeki boncuklu yapıyı azalttığı görülmüştür. TGA analizi sonuçları, nanolif membranlarındaki TiO₂ miktarının artışı ile termal bozunma sıcaklığının yükseldiğini göstermiştir. Ağırlıkça %5 titanyum içeren TiO₂/PES nanoliflerinin, en yüksek elastik modüle sahip olduğu görülmüştür. En yüksek gözeneklilik oranında ve en küçük gözenek boyutundaki, boncuksuz lif yapısına sahip olan nanolifler, %8 titanyum içeriği kullanıldığında elde edilmiştir [68].

Wattanaarun ve Ç.A., sol-jel ve elektrospinning ile, PVP ve titanyum tetra izopropoksit içeren çözeltiden, PVP/titanyum (IV) oksit kompozit nanoliflerini üretmişlerdir. PVP konsantrasyonunun ve uygulanan elektrik alan kuvvetinin nanolif çapı ve dağılımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Titanyum tetraizopropoksit, asetik asit ve etil alkol çözeltisi 10 dk karıştırılarak PVP çözeltisine eklenmiştir. Ağırlıkça %7-13 aralığında PVP çözeltileri için, aynı işlem tekrarlanmıştır. Karışan çözeltiye en son TEOS eklenmiştir. 7 cm spinning mesafesinde, 9-22.5 kV aralığında voltaj uygulanarak elektrospinning işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrospunlenen nanolifler, 500 ve 800°C'de 3 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında nanolif çapının küçüldüğü ve liflerin pürüzsüz hale geldiği görülmüştür. XRD analizlerine

göre; kalsinasyon sıcaklığı, titanyum liflerinin kristal yapısını büyük ölçüde etkilemektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile, anataz fazının rutil fazına dönüşümü hızlanmıştır. Metal katkı olarak silis ilavesinin, titanyum nanoliflerinin termal kararlılığını artırdığı görülmüştür [69].

Wang ve Ç.A., silikon oksikarbür (SiOC) fiberlerinin, sol-jel ile hazırlanan viniltrimetoksilan ve tetraetoksilan içeren çözeltilerine elektrospinning işlemi uygulanması ile oluşturulabileceğini savunmuşlardır. Yaptıkları çalışmanın amacı, PVP nin spinlenme üzerine etkisinin belirlenmesidir. Ayrıca, bu çalışmada başlatıcı olarak hidroklorik asit yerine nitrik asit kullanılmıştır. Nitrik asidin daha etkili bir asit olması nedeniyle, kullanılan miktar daha önemlidir. Sol ve polimer çözeltileri 4 saat karıştırıldıktan sonra, elektrospinning işlemi uygulanmıştır. Çözelti besleme debisi 2.5 ml/saat, voltaj 15 kV, ve uç ile toplayıcı arasındaki mesafe 10 cm olarak uygulanmıştır. Yüksek çekme modülü sağlanabilmesi için 1000 °C de 1 saat süresince kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak, optimum spinleme ağırlıkça oranın PVP/alkoksit=0.05 olduğu çözelti ile maksimum spinleme süresi (t) 50 dakikada gerçekleşmiştir [70].

Asgharnia ve Alizadeh elektrospinning yöntemi ile, SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ cam sistemine dayalı nanolifleri üretmişlerdir. Bu çalışmada, yüksek konsantrasyonda PVP çözeltisi kullanılmıştır. Yüksek voltaj uygulanmış ve uç ile toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm olarak seçilmiştir. Daha sonra, nanolif çapını azaltmak üzere 600 °C de 5 saat boyunca kalsinasyon işlemi uygulamışlardır. Ayrıca, cam-seramik nanolif elde etmek üzere 800 °C de ikinci bir kalsinasyon işlemi uygulamışlardır [71].

Xia ve Ç.A., polimer konsantrasyonu, polimer türü ve elektrik alan gücünün lif çapı üzerine etkisini araştırmışlardır. TEOS, TEP ve Ca(NO₃)₂.4H₂O HCl çözeltisi ve etil alkol ile karıştırılmıştır. Daha sonra, sol çözeltisi PVP ve P123 ile karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye, yüksek voltaj şartlarında ve uç ile toplayıcı arası mesafe yaklaşık 5 cm olacak şekilde elektrospinning uygulanmıştır. SiO₂-P₂O₅-CaO sisteminde cam nanolif elde edilmiştir. Nanolif çapının ve morfolojisinin; polimer konsantrasyonu, polimer türü ve elektrik alan gücü ile düzenlenebileceği sonucuna varılmıştır [72].

Pirzada ve Ç.A., silika nanofiberlerinin silika başlatıcı çözeltisi ve sulu PVA çözeltisinin asidik katalizlenmesi ile oluşturulabileceğini savunmuşlardır. Çözelti

viskozitesinin ve iletkenliğinin artırılması nedeniyle, çözeltideki silika:PVA oranının elektrospinlenmeyi, lif morfolojisini ve lif çapını etkilediği belirlenmiştir [Pirzada]. Benzer bir çalışmada, Changlu ve Ç.A., polivinilalkol (PVA) ve TEOS kullanarak organik-inorganik hibritlerin lif matlarını üretmişlerdir. Bu çalışmada, katalizör olarak HCl yerine H_3PO_4 kullanılmıştır. Diğer çalışmaların aksine, hiçbir kalsinasyon işlemi uygulanmamıştır. Numune yalnızca vakum altında tutularak 70 °C de 12 saat kurutulmuştur. İlk organik-inorganik kompozit malzemelerin lif matlarının yapılmış olduğunu açıklamışlardır [73].

Lotus ve Ç.A., kalıp polimerik lif elde etmek üzere elektrospinning ve ardından kalsinasyon işlemi uygulayarak $TiO_2-Al_2O_3$ kompozit liflerini üretmişlerdir. Bu çalışmada, homojen bir çözelti elde etmek üzere başlatıcı olarak etanol yerine metanol kullanılmıştır. Etanol kullanılacak olursa, iyi spinlenmeyen etanol ve PVP çözeltilerinin karıştırılması sırasında beyaz çökelti oluşabilmektedir. Bununla birlikte, metanol kolayca buharlaşabilmektedir. Elektrospinning parametreleri voltaj 20 kV, uç ve toplayıcı arasındaki mesafe 15 cm ve çözelti besleme debisi 20 μ l/dk olarak belirlenmiştir. Çapları 150-400 nm arasında olan nanofiberler ürettiklerini açıklamışlardır [74].

Sakai ve Ç.A., silika nanoliflerinin üretiminde; sol çözeltisinin elektrospinlenmesinin, TEOS' un hidroliz ve kondenzasyonu ile gerçekleştiğini açıklamışlardır. Silika solü etil alkol, TEOS; distile su ve hidroklorik asitin 1:2:2:0.01 molar oranlarında eklenmesiyle hazırlanmaktadır. Karışım 8 saat süresince 80 °C ye ısıtılmışır. Daha sonra, 4 °C ye soğutulmuştur. Sonrasında sol çözeltisine elektrospinning uygulanmıştır. Optimum elektrospinning parametreleri olarak uygulanan voltaj 25 kV, uç ve toplayıcı arasındaki mesafe 10 cm ve besleme debisi 8 ml/saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, çözelti viskozitesi 0.14 Pa.s ve nanofiber çapı 305 nm olarak belirlenmiştir [65].

Kaewsanee ve Ç.A., magnezyum ve zirkonyum katkısının, sol-jel ve elektrospinning yöntemleriyle üretilen TiO_2 fiberlerinin fiziksel ve kimyasal yapısı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Titanyum tetraizopropoksit (TTIP), asetik asit ve etil alkol çözeltisi PVP çözeltisine eklenmiş ve 10 dk boyunca karıştırıldıktan sonra, çözeltiye zirkonyum ve magnezyum katkısı yapılmıştır. 1 saat boyunca karıştırılan çözeltiye, 16 kV voltaj, 7 cm spinning mesafesinde elektrospinning işlemi uygulanarak üretilen lifler, 500°C'de 3 saat kalsine edilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre, kalsinasyon

sonrasında liflerin kristalografik yapısında anataz fazı ve az miktarda rutil fazı oluşmuştur. Metal katkısı yapılmayan, %0.7 magnezyum ve %0.7 zirkonyum katkısı yapılan liflerde sırasıyla, %65.5, %84.1 ve %88.5 oranında anataz fazının olduğu görülmüştür. SEM analizlerine göre, PVP konsantrasyonunun azaltılmasıyla ve voltajın artırılmasıyla lif çapı azalmaktadır; ancak, magnezyum ve zirkonyum katkılarının artırılmasıyla birlikte lif çapının arttığı ve %0.7 mol oranının üzerinde metal katkısının çözeltiyi jel haline getirdiği gözlenmiştir [75].

Yu ve Ç.A., sol-jel yöntemiyle; termal kararlılığı yüksek, gözenekli, silika katkılı ZrO_2 liflerini başarıyla üretmişlerdir. Pluronic P-123, yapı yönlendirici ajan olarak kullanılmıştır. $[Zr(\text{atom})+Si(\text{atom})]:P123=1:0.022$ ve $Zr(\text{atom}):KAc=1:1$ molar oranlarında hazırlanan sol-jel çözeltisine kuru-spinleme işlemi uygulanarak lifler üretilmiştir ve elde edilen lifler $400^\circ C$, $500^\circ C$ ve $600^\circ C$ 'de 4 saat kalsine edilmiştir. XRD analizlerine göre, %10-%50 oranlarında silika içeren $500^\circ C$ 'de kalsine edilmiş liflerde, silika oranının artışıyla amorf yapının olduğu görülmüştür. %50 molar oranında silika içeriğinde, en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine ulaşılmıştır. TG-DTA analizleri, %50 silisyum içeriğinde, diğer bileşimlere kıyasla yüksek sıcaklıkta, ağırlık kaybının daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, termal kararlılığı yüksek olan silika katkılı ZrO_2 lifleri başarıyla üretilmiştir [76].

Nakhowong, sol-jel ve elektrospinning ile ürettiği, poli (vinilasetat) (PVAc)/mangan titanat ($MnTiO_3$) kompozit liflerini, $800-1000^\circ C$ aralığında kalsine ederek, kalsinasyon sıcaklığının nanoliflerin kristal yapısı üzerine etkisini incelemiştir. XRD sonuçlarında, $MnTiO_3$ nanoliflerinin kristal yapısının $900^\circ C$ 'de oluşmaya başladığı ve anataz fazı ile az miktarda rutil fazının birlikte olduğu görülmüştür. SEM analizlerinde ise, 800° 'de kalsine edilen nanoliflerin pürüzlü yapısının, 900° 'de pürüzsüz nanolif yapısına dönüştüğü görülmüştür [77].

Castkova ve Ç.A., elektrospinning ile, %8 mol oranında Zr-Y (itriyum katkılı-zirkonyum) içeren $Y_2O_3-ZrO_2/PVP$ liflerini üretmişlerdir. Zr-Y ve PVP çözeltileri ağırlıkça 3/2, 1/1, 2/3 oranlarında karıştırılmış ve üretilen liflere, 2 saat boyunca $700-1100^\circ C$ aralığında farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada, Zr-Y/PVP karışma oranının ve kalsinasyon sıcaklığının; liflerin morfolojisi, kristal faz yapısı ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Tüm Zr-Y/PVP karışım oranlarından benzer morfolojik yapı elde edilmiştir; ancak, 3/2 karışım oranında, çözelti viskozitesinin artması ile lif çapının arttığı saptanmıştır. Lif çapı, $700-900^\circ C$

aralığında kalsinasyon işlemi sonrasında azalma göstermiştir; bu sıcaklığın üstünde lif çapında önemli ölçüde bir azalma olmamıştır. Kübik zirkonyumun tam kristal yapısının, 700°C’de kalsinasyon işlemi sonrasında oluştuğu ve 1450°C ‘ye kadar faz bileşiminin korunduğu tespit edilmiştir. 700°C’ de kalsinasyon işlemi ile esnek nanolifler elde edilebilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 900°C’nin üzerine çıkarıldığında, liflerin kırılgenlğının artarak, mekanik dayanıklılığın azaldığı gözlenmiştir. En iyi morfolojik yapı ve mekanik dayanıklılık, 1/1 Zr-Y/PVP karışım oranında elde edilmiştir [78].





4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Malzemeler

Titanyum(IV) izopropoksit (TTIP, $\geq 97\%$, Aldrich), Tetraetil ortosilikat (TEOS, $\geq 98\%$, Aldrich), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck); sol-jel cam bileşimi için sırasıyla, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 ve CeO_2 kaynakları olarak kullanılmıştır. Sol-jel ve polivinilpirolidon (PVP, $\text{MA}=360,000$ g/mol, Sigma Aldrich) çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak, etil alkol ve asetik asit (Merck) kullanılmıştır. Sol-jel tepkimelerinde, katalizör olarak 0.1M HCl (37% , Merck) katılmıştır. Ayrıca, çözeltilerin yüzey gerilimini ayarlayarak elektrospinlenmelerini kolaylaştırmak amacıyla; yüzey aktif madde olarak, 1 ppm Triton-x (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Tüm kimyasallar, daha fazla saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildikleri halde kullanılmıştır.

4.2 Sol-Jel Çözeltisinin Hazırlanması

Ağırlıkça 65% TiO_2 , 28% SiO_2 , 6% ZrO_2 ve 1% CeO_2 içeren TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 sol-jel çözeltileri; hidroliz ve polikondenzasyon tepkimelerine göre elde edilmiştir. Sol-jel çözeltilerinin elde edilmesinde kullanılan metal alkoksitlerin bileşimleri Çizelge 4.1’de detaylı olarak verilmektedir.

İlk olarak; TTIP, 50% (v/v) asetik asit içeren etil alkol çözeltisine eklenerek, çözelti 45 dakika boyunca sürekli karıştırılmıştır. Çözeltiye $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ eklenmiş ve tuzun tamamen çözünmesinin ardından, karıştırılan çözeltiye $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye, damla damla TEOS eklenerek elde edilen berrak sarı çözelti hidroliz tepkimesinin tamamlanması için 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

4.3 Elektrospinning Çözeltisinin Hazırlanması

Polimer çözeltisi olarak; ağırlıkça 4% ’lük PVP/etil alkol çözeltisi hazırlanarak, oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, sol-jel ve polimer çözeltileri,

hacimsel olarak sol/polimer oranı, 1/1 olacak şekilde birbiriyle karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırılarak elektrospinning çözeltisi hazırlanmıştır.

Çizelge 4.1: Cam nanoliflerin üretiminde kullanılan metal alkoksitlerin bileşimleri.

Metal oksit	Metal oksit kaynağı	Gerekli metal oksit miktarı (g)	Gerekli metal oksit kaynağı miktarı (% ağırlık)
TiO ₂	TTIP	65	66.42
SiO ₂	TEOS	35	33.58
		100	100.00
TiO ₂	TTIP	65	67.38
SiO ₂	TEOS	29	28.23
ZrO ₂	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	6	4.39
		100	100.00
TiO ₂	TTIP	65	67.55
SiO ₂	TEOS	28	27.33
ZrO ₂	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	6	4.41
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	1	0.71
		100	100.00

4.4 Elektrospinning

Hazırlanan elektrospinning çözeltisi; yüksek gerilim kaynağına bağlı olan, düz bir paslanmaz çelik uç ile donatılmış plastik şırıngaya aktarılmıştır. Elektrospinning işlemi için kullanılan Nanospinner24-XP Elektrospinning Cihazı Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Hazırlanan cam/PVP çözeltilerine 25 kV’luk bir gerilim altında

elektrospinning işlemi uygulanmıştır. Sabit çözelti akış hızı, şırınga pompası ile 3 ml/saat olarak ayarlanmıştır. Üretilen cam nanolifler; kapiler uç ile dikey olarak 19 cm'lik bir mesafede bulunan, alüminyum folyo ile sarılı, topraklanmış, toplayıcı yüzeyinde toplanmıştır. Tüm elektrospinning işlemi, ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1: Elektrospinning cihazı.

4.5 Isıl İşlem

Elektrospinning işleminden sonra, üretilen nanolif membranları alüminyum folyodan ayrılarak, kalan çözücünün uzaklaştırılması için 37°C'de bir hafta boyunca kurutulmuştur. Cam nanolif membranlarından organik bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla; nanolifler, muffle fırında (Şekil 4.2), 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C olarak belirlenen farklı sıcaklıklarda bir saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Fırın sıcaklığı; oda sıcaklığından belirlenen kalsinasyon sıcaklıklarına kadar 5°C/dakika ısıtma hızıyla artırılmıştır.



Şekil 4.2: Kalsinasyon işleminde kullanılan muffle fırını.

4.6 Karakterizasyon

4.6.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası yüzey morfolojileri, Quanta 250 FEG, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM analizinden önce; örneklerin yüzeyleri, 120 saniye boyunca platin ile kaplanmıştır.

4.6.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Cam nanoliflerin kalsinasyon öncesinde ve sonrasında kimyasal yapılarının belirlenmesi için, üretilen nanoliflerin FTIR spektrumları Perkin Elmer, FTIR Spectrum 100 Spektrometresi ile kaydedilmiştir. FTIR analizi ile kalsinasyon sonrasında, nanolif örneklerinde bazı kimyasal bağların kaybolduğu ve fonksiyonel gruplarda bazı farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir.

4.6.3 X-ışınları kırınımı analizi (XRD)

Elektrospinlenen nanoliflerdeki amorf cam miktarı ve kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen cam-seramik nanoliflerin kristal faz yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. Numunelerin XRD verileri, Bruker D8 Advance X-ray Diffractor cihazı ile $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ aralığında 5°C/dakika tarama hızında kaydedilmiştir.

4.6.4 Yoğunluk ölçümü

Cam-seramik nanolif numunelerinin yoğunluğu, gaz yer değiştirme tekniği ile ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümü, Micrometrics inert helyum gazı piknometresi ile yapılmıştır. Ayrıca, katı maddelerin yoğunluğunun yüzdürme yöntemiyle belirlenmesi esasına dayanan Arşimet yoğunluk ölçüm cihazı ile numunelerin yoğunluğu belirlenmiştir. Bu yöntem; cam, seramik ve metal gibi malzemelerin yoğunluk ölçümleri için uygun bir yöntemdir.

4.6.5 Isı iletim katsayısı ölçümü

Cam-seramik nanolif numunelerinin ısı iletim katsayısı, Armfield HT10XC (Heat Transfer Service Unit) cihazı ile ölçülmüştür. Numunelerin ısı iletim katsayısı değerleri, ASTM C 518 standartlarına dayanan geleneksel ısı akışı ölçüm sistemine göre belirlenmiştir. Bu yöntem, düşük ısıl iletkenliğine sahip ($< 0.1 \text{ W/mK}$) malzemelerin ısıl iletkenlik katsayılarının belirlenmesine uygundur. Cihazda

numunenin yerleştirildiği kısım, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta iki yüzeyden oluşmaktadır ve bu iki yüzey arasındaki büyük sıcaklık farkına rağmen, az miktarda ısı malzeme tarafından iletilmektedir. Bu tür malzemeler, sıcak yüzeyden ısı kaybının azaltılmasını sağlayan yalıtım malzemeleri olarak adlandırılmaktadır. Cihazda, numuneye uygulanan sabit ısı akışından kaynaklanan sıcaklık farkı ölçülerek, Fourier Yasasına göre ısı iletim katsayısı belirlenmektedir. Fourier Yasasına göre ısı transfer hızı (Q) hesabı, Eşitlik 4.1’de verilmektedir.

$$Q=k A \Delta T/L \quad (4.1)$$

Denklemde; Q (W) ısı iletim hızı, k (W/mK) ısı iletim katsayısı, A (m²) yüzey alanı, ΔT (K) sıcaklık farkı ve L (m) numunenin kalınlığıdır.

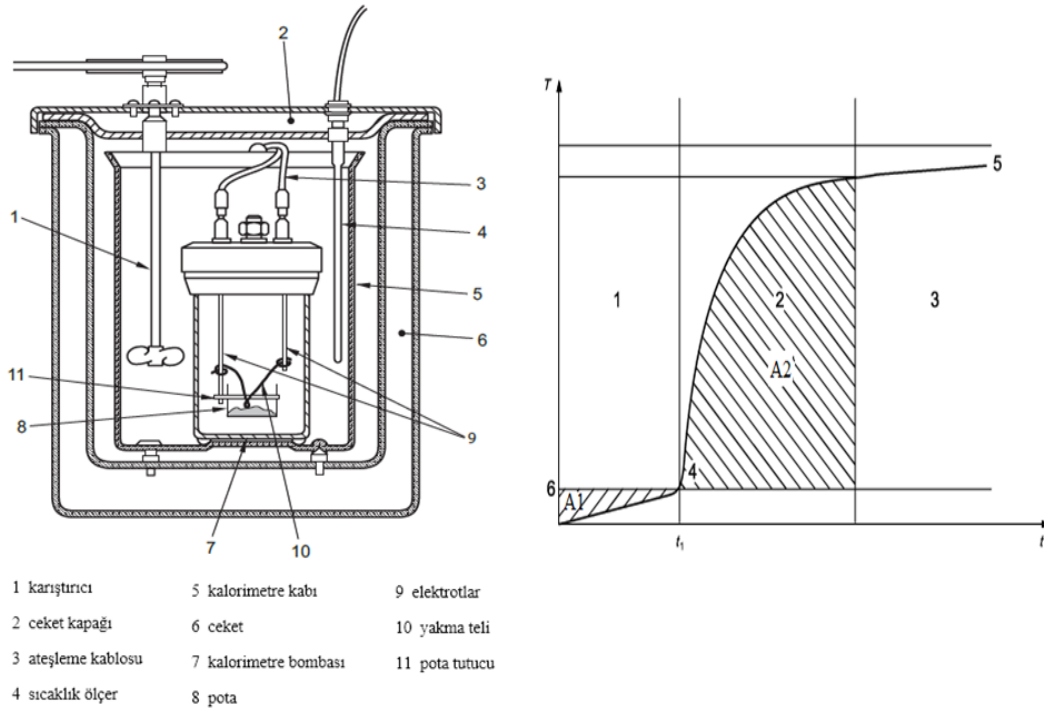
4.6.6 Yanmazlık testi

Üretilen numunenin yanmazlık testi, ISO 1716 standartlarında belirtildiği gibi, belirli bir miktar numunenin tartımı alınarak, sabit hacimde ve oksijen atmosferinde, benzoik asitin yakılmasıyla kalibre edilmiş bir bomba kalorimetresi içerisinde yakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Numunenin yanma ısısı; gözlemlenen sıcaklık artışı, suyun buharlaşma ısısı ve ısı kaybı dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Kalorimetre bombası düzeneğinde, sıcaklık, her 0.01 K’de 10 dk boyunca kaydedilmektedir. Şekil 4.3’te kalorimetre bombası düzeneği ve zamana karşı kaydedilen sıcaklık değişimi eğrisi örneği gösterilmektedir.

Sıcaklık/zaman eğrisinde; T (K): sıcaklık, t (dk): zaman, 1: başlangıç periyodu, 2: esas periyot, 3: son periyot, 4: ateşleme, 5: T(ceket): ceket sıcaklığı, 6: T₀: pota içerisindeki suyun sıcaklığının ceket sıcaklığına eşitlendiği sıcaklıktır. Yanma testi ile elde edilen veriler kullanılarak, numunenin yanma ısısı Eşitlik 4.2’de verilen denklem ile hesaplanmaktadır.

$$Q_{pcs}=(E(T_m-T_i+c)-b)/m \quad (4.2)$$

Numuneye ait toplam yanma ısısı Q_{pcs} (MJ/kg) ile verilmektedir. Eşitlikte, E (MJ/kg):kalorimetrenin su eşdeğeri, T_i (K): başlangıç sıcaklığı, T_m (K): maksimum sıcaklık, b (MJ): benzoik asitin yanma ısısı için doğrulama faktörü, c (K): sıcaklık doğrulama faktörü, m (kg): numunenin kütlesidir.



Şekil 4.3: Kalorimetre bombası deney düzeneği ve yanma testine ait sıcaklık/zaman eğrisi örneği.

Kalorimetre bombası ile uygulanan yanma testi sonuçlarına göre, numunenin yanmazlık sınıfı ISO 13501 standartlarına göre belirlenmiştir (Şekil 4.4) [79].

Sınıf	Deney yöntemi/yöntemleri	Sınıflandırma kriteri	İlave sınıflandırma
A1	EN ISO 1182 (1)	$\Delta T \leq 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; ve $\Delta m \leq \%50$; ve $t_f = 0$ (yanmayı devam ettirmez gibi)	-
	ve EN ISO 1716	$PCS \leq 2,0 \text{ MJ/kg}$ (1) ve $PCS \leq 2,0 \text{ MJ/kg}$ (2a) ve $PCS \leq 1,4 \text{ MJ/m}^2$ (3) ve $PCS \leq 2,0 \text{ MJ/kg}$ (4)	-
A2	EN ISO 1182 (1)	$\Delta T \leq 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$; ve $\Delta m \leq \%50$; ve $t_f = 20 \text{ s}$	-
	veya EN ISO 1716	$PCS \leq 3,0 \text{ MJ/kg}$ (1) ve $PCS \leq 4,0 \text{ MJ/m}^2$ (2a) ve $PCS \leq 4,0 \text{ MJ/m}^2$ (3) ve $PCS \leq 3,0 \text{ MJ/kg}$ (4)	-
	ve EN 13823	$FIGRA \leq 120 \text{ W/s}$ ve $LFS < \text{numunenin kenarı ve}$ $THR_{900s} \leq 7,5 \text{ MJ}$	Duman oluşumu (5) ve Yanma damlamaları/ tanecikleri (6)
B	EN 13823	$FIGRA \leq 120 \text{ W/s}$ ve $LFS < \text{numunenin kenarı ve}$ $THR_{900s} \leq 7,5 \text{ MJ}$	Duman oluşumu (5) ve Yanma damlamaları/ tanecikleri (6)
	ve EN ISO 11925-2 (8) Maruz kalma süresi: 30 s	60 s süreyle $F_s \leq 150 \text{ mm}$	
C	EN 13823	$FIGRA \leq 250 \text{ W/s}$ ve $LFS < \text{numunenin kenarı ve}$ $THR_{900s} \leq 15 \text{ MJ}$	Duman oluşumu (5) ve Yanma damlamaları/ tanecikleri (6)
	ve EN ISO 11925-2 (8) Maruz kalma süresi: 30 s	60 s süreyle $F_s \leq 150 \text{ mm}$	
D	EN 13823	$FIGRA \leq 750 \text{ W/s}$	Duman oluşumu (5) ve Yanma damlamaları/ tanecikleri (6)
	ve EN ISO 11925-2 (8) Maruz kalma süresi: 30 s	60 s süreyle $F_s \leq 150 \text{ mm}$	
E	EN ISO 11925-2 (8) Maruz kalma süresi: 15 s	20 s süreyle $F_s \leq 150 \text{ mm}$	Yanma damlamaları/ tanecikleri (7)
F	Performans tayini yapılmamıştır		

Şekil 4.4: Yapı malzemelerinin ISO 13501 standartlarına göre yanmazlık sınıfları [79].

4.7 Lif Morfolojisinin ve Çapının Optimizasyonu

4.7.1 Cam nanoliflerin hazırlanması

%65TiO₂-%28SiO₂-%6ZrO₂-%1CeO₂ cam sistemine göre, sol-jel çözeltileri hazırlanmıştır. %50, %60 ve %70 (hacim/hacim) oranlarında asetik asit/ etil alkol çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilere uygun miktarda TTIP eklenmiştir. Çözelti 45 dakika karıştırıldıktan sonra, uygun miktarlarda ZrOCl₂.8H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O ve TEOS eklenerek bir gün boyunca karıştırılmıştır. %3.5, %4 ve %4.5 (ağ./hacim) PVP/etil alkol çözeltileri hazırlanmıştır. Sol-jel ve polimer çözeltileri farklı hacimsel karışım oranlarına göre birbiriyle karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilere, 25 kV'luk bir gerilim altında elektrospinning işlemi uygulanarak cam nanoliflerin üretimi sağlanmıştır.

4.7.2 Box-Behnken deney tasarımı

Cam nanoliflerin morfolojisinin ve lif çapının optimize edilmesi amacıyla, üç seviyeli, üç parametrelili Box-Behnken deney tasarım tekniğine dayanan yüzey yanıt yöntemi uygulanmıştır. Ortalama lif çapı ve çözelti parametreleri arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere, Minitab 18.0 (Minitab Inc., State Collage, PA, USA) programı ile ikinci dereceden bir model elde edilmiştir. Box-Behnken deney tasarımına göre belirlenen bütün deneyler, rastgele bir sıra ile yapılmıştır. Ön denemeler ile belirlenen parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri, Çizelge 4.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.2 : Çözelti parametreleri ve seviyeleri.

	Sembol	Değişkenlerin seviyeleri		
		Düşük	Orta	Yüksek
		-1	0	1
Polimer konsantrasyonu (% ağ./hacim)	X ₁	3.5	4	4.5
Sol/pol karışım oranı (% hacim/hacim)	X ₂	0.5	1	1.5
Asetik asit yüzdesi (% hacim)	X ₃	50	60	70

Ortalama lif çapı ve çözelti parametreleri arasındaki ilişki, Eşitlik 4.3'te verilen ikinci dereceden üç değişkenli model ile belirlenmiştir.

$$y = C_0 + \sum_{i=1}^3 C_i X_i + \sum_{i=1}^3 C_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 C_{ij} X_i X_j \quad (4.3)$$

Eşitlikte; “y” (ortalama lif çapı), tahmin edilen yanıt değeri; “X_i” ise, i’inci bağımsız değişkendir. “C₀”, “C_i”, “C_{ii}” ve “C_{ij}” regresyon katsayılarıdır. “C₀”;sabit terimi, “C_i”; lineer etki terimini, “C_{ii}”; karesel etki terimini ve “C_{ij}” ise etkileşim etkisini ifade

etmektedir. Oluşturulan modelin doğruluğu, varyans analizi (ANOVA) ve belirleme katsayısına (R^2) göre araştırılmıştır. Modeldeki herbir terimin önemi, t-değerleri ve p-değerlerine göre değerlendirilmiştir. İstatistiksel olarak önemsiz olan terimler ($p>0.05$), modelden çıkarılarak yeni bir model oluşturulmuştur. Doğrulama deneyleri ile, modelin uygunluğu araştırılmıştır.



5. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Ön Çalışmalar

Düzenli morfolojide, mekanik dayanıklılık gösteren nanoliflerin üretimi için, en uygun sol-jel bileşimi, yüzey aktif madde miktarı, polimer derişimi ve sol/pol karışım oranı ön çalışmalar ile belirlenmiştir. Yapılan ön çalışma sonuçları, Ek A'da verilmiştir. Ön çalışmalarda, ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilecek, iyi derecede mekanik dayanıklılık gösteren cam nanoliflerin üretimi için en uygun sol-jel bileşimi olarak %65TiO₂-%28SiO₂-%6ZrO₂-%1CeO₂ sistemi, %4 polimer derişimi, 1:1 sol/pol karışım oranı belirlenmiştir.

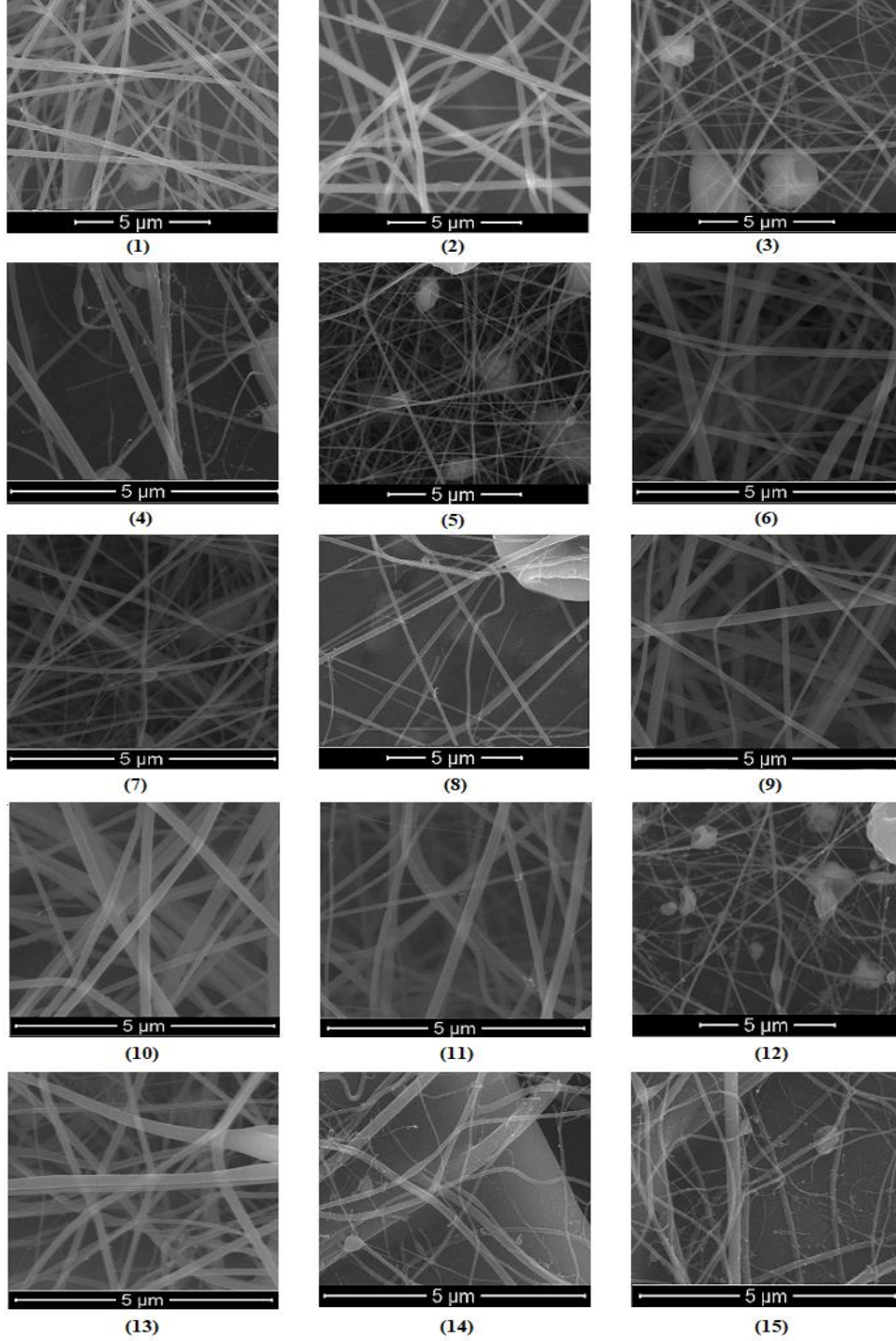
5.2 Box-Behnken Deney Tasarımı Sonuçları

İncelenen üç farklı çözelti değişkenine göre, minimum çapa sahip cam nanolifleri üretilebilmek amacıyla Box-Behnken deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. 15 deneyden oluşan Box-Behnken deney tasarımı matrisi Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1: Box-Behnken tasarım matrisi ve deney sonuçları.

	X ₁	X ₂	X ₃	Ortalama lif çapı (nm)	
				DeneySEL	Tahmin edilen
1	-1	-1	0	166	146
2	1	-1	0	197	190
3	-1	1	0	156	136
4	1	1	0	172	180
5	-1	0	-1	83	80
6	1	0	-1	126	124
7	-1	0	1	84	88
8	1	0	1	170	132
9	0	-1	-1	119	128
10	0	1	-1	124	118
11	0	-1	1	120	136
12	0	1	1	111	127
13	0	0	0	130	141
14	0	0	0	129	141
15	0	0	0	128	141

Üretilen cam nanoliflerin çapları, 83-197 nm aralığında değişmektedir. Deney tasarım matrisine göre üretilen cam nanoliflerin morfolojik yapıları, Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Deney tasarım matrisine göre üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri.

Deney tasarımı matrisine göre elde edilen deneysel veriler kullanılarak oluşturulan ikinci dereceden yüzey yanıt modelinin sonuçları ve değişkenlerin etkileri, Çizelge

5.2’de verilmektedir. Regresyon katsayısının (R^2), 0.9057 olduğu görülmektedir. Oluşturulan model ile, ortalama lif çapına ait değişkenliğin %90.57’si açıklanabilmektedir. Modele ait p-değeri, 0.04 olarak belirlenmiştir ve bu değer 0.05’ten küçüktür. Dolayısıyla; elde edilen model, %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlıdır.

Çizelge 5.2: Yüzey yanıt modelinin sonuçları.

Terim	Katsayı		P-değeri
	Kodlu		
Sabit	C ₀	129.00	0.000
X ₁	C ₁	22.00	0.013
X ₂	C ₂	-4.88	0.443
X ₃	C ₃	4.12	0.512
X ₁ ²	C ₁₁	20.50	0.063
X ₂ ²	C ₂₂	23.25	0.043
X ₃ ²	C ₃₃	-33.75	0.011
X ₁ X ₂	C ₁₂	-3.75	0.669
X ₁ X ₃	C ₁₃	10.75	0.250
X ₂ X ₃	C ₂₃	-3.50	0.690
		F-değeri	P-değeri
R ² =0.9057	Model	5.33	0.040
	uyum eksikliği	455.58	0.002

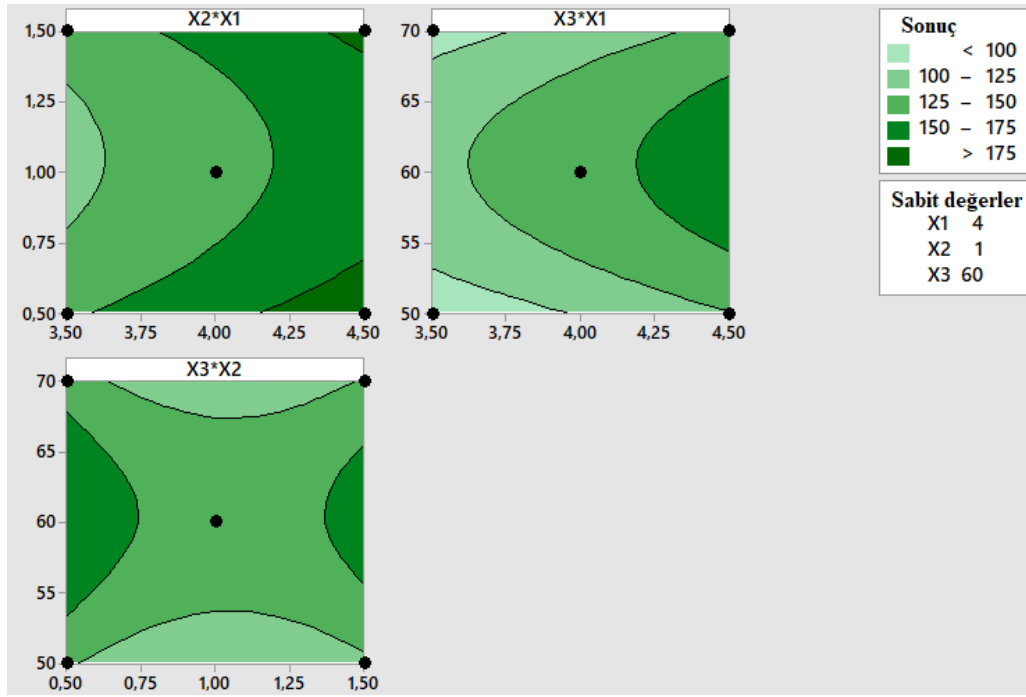
Daha anlamlı bir modelin oluşturulabilmesi için; istatistiksel olarak, sonuç değeri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenen terimler ($p>0.05$), modelden çıkarılmıştır. Oluşturulan yeni modelin regresyon katsayıları, Çizelge 5.3’te verilmektedir.

Çizelge 5.3: Yeni modelin yüzey yanıt modeli sonuçları.

		Katsayı	P-değeri
		Kodlu	
Sabit	C ₀	141.62	0.000
X ₁	C ₁	22.00	0.012
X ₂	C ₂	-4.88	0.501
X ₃	C ₃	4.12	0.568
X ₂ ²	C ₂₂	21.7	0.063
X ₃ ²	C ₃₃	-35.3	0.007
		F-değeri	P-değeri
R ² =0.7596	Model	5.69	0.012
	uyum eksikliği	497.99	0.002

Yeni modelin regresyon katsayısının (R^2), 0.7596 olduğu görülmektedir. Oluşturulan model ile, ortalama lif çapına ait değişkenliğin %75.96'sı açıklanabilmektedir. Yeni modele ait p-değeri, 0.012 olarak belirlenmiştir ve bu değer 0.05'ten küçüktür. Dolayısıyla; elde edilen model, %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlıdır.

Çözelti değişkenleri ve ortalama lif çapı arasındaki ilişki, “izoterm” grafikleriyle iki boyutlu olarak Şekil 5.2’de görülmektedir. “İzoterm” grafiklerinde, her bir değişken, orta değerinde sabit tutulmakta ve diğer iki değişken arasındaki ilişki incelenmektedir.

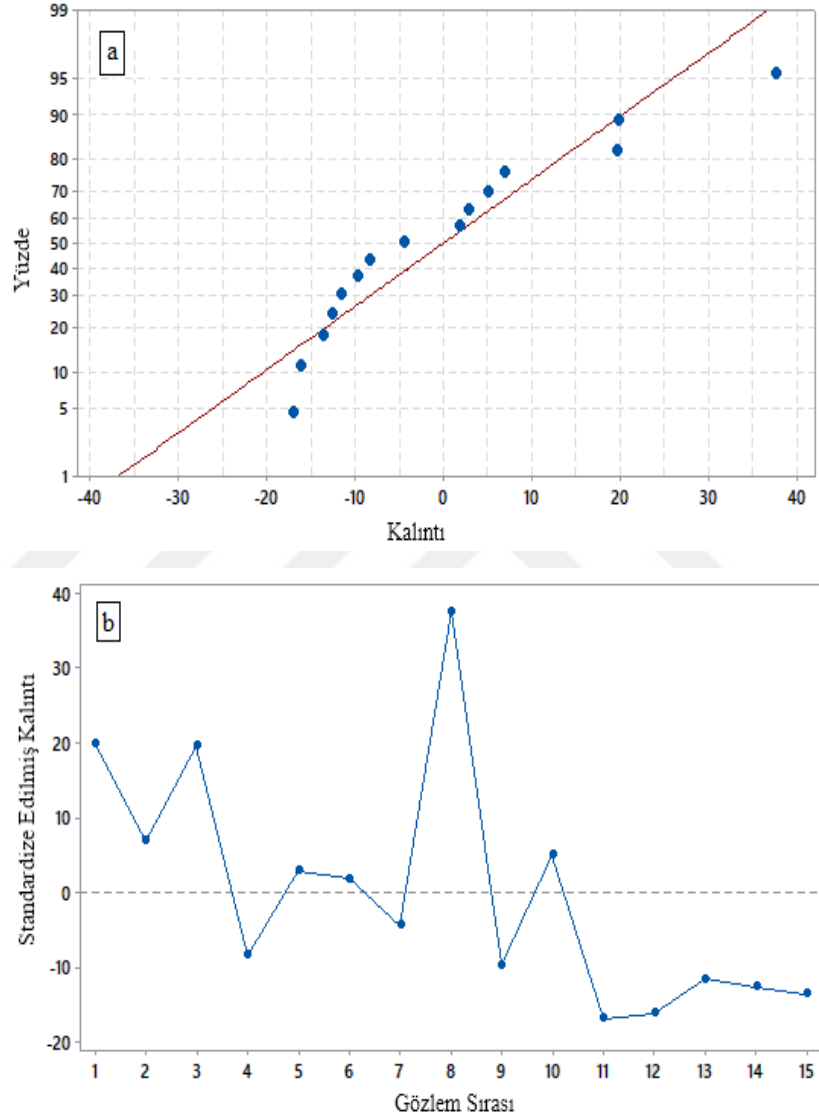


Şekil 5.2: Modele ait “izoterm” grafikleri.

Modele ait eş yükselti eğrileri incelendiğinde, düşük polimer derişiminde ve sol/pol karışım oranının orta değerinde lif çapı oldukça düşüktür. Polimer derişiminin en yüksek olduğu şartlarda, sol/pol oranı düşürüldüğünde, ortalama lif çapı büyümektedir. Sol/pol karışım oranının orta değerlerinde lif çapı küçülmekte; ancak, polimer derişimi artırıldığında lif çapı büyümektedir.

Sol/pol karışım oranı orta seviyesinde, polimer derişimi ve asetik asit yüzdesi en düşük seviyelerinde tutulduğunda, lif çapı küçülmektedir. Asetik asit yüzdesi artırıldığında lif çapı büyümekte ancak, asetik asit yüzdesi belirli bir değerin üzerine çıkarıldığında, lif çapı tekrar küçülmeye başlamaktadır. Asetik asit yüzdesinin çok yüksek olması, çözeltinin viskozitesini artırmaktadır ve elektrospinning işlemi zorlaşmaktadır. Bu durum, nanolif morfolojisini olumsuz yönde etkilemektedir.

Şekil 5.3-a ve b’de, sırasıyla normal dağılım grafiği ve artık değer grafiği gösterilmektedir. Normal dağılım grafiğinde, lineer bir doğru elde edilmiştir. Modeldeki hataların, normal dağılım gösterdiği söylenebilir. Artık değer grafiğinde, kalıntıların belirli bir desen oluşturmaması ve rastgele dağılması, verilerin bağımsızlığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.3: (a) Normal dağılım grafiği ve (b) artık değer grafiği.

Modelin doğruluğunun kanıtlanabilmesi için, deney tasarım matrisinde bulunmayan bazı ek deneyler yapılmıştır. Doğrulama deneylerinin sonuçları, oluşturulan modelin regresyon denklemine göre tahmin edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Yapılan doğrulama deneyleri ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4’te verilmektedir. Deneysel sonuçlar ve oluşturulan regresyon modeline göre hesaplanan değerler birbiriyle örtüşmektedir.

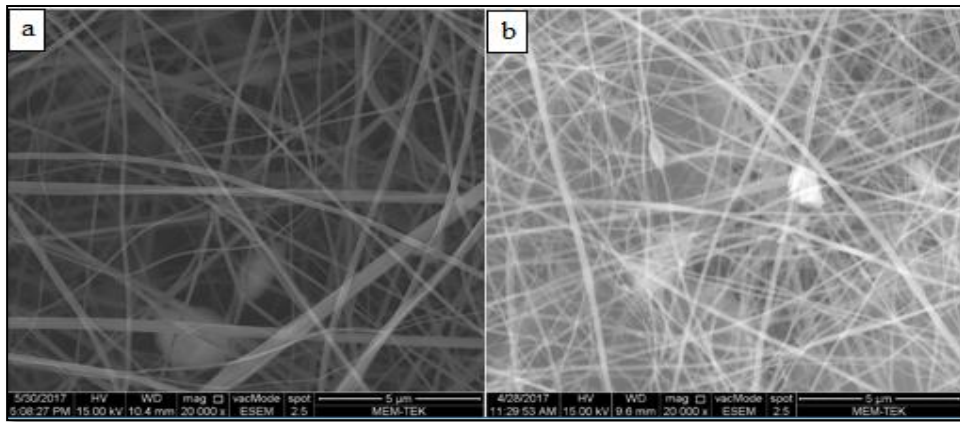
Çizelge 5.4: Doğrulama deneylerinin sonuçları.

	X_1	X_2	X_3	Ortalama lif çapı (nm)	
				Deneysel	Tahmin edilen
1	4.5	1.5	70	139±46	149
2	3.5	0.5	50	102±32	106
3	4	1.5	60	153±38	158

Ortalama lif çapı için elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre minimum lif çapı; %3.5 polimer derişimi, 1.0556 sol/pol karışım oranı ve %50 asetik asit yüzdesinde çalışıldığında elde edilmektedir. Maksimum lif çapının ise; %4.5 polimer derişimi, 0.5 sol/pol karışım oranı ve %60.5 asetik asit yüzdesinde çalışıldığında elde edildiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, minimum lif çapı ve aynı zamanda düzenli lif morfolojisine sahip olan boncuksuz lif yapısının elde edilmesi hedeflenmektedir. Sonuç olarak, küçük lif çapında ve daha az boncuklu yapıda homojen liflerin elde edildiği optimum seviyeler olarak, %4 polimer konsantrasyonu, “1” sol/pol karışım oranı ve %50 asetik asit yüzdesi belirlenmiştir.

5.3 SEM Analizi Sonuçları

Elektrospinning yöntemi ile üretilen nanolif membranların yüzey morfolojileri, SEM analizi ile incelenmiştir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ cam sistemlerine göre üretilen nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafları Şekil 5.4 (a) ve (b)’de verilmiştir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ cam sistemlerine göre üretilen nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafları ise Ek B’de verilmiştir.



Şekil 5.4 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ nanoliflerinin (a) kalsinasyon öncesi (b) kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere, numunelerde boncuklu ve boncuksuz lif yapısı oluşmuştur. Ayrıca, numunelerde, rastgele yönelimli ve düzenli nanolif yapısının olduğu görülmektedir. Kalsinasyon işlemi ile polimer bileşeni yapıdan uzaklaştırılmaktadır; ancak, liflerin ağ yapısı korunmaktadır. Kalsinasyon işleminin lif morfolojisini değiştirmedığı görülmektedir. Elektrosinilen nanoliflerin çapları, Image J (National Institute of Health, USA) programı kullanılarak ölçülmüştür. Kalsinasyon işlemi öncesinde ve sonrasında numunelerin lif çapı hesaplanmıştır (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5: Numunelerin SEM fotoğraflarından hesaplanan nanolif çapları.

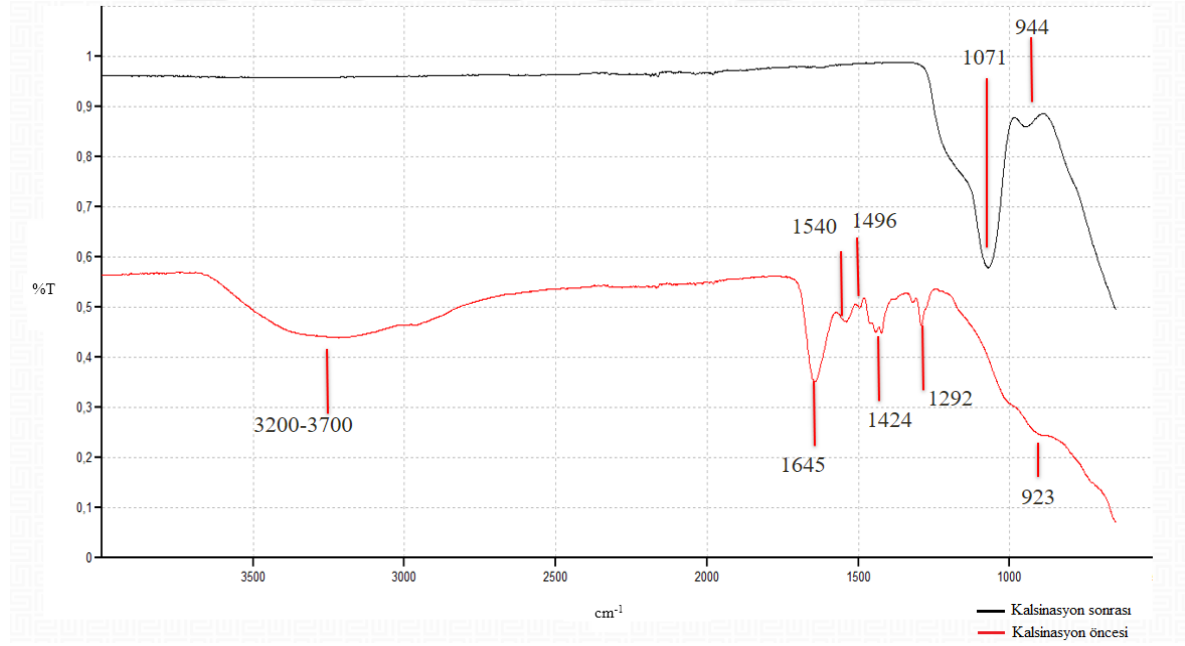
Numune	Ortalama lif çapı (nm)
%65TiO ₂ -%35SiO ₂ (K.Ö)	235±69
%65TiO ₂ -%35SiO ₂ (900°C)	128±41
%65TiO ₂ -%29SiO ₂ -%6ZrO ₂ (K.Ö)	138±38
%65TiO ₂ -%29SiO ₂ -%6ZrO ₂ (900°C)	112±41
%65TiO ₂ -%28SiO ₂ -%6ZrO ₂ -%1CeO ₂ (K.Ö)	125±41
%65TiO ₂ -%28SiO ₂ -%6ZrO ₂ -%1CeO ₂ (900°C)	104±39

Kalsinasyon işlemi sonrasında; nanolif çapı, polimerin yapıdan uzaklaştırılmasına bağlı olarak küçülmektedir. Ayrıca, cam bileşimine ZrO₂ ve CeO₂ bileşenlerinin eklenmesiyle lif çapının küçüldüğü görülmektedir. Bunun nedeni, ZrO₂ ve CeO₂ bileşenlerinin, sol-jel çözeltisine tuz yapısında eklenerek viskoziteyi yükseltmeleridir. Sol-jel çözeltisinin viskozitesinin yükselmesi, elektrosinining sırasında nanolif çapının küçülmesini sağlamaktadır.

5.4 FTIR Analizi Sonuçları

Nanolif membranların yapılarındaki kimyasal bağlar, FTIR analizi ile 500-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilen absorbands değerleri incelenerek belirlenmiştir. Şekil 5.5'te cam nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasına ait FTIR grafikleri verilmiştir.

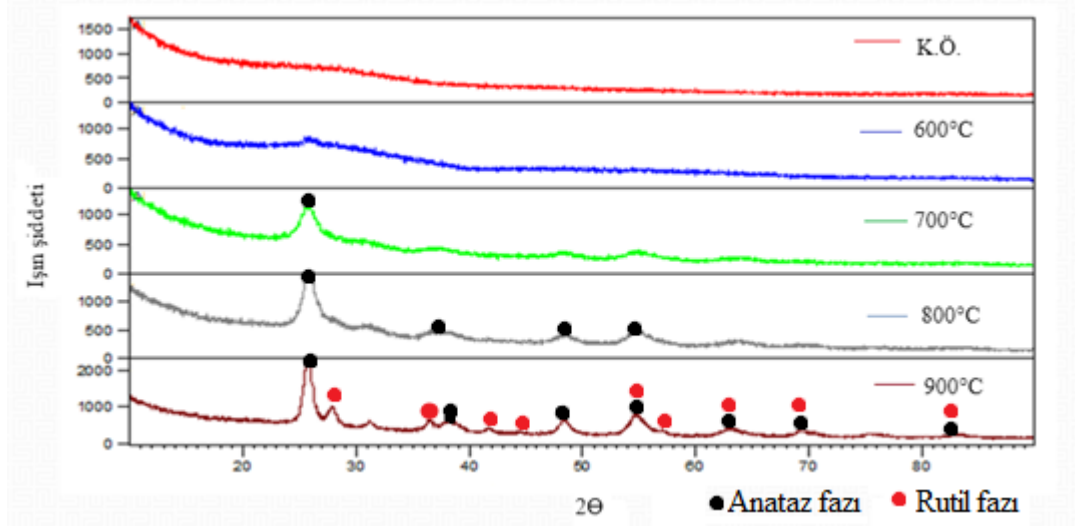
FTIR grafiklerinde, 3200-3700, 1645, 1540, 1496, 1424, 1292 ve 923 cm^{-1} dalga boylarında sırasıyla, PVP polimerinin karakteristik O-H, C=O ve C-N gerilimleri, CH_2 eğilme gerilimi, C-H, C-N ve $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Ayrıca, 3200-3700 cm^{-1} geniş aralığındaki O-H bağı ile ilgili olan pik, ortam şartlarında malzeme tarafından absorbe edilen nemden dolayı oluşan hidroksil grubuna aittir [80]. Numunenin kalsinasyon işlemi öncesine ait FTIR grafiğinde, PVP polimerinin tüm karakteristik bağları görülmektedir. Ancak; kalsinasyon işlemi sonrasında, polimerin yapıdan ayrılması nedeniyle, bu karakteristik bağlar kaybolmaktadır. 1071 cm^{-1} 'de görülen pik, Si-O-Si asimetrik gerilimi ile ilgilidir. Kalsinasyon işlemi sonrasında, 944 cm^{-1} 'de görülen pik ise Si-O simetrik gerilimine aittir. Kalsinasyon işlemi sonrasında görülen Si-O-Si ve Si-O bağlarına ait absorpsiyon pikleri, nanoliflerde camsı yapının oluştuğunu göstermektedir [81, 82].



Şekil 5.5: Cam nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve sonrasına ait FTIR grafikleri.

5.5 XRD Analizi Sonuçları

XRD analizi ile; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CeO}_2$ ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ cam nanoliflerinin kristal yapıları araştırılmıştır. PVP polimeri ve cam; amorf yapılarından dolayı, XRD diyagramında pik oluşturmamaktadır. Şekil 5.6'da verilen diyagramda, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ nanoliflerin kalsinasyon öncesinde ve 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C'lerdeki kalsinasyon işlemleri sonrasında elde edilen XRD sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.6: TiO₂-SiO₂-ZrO₂-CeO₂ nanoliflerinin XRD diyagramı.

600°C’de kalsine edilen numunenin XRD grafiğinde, yaklaşık 25°’de amorf SiO₂ piki görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının yükseltilmesiyle, 700°C ve 800°C’lerde kalsine edilen numunelerin XRD grafiğinde, 25.7° ve 31.2°’lerde sırasıyla TiO₂ ve ZrO₂ kristal pikleri oluşmaktadır. 700°C, 800°C ve 900°C’lerde kalsine edilen numunelerde, 2θ değerinin 25.7° olduğu yerde, TiO₂ anataz fazı elde edilmiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında, termal kararlılığı anataz fazından daha yüksek olan rutil fazı oluşmaktadır [69]. Kalsinasyon sıcaklığı 900°C’ye çıkarıldığında, bir miktar anataz fazının rutil fazına dönüşümü gerçekleşmektedir. 900°C’de kalsine edilen numunede, titanyum dioksit ve zirkonyum dioksit ait anataz ve rutil fazı birlikte oluşmaktadır.

600°C’deki kalsinasyon işleminin, bileşenlere ait kristal piklerin ve anataz fazının oluşumu için yetersiz olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle; TiO₂-SiO₂, TiO₂-SiO₂-ZrO₂ ve TiO₂-SiO₂-CeO₂ nanolifleri, 700°C, 800°C ve 900°C’lerde kalsine edilerek XRD analizleri yapılmıştır. TiO₂-SiO₂, TiO₂-SiO₂-ZrO₂ ve TiO₂-SiO₂-CeO₂ nanoliflerinin; 700°C, 800°C ve 900°C’lerde kalsinasyon işlemleri sonrasında elde edilen XRD sonuçları Ek C’de verilmektedir. 700°C’de kalsine edilen numunelerde, 26.7°’de TiO₂ kristal piki oluşmaktadır. 700°C ve 800°C’lerde TiO₂ anataz fazı oluşmaktadır; ancak, ZrO₂ kristal piki oluşmamaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı 900°C’ye çıkarıldığında; 25° ve 27.8°’lerde sırasıyla TiO₂ ve ZrO₂ kristal pikleri oluşmuştur. 900°C’de kalsine edilen numunelere ait XRD diyagramı incelendiğinde, TiO₂-SiO₂-ZrO₂-CeO₂ numunesine benzer şekilde, titanyum dioksit ve zirkonyum dioksit anataz ve rutil fazlarının birlikte olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarına göre, çalışılan tüm cam

sistemlerinde oluşan ana kristal yapının anataz fazı olduğu belirlenmiştir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ cam nanolif sisteminde anataz fazına ek olarak ZrO_2 kristal yapısının oluşması, numunenin mekanik dayanımının diğer numunelere göre daha iyi olması sonucunu açıklamaktadır.

5.6 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Arşimet yoğunluk ölçümüne göre, 900°C ve 800°C 'de kalsine edilen $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ nanoliflerinin yoğunlukları sırasıyla, 5682 kg/m^3 ve 3148 kg/m^3 olarak belirlenmiştir. Çizelge 2.1'de belirtildiği üzere, ısı yalıtım malzemesi olarak cam yününün yoğunluğu 10 kg/m^3 ve 100 kg/m^3 değerleri arasındadır. 900°C ve 800°C 'de kalsine edilen numunelerin yoğunlukları ise cam yününün yoğunluğundan sırasıyla, 50 ve 30 kat daha büyüktür. Bu sonuç; düşük ısı iletim katsayısı ve yüksek yoğunluğa sahip cam nanoliflerin, yüksek kapasiteli yalıtım malzemeleri olduğunu göstermektedir.

5.7 Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Üretilen numunenin ısı iletim katsayısı 0.02 W/mK olarak ölçülmüştür. Ayrıca cam sisteminde ZrO_2 ve CeO_2 bileşenlerinin, ısı iletim katsayısı üzerine etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CeO}_2$ nanoliflerinin ısı iletim katsayıları sırasıyla 0.05 W/mK , 0.03 W/mK ve 0.05 W/mK olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere, ZrO_2 bileşeni, cam sisteminde düşük ısı iletim katsayısına sahip malzeme üretimini sağlamaktadır. EN 14303 standartlarına göre, ısı iletim katsayısı 0.065 W/mK 'den düşük olan malzemeler ısı yalıtım malzemesi olarak kabul edilmektedir [83]. Dolayısıyla, bu çalışmada üretilen numune ısı yalıtım malzemesi olarak sınıflandırılabilir.

5.8 Yanmazlık Testi Sonuçları

ISO 1716 standartlarına göre uygulanan yanmazlık testi ile, malzemelerin toplam yanma ısısı hesaplanmaktadır. Bu çalışmada üretilen nanolif numunesinin toplam yanma ısısı (Q_{pcs}), 0.14 MJ/kg olarak hesaplanmıştır (Ek D). Numunenin (Q_{pcs}) değeri 2 MJ/kg 'dan küçüktür ve Şekil 4.4'te verilen ISO 13501 standartlarına göre, bu üretilen numune A1 sınıfı yanmaz malzeme olarak sınıflandırılabilir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışmada; sol-jel ve elektrospinning yöntemleriyle, ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilecek $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ cam nanoliflerinin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Mekanik dayanıklılığı olan, ısı yalıtımı özelliği sağlayabilecek nanolif malzemesinin geliştirilmesine, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ cam nanoliflerinin üretimiyle başlanmış ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ cam sistemi için her bir metal oksit bileşeninin en uygun derişimi belirlenmiştir. Daha iyi morfolojide ve optimum fiber çapında nanoliflerin üretilmesi için, çözelti parametreleri ve ortalama lif çapı üç değişkenli ve üç seviyeli Box-Behnken deney tasarımı yöntemiyle incelenmiştir.

Üretilen cam nanoliflere, 600-900°C aralığında değişen farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Cam nanoliflerin karakterizasyonları; SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri, yoğunluk ölçümü, ısı iletim katsayısı ölçümü ve yanmazlık testi uygulamasıyla detaylı olarak yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen bulgular, aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Elektrospinning çözeltisinin viskozitesi, sol/pol karışım oranının artmasıyla azalmakta, tuz içeriğinin, polimer derişiminin ve yüzey aktif madde (Triton-x) derişiminin artmasıyla ise artmaktadır. Homojen ve düzenli nanolif morfolojisinin elde edilebilmesi için çözelti viskozitesinin çok yüksek olmaması gerekmektedir. %4.5 (ağ./hacim) polimer konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde ve 0.5 sol/pol karışım oranından daha düşük değerlerde, çözeltilerin elektrospınlenmesi sağlanamamıştır.
2. Sol-jel çözeltisinde çözücü olarak kullanılan etil alkol, nanoliflerde boncuklu yapı oluşumuna sebep olmaktadır. Çözücü olarak asetik asit ve etil alkol karışımı kullanılarak, nanoliflerin morfolojisinde iyileşme sağlanmıştır.
3. Sol-jel bileşiminde, TiO_2 derişimi arttığında malzemenin esnekliği artmaktadır. %65 TiO_2 içeriği, malzemenin mekanik dayanıklılığını iyileştirmiştir. Cam bileşimindeki, ZrO_2 ve CeO_2 bileşenleri, nanoliflerin mekanik dayanıklılığında

iyileşme sağlanmıştır. Oluşturulan cam sisteminde, %1'den yüksek oranlarda CeO₂ içeriği, çözelti viskozitesini artırmaktadır ve önemli miktarda nanolif üretimi sağlanamamaktadır. Cam sisteminde, %6'dan yüksek oranlarda ZrO₂ içeriği ise, malzemenin sertliğini artırmaktadır ve dolayısıyla kırılgenlik artmaktadır.

4. İyi derecede mekanik dayanıklılık gösteren cam nanoliflerin üretimi için en uygun sol-jel bileşimi olarak, %65TiO₂-%28SiO₂-%6ZrO₂-%1CeO₂ sistemi belirlenmiştir.
5. Box-Behnken deney tasarımı uygulanarak, düzenli lif morfolojisinin ve küçük lif çapının elde edilebilmesi için, çözelti değişkenlerinin optimum seviyeleri belirlenmiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre minimum lif çapı; %3.5 polimer derişimi, 1.0556 sol/pol karışım oranı ve %50 asetik asit değerlerinde elde edilmektedir. Maksimum lif çapı ise; %4.5 polimer derişimi, 0.5 sol/pol karışım oranı ve %60.5 asetik asit oranında belirlenmiştir. Ancak bu çalışmada, minimum lif çapı ve aynı zamanda düzenli lif morfolojisine sahip olan boncuksuz lif yapısının elde edilmesi hedeflenmektedir. Sonuç olarak, küçük lif çapında ve daha az boncuklu yapıda homojen liflerin elde edildiği optimum seviyeler olarak, %4 polimer konsantrasyonu, “1” sol/pol karışım oranı ve %50 asetik asit yüzdesi belirlenmiştir.
6. SEM analizi sonuçlarına göre, elektrospinning işlemi ile başarılı bir şekilde nanolif oluşumunun sağlandığı ve kalsinasyon işlemi sonrasında da lif morfolojisinin korunduğu görülmüştür. Kalsinasyon işlemi sonrasında, düzenli morfolojideki %65TiO₂-%28SiO₂-%6ZrO₂-%1CeO₂ nanoliflerinin çapı, 104±39 nm olarak ölçülmüştür. Kalsinasyon işlemi, lif çapında küçülmeye neden olmaktadır. Ayrıca cam sistemine, ZrO₂ ve CeO₂ bileşenlerinin dahil edilmesiyle lif çapının küçüldüğü belirlenmiştir.
7. FTIR analizi sonuçları, kalsinasyon işlemi sonrasında PVP'ye ait olan tüm organik bağların kaybolduğunu; yani, polimerin nanolif yapısından uzaklaştırıldığını göstermiştir. Ayrıca, numunelerde cam yapısının oluştuğu tespit edilmiştir.
8. XRD analizine göre, kalsinasyon sıcaklığı artırıldığında amorf yapının kaybolarak, kristal yapının oluştuğu görülmüştür. XRD analizi sonuçları, 900°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasında, TiO₂ ve ZrO₂ anataz ve rutil fazlarının birlikte oluştuğunu göstermiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında numunelerde, cam-seramik yapısının oluştuğu görülmektedir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında, termal kararlılığı yüksek olan rutil fazının oluşumu, malzemenin termal

kararlılığını artırmaktadır. Bu nedenle 900°C, cam-seramik yapısının oluştuğu en uygun kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

9. Yoğunluk ölçümü sonuçlarına göre, 900°C’de kalsine edilen numunenin yoğunluğu 5682 kg/m³ olarak belirlenmiştir. Yüksek performanslı ısı yalıtım malzemeleri için istenen bir özellik olan yüksek yoğunluk ve düşük ısı iletim katsayısı değerleri, üretilen numune ile elde edilmiştir.
10. Isı iletim katsayısı ölçüm sonuçlarına göre, üretilen numunelerin ısı iletim katsayıları 0.065 W/mK’den düşüktür. CE Standartlarına göre üretilen numuneler, yalıtım malzemesi olarak sınıflandırılabilir.
11. Yanmazlık test sonuçlarına göre, üretilen numune A1 sınıfı yanmaz malzeme olarak sınıflandırılabilir.

6.2 Öneriler

Tüm sonuçlar incelendiğinde, bu çalışma kapsamında üretilen yüksek yoğunluk, düşük ısı iletim katsayısı ve yanmazlık gibi üstün özellikler gösteren cam nanolifler, yalıtım malzemesi olarak endüstriyel uygulamalarda kullanıma uygun olduğu görülmüştür. Daha ileri çalışmalar için ise, aşağıda önerilen deneyler gerçekleştirilebilir:

1. Üretilen numunenin mekanik özellikleri incelenerek, kullanıma uygun olduğu endüstriyel uygulama alanlar belirlenebilir.
2. Daha dayanıklı malzemelerin üretilebilmesi için sol-jel bileşimi değiştirilebilir.
3. Elektrospinning değişkenlerinin lif morfolojisi ve çapı üzerine etkisi araştırılabilir.
4. Üretilen cam-seramik numunelerinin ısı yalıtım özellikleri ve termal kararlılıkları farklı katkı malzemeleri ile geliştirilebilir.
5. Üretilen numuneler; cam yününe katılarak, yüksek yoğunluk ve düşük ısı iletim katsayısına sahip olan gelişmiş yalıtım malzemeleri üretilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **He, Y. & Xie, T.** (2015). Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material, *Applied Thermal Engineering*, 81, 28-50. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.02.013.
- [2] **Kaynakli, O.** (2014). Economic thermal insulation thickness for pipes and ducts: A review study, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 184-194. doi:10.1016/j.rser.2013.09.026.
- [3] **Simona, P. L., Spiru, P. & Ion, I.V.** (2017). Increasing the energy efficiency of buildings by thermal insulation, *Energy Procedia*, 128, 393-399. doi:10.1016/j.egypro.2017.09.044.
- [4] **Lior, N.** (2008). Energy resources and use: The present situation and possible paths to the future, *Energy*, 33(6), 842-857. doi:10.1016/j.energy.2007.09.009.
- [5] **Ertürk, M.** (2016). Optimum insulation thicknesses of pipes with respect to different insulation materials, fuels and climate zones in Turkey, *Energy*, 113, 991-1003. doi:10.1016/j.energy.2016.07.115.
- [6] **Mahmoud, M.** (2005). Energy efficiency improvement procedures and audit results of electrical, thermal and solar applications in Palestine, *Energy Policy*, 33(5), 651-658. doi:10.1016/j.enpol.2003.09.008.
- [7] **Anderson, B., Munoz, F., Lopez, J. & Andrés, A.** (2009). Uncertainty in the thermal conductivity of insulation materials, *Energy and Buildings*, 42(11), 2159-2168. doi:10.1016/j.enbuild.2010.07.006.
- [8] **Sahoo, S.K., Parveen, S. & Panda, J.J.** (2007). The present and future of nanotechnology in human health care, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 3(1), 20-31. doi:10.1016/j.nano.2006.11.008.
- [9] **Hussein, A.K.** (2015). Applications of nanotechnology in renewable energies-A comprehensive overview and understanding, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 460-476. doi:10.1016/j.rser.2014.10.027.
- [10] **Busquets, R. & Mbundl, L.** (2017). Concepts of Nanotechnology. In R. Busquets (Ed.), *Emerging Nanotechnology in Food Science* (Vol. 1, pp.1-9). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323429801000017>
- [11] **Hornyak, G.L. & Rao, A.K.** (2016). Fundamentals of Nanoscience (and Nanotechnology). In M.R. Hamblin, P. Avci, T. Prow (Eds.), *Nanoscience in Dermatology* (pp.15-29). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128029268000021>

- [12] **Zsigmondy, R.** (1914). *Colloids and the Ultramicroscope*. New York, J.Wiley and Sons.
- [13] **Dahman, Y.** (2017). An Introduction to Nanotechnology. In Y. Dahman (Ed.), *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* (Vol. 1, pp.1-17). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323512565000010>
- [14] **Contreras, J.E. & Rodriquez, E.A.** (2017). Nanostructured insulators – A review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators, *Ceramics International*, 43(12), 8545-8550. doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.105.
- [15] **Demiroglu, S., Singaravelu, V., Seydibeyoglu, M.Ö., Misra,, M. & Mohanty A.K.** (2017). Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites. In M.Ö Seydibeyoglu, A.K. Mohanty, M. Misra (Eds.), *Composite Science and Engineering* (Vol. 1 pp.277-297). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081018712000138>
- [16] **Kung, H.H. & Kung, M.C.** (2004). Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 97(4), 219-224. doi:10.1016/j.cattod.2004.07.055.
- [17] **Thenmozhi, S., Dharmaraj, N., Kadirvelu, K. & Kim, H.Y.** (2017). Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications, *Materials Science and Engineering: B*, 217, 36-48. doi:10.1016/j.mseb.2017.01.001.
- [18] **Kingsley, J.D., Ranjan, S., Dasgupta N. & Saha, P.** (2013). Nanotechnology for tissue engineering: Need, techniques and applications, *Journal of Pharmacy Research*, 7(2), 200-204. doi:10.1016/j.jopr.2013.02.021.
- [19] **Zhao, X. & Qian, H.** (2011). Bioactive Materials And Nanotechnology. In X. Zhao, J.M. Courtney, H. Qian (Eds.), *Bioactive Materials in Medicine* (Vol.1 pp.50-69). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696245500035>
- [20] **Katz, L.M., Dewan, K. & Bronaugh, R.L.** (2015). Nanotechnology in cosmetics, *Food and Chemical Toxicology*, 85, 127-137. doi:10.1016/j.fct.2015.06.020.
- [21] **Mihranyan, A., Ferraz, N. & Stromme, M.** (2012). Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics, *Progress in Materials Science*, 57(5), 875-910. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.10.001.
- [22] **Read, S.A.K., Jimenez, A.S., Ross, B.L., Aitken, R.J. & Tongaren, M.** (2014). Nanotechnology and Exposure Scenarios. In U. Vogel, K. Savolainen, Q. Wu, M.V. Tongaren, D. Brouwer, M. Berges (Eds.), *Measurement, Exposure and Toxicology* (pp.17-58). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124166042000020>

- [23] **Qu, X., Alvarez, P.J.J. & Li, Q.** (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research*, 47(12), 3931-3946. doi:10.1016/j.watres.2012.09.058.
- [24] **Loos, M.** (2015). Nanoscience and Nanotechnology. In M. Loos (Ed.), *CNR Polymer Science and Technology* (pp.1-36). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455731954000011>
- [25] **Dahman, Y., Niznik, D.L.N. & Sadyathan, N.** (2017). Electronic and electro-optic nanotechnology. In Y. Dahman (Ed.), *Micro and Nano Technologies* (pp.191-206). Retrived from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323512565000095>
- [26] **Triambulo, R.E. & Park, J.W.** (2015). Electronic properties of transparent nanocomposite electrodes for application in flexible electronics, *Current Applied Physics*, 15(1), 512-516. doi:10.1016/j.cap.2015.03.010.
- [27] **Wong, Y.W., Yuen, W.M., Leung, M.Y., Ku, S.K. & Lam, H.L.** (2006). Selected applications of nanotechnology in the textiles, *AUTEX Research Journal*, 6(1). Retrived from http://www.autexrj.com/cms/zalaczone_pliki/1-06-1.pdf
- [28] **Luther, W.** (2006). International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, *Technical Report*. Retrieved from <http://pf-mh.uvt.rnu.tn/id/eprint/455>.
- [29] **Bashir, S. & Liu, J.** (2015). Nanomaterials and Their Application. In L.J. Liu, S. Bashir (Eds.), *Advanced Nanomaterials and their Applications in Renewable energy* (pp.1-50). Retrived from <https://0-www.sciencedirect.com/divit.library.itu.edu.tr/science/article/pii/B9780128015285000014>
- [30] **Sun, G., Sun, L., Xie, H. & Liu, J.** (2016). Electrospinning of Nanofibers for Energy Applications, *Nanomaterials*, 6(7), 129. doi:10.3390/nano6070129.
- [31] **Aditya, L., Mahlia T.M.I., Rismanchi, B., Ng, H.M., Hasan, M.H., Metselaar, H.S.C., Muraza, O. & Aditya, H.B.** (2017). A review on insulation materials for energy conservation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 1352-1365. doi:10.1016/j.rser.2017.02.034.
- [32] **Stec, A.A. & Hull, T.R.** (2011). Assessment of the fire toxicity of building insulation materials, *Energy and Buildings*, 43(2-3), 498-506. doi:10.1016/j.enbuild.2010.10.015.
- [33] **US Environmental Protection Agency.** (n.d.). Retrieved September 20, 2017 from <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s13.pdf>.
- [34] **Schiavoni, S., Alessandro, F.D., Bianchi, F. & Asdrubali, F.** (2016). Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 988-1011. doi:10.1016/j.rser.2016.05.045.

- [35] **Wang, X. & Hsiao, B.S.** (2016). Electrospun nanofiber membranes, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 12, 62-81. doi:10.1016/j.coche.2016.03.001.
- [36] **Ko, F.K.** (2006). Nanotubes and nanofibers. In Y. Gogotsi (Ed.), *Nanofiber Technology* (pp.233-234). USA: Taylor and Francis Group.
- [37] **Thakkar, S. & Misra, M.** (2017). Electrospun polymeric nanofibers: New horizons in drug delivery, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 107, 148-167. doi:10.1016/j.ejps.2017.07.001.
- [38] **Srivastava, R.K.** (2017). Electrospun Nanofibers. Electrospinning of patterned and 3D nanofibers. In M. Afshari (Ed.), *Textiles* (Vol. 1, pp.399-447). Retrived from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081009079000167>
- [39] **Patil, J.V., Mali, S.S., Kamble, A.S., Hong, C.K. & Kim, J.H.** (2017). Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach, *Applied Surface Science*, 423, 614-674. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.116.
- [40] **Mendes, A.C., Strohmenger, T., Goycoolea, F. & Chronakis, I.S.** (2017). Electrostatic self-assembly of polysaccharides into nanofibers, *Colloids and Surfaces A*, 531, 182-188. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.07.044.
- [41] **Shen, S., Ng, W.K., Chow P.S. & Tan, R.B.H.** (2010). Development and Application of Nanofiber. In A.J Cornwelle, J.W. Kleike, J.N. Ling, C.H. Jennings (Eds.), *Nanotechnology Science and Technology* (Vol. 1, pp.27-34). New York: Nova.
- [42] **Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. & Kalpaklı, Y.** (2013). General Principle of Sol-Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4), 456-476.
- [43] **Tanski, T., Matysiak W., Krzeminski, L. & Jarka, P.** (2017). Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods, *Applied Surface Science*, 424(2), 184-189. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.258.
- [44] **Arcos, D. & Regi, M.V.** (2010). Sol–gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration, *Acta Biomaterials*, 6(8), 2874-2888. doi:10.1016/j.actbio.2010.02.012.
- [45] **Jittiarporn, P., Badilescu, S., Sawafta, M., Lek, S. & Truong, V.** (2017). Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides-A short review, *Journal of Science Advanced Materials and devices*, 2(3), 286-300. doi:10.1016/j.jsamd.2017.08.005.
- [46] **Owens, G., Singh R., Foroutan, F., Alqaysi, Han C., Mahapatra, C., Kim, H. & Knowles J.** (2016). Sol–gel based materials for biomedical applications, *Progress in Materials Science*, 77, 1-79. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.
- [47] **Amiri, A.** (2016). Solid-phase microextraction-based sol–gel technique, *Trends in Analytical Chemistry*, 75, 57-74. doi:10.1016/j.trac.2015.10.003.

- [48] **Guel, M., Jimenez, L. & Hernandez, D.** (2017). Ultrasound-assisted sol-gel synthesis of ZrO_2 , *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 514-517. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.09.010.
- [49] **Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J. & Chu, H.** (2010). A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for vocs removal, *International Journal of Molecular Sciences*, 11(6), 2336-2361. doi: 10.3390/ijms11062336.
- [50] **Bhardwaj, N. & Kundu, S.** (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
- [51] **Pampal, E.S., Stojanovska, E., Simon, B. & Kilic, A.** (2015) A review of nanofibrous structures in lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 300, 199-215. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.059.
- [52] **Pelipenko, J. Kocbek, P. & Kristl, J.** (2015). Critical attributes of nanofibers: preparation, drug loading, and tissue regeneration, *International Journal of Pharmaceutics*, 484(1-2), 57-74. doi:10.1016/j.ijpharm.2015.02.043.
- [53] **Formalas** (1934). U.S. Patent No. 1,975,504. Process and apparatus for preparing artificial threads. U.S. Patent and trademark Office.
- [54] **Si, Y., Tang, X., Yu, J. & Ding, B.** (2014). Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications. In J. Yu, B. Ding (Eds.), *Nanomaterials* (7th ed., Vol. 6, pp.6-24). New York: Springer.
- [55] **Zdreveva, E., Fang, J., Mijovic, B. & Lin, T.** (2017) Structure and Properties of High-Performance Fibers. Electrospun nanofibers. In G. Bhat (Ed.), *Textiles* (Vol. 1, pp.267-300). Retrived from <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780081005507>
- [56] **Robb, B. & Lennox, B.** (2011). The electrospinning process, conditions and control. In L. Bosworth, S. Dowres (Eds.), *Biomaterials* (Vol. 1, pp.51-66). Retrived from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845697419500033>
- [57] **Haider, A., Haider, S. & Kang, I.** (2015). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015.
- [58] **Still, T. & Recum, H.** (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering, *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.
- [59] **Rogina, A.** (2014). Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery, *Applied Surface Science*, 296, 221-230. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.098.
- [60] **Yoo, S., Joh, H. & Lee S.** (2017). Synthesis of porous carbon nanofiber with bamboo-like carbon nanofiber branches by one-step carbonization

process, *Applied Surface Science*, 402, 456-462.
doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.154.

- [61] **Lim, W.K. & Zainal, Z.** (2017). Electrospun graphene nanoplatelets-reinforced carbon nanofibers as potential supercapacitor electrode, *Materials Letters*, 199, 200-203. doi:10.1016/j.matlet.2017.04.086.
- [62] **Inagaki, M., Kang, F. & Toyoda, M.** (2014). Carbon Nanofibers Via Electrospinning. In M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno (Eds.), *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon* (pp.165-188). Retrived from <http://0-www.sciencedirect.com.divit.library.itu.edu.tr/science/book/9780124077898>
- [63] **Larsen, G., Velarde, R., Minchow, K., Barrero, A. & Loscertales, I.G.** (2003). A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(5), 1154-1155. doi:10.1021/ja028983i.
- [64] **Chronakis, I.** (2005). Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review, *Journal of Materials Processing Technology*, 167(2-3), 283-293. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.06.053.
- [65] **Sakai, S., Kawakami, K. & Taya, M.** (2012). Controlling diameter of silica nanofibers derived from sol-gel/electrospinning methods, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 45(6), 436-440. doi: 10.1252/jcej.11we249.
- [66] **Min, K., Youk, J., Kwark, Y. & Park, W.** (2007). Preparation of inorganic silica nanofibers containing silver nanoparticles, *Fibers and Polymers*, 8(6), 591-600.
- [67] **Li, Q., Satur, D. & Kim, H.** (2012). Preparation of sol-gel modified electrospun TiO₂ nanofibers for improved photocatalytic decomposition of ethylene, *Materials Letters*, 76, 169-172. doi:10.1016/j.matlet.2012.02.081.
- [68] **Homaeigohar S., Mahdavi, H. & Elbahri, M.** (2012). Extraordinarily water permeable sol-gel formed nanocomposite nanofibrous membranes, *Journal of Colloid Interface Science*, 366(1), 51-56. doi:10.1016/j.jcis.2011.09.042.
- [69] **Wattthanaarun, J., Pavarajarn, V. & Supaphl, P.** (2005). Titanium (IV) oxide nanofibers by combined sol-gel and electrospinning techniques: preliminary report on effects of preparation conditions and secondary metal dopant, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3-4), 240-245. doi:10.1016/j.stam.2005.02.002.
- [70] **Wang, X., Gong, C. & Fan, G.** (2011). Preparation and mechanical properties of silicon oxycarbide fibers from electrospinning/sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2398-2402. doi:10.1016/j.materresbull.2011.08.052.

- [71] **Asgharnia, S. & Alizadeh, P.** (2012). Synthesis and characterization of SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO based bioactive glass and glass ceramic nanofibres by electrospinning, *Materials Letters*, 101, 107-110. doi:10.1016/j.matlet.2013.03.089.
- [72] **Xia, W., Zhang, D. & Chang, J.** (2007). Fabrication and in vitro biomineralization of bioactive glass (BG) nanofibers, *Nanotechnology*, 18(13). doi: 10.1088/0957-4484/18/13/135601.
- [73] **Changlu, S., Kim, H., Gong J., Ding, B., Lee, D. & Park, S.** (2003). Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning, *Materials Letters*, 57(9-10), 1579-1584. doi:10.1016/S0167-577X(02)01036-4.
- [74] **Lotus, A., Feaver, R., Britton, L., Bender, E., Perhay D., Ramsier, R. D. & Chase, D.** (2010). Characterization of TiO₂-Al₂O₃ composite fibers formed by electrospinning a sol-gel and polymer mixture, *Materials Science and Engineering B*, 167(1), 55-59. doi:10.1016/j.mseb.2010.01.027.
- [75] **Kaewsane, J., Visal, P. & Supaphol, P.** (2011). Effects of magnesium and zirconium dopants on characteristics of titanium(IV) oxide fibers prepared by combined sol-gel and electrospinning techniques, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13), 8042-8049. doi:10.1021/ie102527p.
- [76] **Yu, G., Zhu, L., Wang, X., Lui, J. & Xu, D.** (2010). Fabrication of silica-supported ZrO₂ mesoporous fibers with high thermal stability by sol-gel method through a controlled hydrolysis-condensation process, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1-3), 189-196. doi:10.1016/j.micromeso.2009.11.004.
- [77] **Nakhowong, R.**, (2015). Fabrication and characterization of MnTiO nanofibers by sol-gel assisted electrospinning, *Materials Letters*, 161, 468-470. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.009.
- [78] **Castkova, K., Maca K., Sekaninova J., Nemcovsky, J. & Cihlar, J.** (2017). Electrospinning and thermal treatment of yttria doped zirconia fibres, *Ceramics International*, 43(10), 7581-7587. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.050.
- [79] **Url-1** <<http://www.unifloora.com/files/tr/unifloora/dokumanlar/sss/yukseltilmis-doseme-standartlar/TSE%20EN%2013501-1.pdf>>, erişim tarihi 28.10.2017.
- [80] **Zare, M., Niroumand, B., Maleki, A. & Allafchian, A.** (2017). Sol-gel synthesis of amorphous SiOC nanoparticles from BS290 silicone precursor, *Ceramics International*, 43(15), 12898-12903. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.186.
- [81] **Majaul, N., Aouida, S. & Bessais, B.**, (2015). Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations, *Applied Surface Science*, 331, 388-391. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.107.
- [82] **Huang, J., Yang, H., Chen, M., Hou, Z. & Wu, M.** (2017). An infrared spectroscopy study of PES PVP blend and PES-g-PVP copolymer,

Polymer Testing, 59, 212-219.
doi:10.1016/j.polymertesting.2017.02.005.

- [83] **Liu, Y., Sagi S., Chandrasekar, R., Hedin N., Fong H.** (2008). Preparation and Characterization of Electrospun SiO₂ Nanofibers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(3), 1528-1536.
doi:10.1166/jnn.2008.043.



EKLER

EK A: Ön çalışma sonuçları

EK B : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sistemlerinin ısıt işlem öncesi ve sonrasına ait SEM fotoğrafları

EK C : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CeO}_2$ nanoliflerinin 700°C , 800°C ve 900°C 'deki kalsinasyon işlemleri sonrasına ait XRD grafikleri

EK D : Yanmazlık testi sonuçları





EK A

Bu çalışmada gerçekleştirilen ön çalışmalar aşağıda sırasıyla verilmiştir;

1) %50 TiO_2 ve %50 SiO_2 içeren ikili cam sistemi için; sol çözeltisi, TEOS:EtOH:HCl=1:2:0.02 oranına göre hazırlanmıştır. 45 dakika süreyle karıştırılan çözeltiye, TTIP eklenmiştir ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Diğer yandan, ağırlıkça %3 PVP içeren polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Bir gün süresince karıştırılan polimer ve sol çözeltileri 2:1 sol/pol oranında birbiriyle karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrospinning çözeltisine, sol/pol karışımının ağırlıkça %4'ü kadar Triton-x çözeltisi eklenmiştir. Çözeltiye Triton-x eklendiğinde beyaz çökelti oluşmuştur ve çözelti karıştırıldıkça viskozitesi artarak jelleşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Eklenen Triton-x miktarı değiştirilerek, yüzey aktif madde ilavesinin elektrospinning çözeltisi ve lif üretimi üzerine etkileri incelenmiştir.

2) Bu amaçla, aynı sol ve pol bileşiminde ve aynı sol/pol karışım oranında elektrospinning çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilere, %0.5, %1, %1.4, %1.7, %2.4, %2.8 ve %3 oranlarında Triton-x eklendiğinde elde edilen sonuçlar Çizelge A.1'de verilmektedir.

Lif üretimi için en uygun Triton-x derişimi, %2.8 olarak belirlenmiştir. Ancak bu şartlarda, uzun süreli üretimle büyük miktarda lif üretimi sağlanamamaktadır. Sol/pol karışım oranı değiştirilerek, bu oranın lif üretimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge A.1: Farklı Triton-x derişimleri kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar.

Triton-x miktarı (%ağ.)	Elektrospinning şartları	Sonuçlar
%1	18 kV, 17 cm, 3 ml/saat	Kesikli spinleme. Lif birikimi az.
%1.4	17 kV, 17 cm, 3 ml/saat	Kesikli spinleme. Lif birikimi az.
%1.7	17 kv, 17 cm, 3 ml/saat	Düzenli Taylor konisi. Kesikli spinleme. Lif birikimi az.
%2.4	17 kV, 17 cm, 3 ml/saat	Düzenli Taylor konisi. Lif birikiminde artış.
%2.8	18 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Düzenli Taylor konisi. Spinleme düzenli, lif birikimi maksimum düzeyde.
%3	17 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Taylor konisi oluşmadı. Çözelti kurudu.

3) Sol çözeltisi için; etil alkol, TEOS 1M HCl ile hazırlanan çözelti 45 dakika süresince karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye, TTIP eklenmiştir. Diğer yandan, ağırlıkça %3 PVP çözeltisi hazırlanmıştır. İki saat sonra; sol ve polimer çözeltileri, 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1 ve 3:1 sol/pol oranlarında karıştırılarak farklı elektrospinning çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrospinning işleminden iki saat önce çözeltilere, %2.8 oranında Triton-x çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan çözeltilere, 18 kV gerilim altında, 17 cm spinning mesafesinde ve 3 ml/saat çözelti akış hızında elektrospinning işlemi uygulanmıştır.

1:1 ve 1.5:1 sol/pol karışım oranında çözeltilerin viskozitesinin arttığı gözlemlenmiştir ve elektrospinning işlemi sırasında çözeltiler kuruyarak lif üretimi sağlanamamıştır. 2.5:1 sol/pol karışım oranında, 2:1 oranına kıyasla daha az miktarda lif üretimi sağlanmaktadır. 3:1 sol/pol karışım oranında hazırlanan çözelti düşük viskozitesi

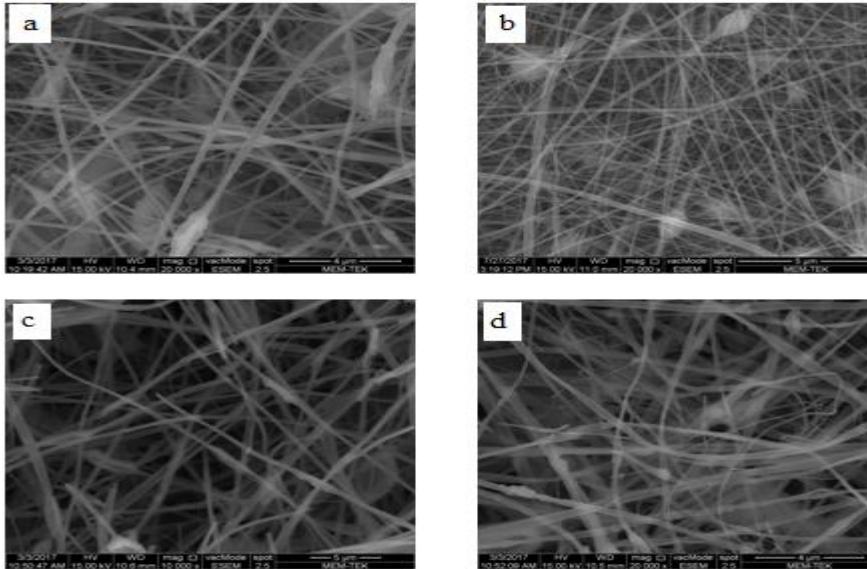
nedeniyle, yeterli yüzey gerilimi sağlanamadığından elektrospinnenmemiştir. Lif üretimi için en uygun sol/pol karışım oranı, 2:1 olarak belirlenmiştir.

Bu şartlarda mekanik dayanıklılığı düşük olan kırılğan nanolifler elde edilmektedir ve büyük miktarda lif üretimi sağlanamamaktadır. Sol bileşimindeki TiO_2 oranı artırılarak, mekanik dayanıklılığı olan nanoliflerin üretilmesi için en uygun TiO_2 oranı araştırılmıştır.

4) %60 TiO_2 -%40 SiO_2 , %65 TiO_2 -%35 SiO_2 , %70 TiO_2 -%30 SiO_2 ve %75 TiO_2 -%25 SiO_2 içeren ikili cam sistemlerinin sol-jel çözeltileri; TEOS:EtOH:HCl=1:2:0.02 oranına göre hazırlanmıştır. 45 dakika süreyle karıştırılan çözeltilere TTIP eklenmiş ve çözeltiler karıştırılmaya devam edilmiştir. Diğer yandan, ağırlıkça %3 PVP içeren polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Bir gün süresince karıştırılan polimer ve sol-jel çözeltileri, 2:1 sol/pol oranına göre birbiriyle karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrospinning çözeltilerine, sol/pol karışımının ağırlıkça %2.8'i kadar Triton-x çözeltisi eklenmiştir. Elektrospinning şartları ve deneysel sonuçlar Çizelge A.2'de verilmektedir. %60 TiO_2 -%40 SiO_2 , %65 TiO_2 -%35 SiO_2 , %70 TiO_2 -%30 SiO_2 ve %75 TiO_2 -%25 SiO_2 sistemlerine ait SEM fotoğrafları ise, Şekil A.1'de gösterilmektedir.

Çizelge A.2: TiO₂-SiO₂ sistemine ait elektrospinning sonuçları.

Sol-jel cam bileşimi	Elektrospinning şartları	Sonuçlar
%60 TiO ₂ -%40 SiO ₂	20 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Lif birikimi fazla. Düzenli lif yapısı. Lifler kırılğan.
%65 TiO ₂ -%35 SiO ₂	18 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Lif birikimi fazla. Liflerin kırılğanlığı az. Düzenli lif yapısı.
%70 TiO ₂ -%30 SiO ₂	18 kv, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Lif birikimi fazla. Liflerin kırılğanlığı az. Kesikli lif yapısı.
%75 TiO ₂ -%25 SiO ₂	18 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Lif birikimi fazla. Liflerin kırılğanlığı az. Kesikli lif yapısı.



Şekil A.1: (a) %60 TiO₂-%40 SiO₂ (b) %65 TiO₂-%35 SiO₂ (c) %70 TiO₂-%30 SiO₂ (d) %75 TiO₂-%25 SiO₂ sistemlerine ait SEM görüntüleri.

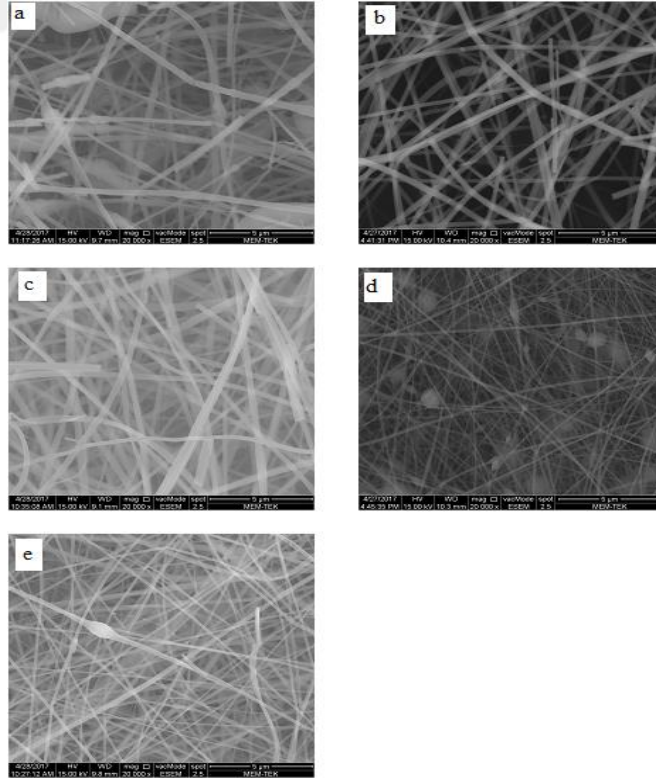
TiO₂ miktarının artmasıyla, nanoliflerin kırılgenlığı azalmaktadır. Farklı oranlarda TiO₂ içeren cam nanoliflere, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C’de 5°C/dakika ısıtma hızında kalsinasyon işlemi uygulanarak, nanoliflerin yüzey morfolojileri SEM cihazı yardımıyla incelenmiştir. Üretilen nanoliflerde boncuklu yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Düzenli lif yapısı ve en yüksek mekanik dayanıklılık, 1000°C’de kalsine edilen %65 TiO₂ içerikli nanoliflerde elde edilmiştir. Cam bileşimi için en uygun TiO₂ oranı %65 olarak belirlenmiştir. Daha sonraki denemelerde cam bileşimine ZrO₂ eklenerek, malzemenin mekanik dayanıklılığının artırılması ve aynı zamanda ısı iletim katsayısının düşürülmesi hedeflenmiştir. TiO₂-SiO₂-ZrO₂ üçlü cam sistemi için en uygun ZrO₂ oranı araştırılmıştır.

5) %80 SiO₂-%20 ZrO₂, %70 SiO₂-%30 ZrO₂ ve %60 SiO₂-%40 ZrO₂ içeren ikili cam sistemlerinin sol-jel çözeltileri; TEOS:EtOH:HCl=1:2:0.02 oranına göre hazırlanmıştır. 45 dakika süreyle karıştırılan çözeltilere ZrOCl₂.8H₂O eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Sol-jel çözeltileri, ağırlıkça %3 PVP çözeltisi ile 2:1 sol/pol karışım oranına göre birbiriyle karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrospinning çözeltilerine, sol/pol karışımının ağırlıkça %2.8’i kadar Triton-x çözeltisi eklenmiştir. %40 ve %30 ZrO₂ içeren sol-jel çözeltilerinin, karıştırma esnasında jelleşmesi nedeniyle bu çözeltilere elektrospinning uygulanamamıştır. 18 kV gerilim altında, 17 cm spinning mesafesinde ve 3 ml/saat çözelti akış hızında elektrospinning işlemi uygulanan %20 ZrO₂ içerikli elektrospinning çözeltisinin viskozitesinin çok yüksek olması nedeniyle, elektrospinning işlemi sırasında çözelti kurumıştır. ZrO₂ miktarının çok yüksek olması nedeniyle nanolif üretimi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle çözelti içindeki ZrO₂ derişimi düşürülmüştür.

6) %10, %8, %7, %6, %5, %4 ve %3 ZrO₂ içeren TiO₂(%65)-SiO₂-ZrO₂ üçlü cam bileşiminin sol-jel çözeltileri, önceki denemede belirtilen şartlarda hazırlanmıştır. Çözeltilere uygulanan elektrospinning şartları ve deneysel sonuçlar Çizelge A.3’te verilmektedir. Çizelge A.3’te belirtilen şartlarda üretilen nanoliflerin SEM fotoğrafları, Şekil A.2’de gösterilmektedir.

Çizelge A.3: ZrO₂ içeren sol-jel çözeltisinin elektrospinning sonuçları.

Sol-jel cam bileşimi	Elektrospinning şartları	Sonuçlar
%65 TiO ₂ -%25 SiO ₂ -%10 ZrO ₂	19 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Viskozite yüksek. Spinleme kesikli. Lifler kırılğan.
%65 TiO ₂ -%27 SiO ₂ -%8 ZrO ₂	19 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Kesikli lif yapısı. Lifler kırılğan.
%65 TiO ₂ -%28 SiO ₂ -%7 ZrO ₂	18 kv, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Liflerin kırılğanlığı daha az.
%65 TiO ₂ -%29 SiO ₂ -%6 ZrO ₂	18 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Lif birikimi fazla. Lifler kırılğan değil.
%65 TiO ₂ -%30 SiO ₂ -%5 ZrO ₂	18 kV, 16 cm, 3 ml/saat	Spinleme düzenli. Lif birikimi daha az. Lifler kırılğan.



Şekil A.2: (a) %10 ZrO₂ (b) %8 ZrO₂ (c) %7 ZrO₂ (d) %6 ZrO₂ (e) %5 ZrO₂ içeren sitemlere ait SEM görüntüleri.

%4 ve %3 oranında zirkonyum katkısının nanoliflerin mekanik dayanıklılığı üzerine etkisi olmamaktadır. Mekanik dayanıklılığı en yüksek olan nanolifler, %65 TiO₂-%29 SiO₂-%6 ZrO₂ sol-jel bileşiminde elde edilmektedir. Üretilen nanoliflere 900°C’de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon öncesi ve sonrasında nanoliflerin yüzey morfolojileri SEM cihazı yardımıyla incelendiğinde, nanoliflerde kesikli ve boncuklu lif yapısının olduğu gözlemlenmiştir. Liflerde boncuklu yapının önlenmesi için polimer derişimi ve sol/pol karışım oranları değiştirilerek, bu oranların lif morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir.

7) %65 TiO₂-%29 SiO₂-%6 ZrO₂ üçlü cam sisteminin sol-jel çözeltisi, önceki denemelerde belirlenen şartlarda hazırlanmıştır. 1:1 ve 1:2 sol/pol karışım oranlarının ve aynı zamanda %4 ve %5 PVP derişiminin lif yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Çizelge A.4’te verilmektedir.

Çizelge A.4: Sol-pol karışım oranı ve polimer derişimine ait elektrospinning sonuçları.

Sol/pol oranı	PVP/etil alkol (%ağ.)	Sonuçlar
1:1	%4	18 kV, 17 cm, 3 ml/saat elektrospinning şartlarında, düzenli lif oluşumu. Boncuklu yapı oluşumunda azalma.
1:2	%4	Viskozite yüksek, çözelti jelleşti.
1:1	%5	Viskozite yüksek, çözelti jelleşti.
1:2	%5	Viskozite yüksek, çözelti jelleşti.

Ağırlıkça %4 PVP derişiminde ve 1:1 sol/pol karışım oranında liflerdeki boncuklu yapı oluşumu azalmaktadır. Boncuklu yapının engellenmesi ve daha düzenli morfolojide lif üretiminin sağlanabilmesi için, daha sonraki denemelerde sol-jel çözeltisindeki etil alkol oranı azaltılmış ve belirli bir oranda asetik asit kullanılmıştır. Ayrıca, liflerin mekanik dayanıklılığını artırmak amacıyla, sol-jel cam bileşimine CeO₂ dahil edilerek, TiO₂-SiO₂-ZrO₂-CeO₂ dörtlü cam sisteminde nanolifler üretilmiştir.

8) %65TiO₂-%29SiO₂-%6 ZrO₂ sol çözeltisi için; asetik asit ve etil alkol içeren çözeltiye TTIP eklenmiş ve çözelti 45 dk süresince karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye, ZrOCl₂.8H₂O eklenmiş ve çözünme tamamlandıktan sonra TEOS eklenerek çözelti iki saat süresince karıştırılmıştır. %4'lük PVP çözeltisi ve hazırlanan sol-jel çözeltisi 1:1 sol/pol karışım oranında birbiriyle karıştırılmıştır. Bir gün süresince karıştırılan çözeltiye, 20kV gerilim altında, 19 cm spinning mesafesinde ve 3 ml/saat çözelti akış hızında elektrospinning işlemi uygulanmıştır. Üretilen nanolifler bir hafta süresince etüvde (37°C) kurutulmuştur. Daha sonrasında nanolifler, 5°C/dk ısıtma hızında 900°C'de 1 saat süresince kalsine edilmiştir. Ayrıca asetik asitin lif morfolojisi üzerine etkisini incelemek amacıyla, %10,%8, %7, %6, %5, %4 ve %3 ZrO₂ içeren TiO₂(%65)-SiO₂-ZrO₂ üçlü cam bileşiminin sol-jel çözeltileri, bu denemede belirtilen asetik asit, etil alkol ve TTIP miktarlarına göre hazırlanmış ve elektrospinlenen nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve sonrasında SEM görüntüleri incelenmiştir.

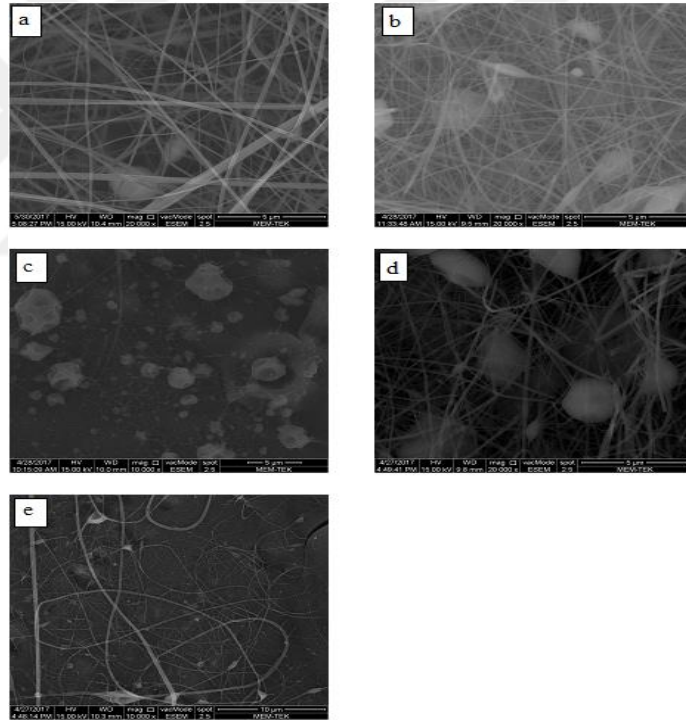
Sol-jel çözeltisinde etil alkol oranının azaltılması ve asetik asit kullanımıyla, liflerde boncuklu yapı oluşumu engellenmektedir.

9) Liflerin mekanik dayanıklılığını artırmak amacıyla, sol-jel cam bileşimine CeO₂ dahil edilerek, TiO₂-SiO₂-ZrO₂-CeO₂ dördümlü cam sisteminde nanolifler üretilmiştir.

TiO₂-SiO₂-ZrO₂-CeO₂ dördümlü cam sisteminde, farklı oranlarda ZrO₂ ve CeO₂ içeren sol çözeltilerinin hazırlanması için ayrı ayrı; asetik asit ve etil alkol karışımına TTIP eklenmiş ve çözeltiler 45 dk süresince karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye gerekli miktarlarda ZrOCl₂.8H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O ve TEOS eklenmiştir. İki saat boyunca karıştırılan çözeltiler %4'lük PVP çözeltisi ile 1:1 sol/pol karışım oranında karıştırılarak, çözeltiye 20 kV gerilim altında, 19 cm spinning mesafesinde ve 3 ml/saat çözelti akış hızında elektrospinning işlemi uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar Çizelge A.5'te verilmektedir. Çizelge A.5'te belirtilen sol-jel cam bileşimlerine göre üretilen nanoliflerin SEM fotoğrafları Şekil A.3'te gösterilmektedir.

Çizelge A.5: TiO₂-SiO₂- ZrO₂- CeO₂ sistemine ait elektrospinning sonuçları.

Sol-jel cam bileşimi	Sonuçlar
%65 TiO ₂ -%28 SiO ₂ -%6 ZrO ₂ -%1 CeO ₂	Lif üretimi fazla. Mekanik dayanıklılık yüksek. Lif morfolojisi düzenli.
%65 TiO ₂ -%27 SiO ₂ -%6 ZrO ₂ -%2 CeO ₂	Spinleme kesikli. Lifler kırılğan. Boncuklu yapı oluşumu var.
%65 TiO ₂ -%25 SiO ₂ -%6 ZrO ₂ -%4 CeO ₂	Viskozite çok yüksek. Spinlenmedi.
%65 TiO ₂ -%28 SiO ₂ -%5 ZrO ₂ -%2 CeO ₂	Spinleme kesikli. Lif birikimi az.
%65 TiO ₂ -%29 SiO ₂ -%4 ZrO ₂ -%3 CeO ₂	Viskozite çok yüksek. Spinlenmedi.

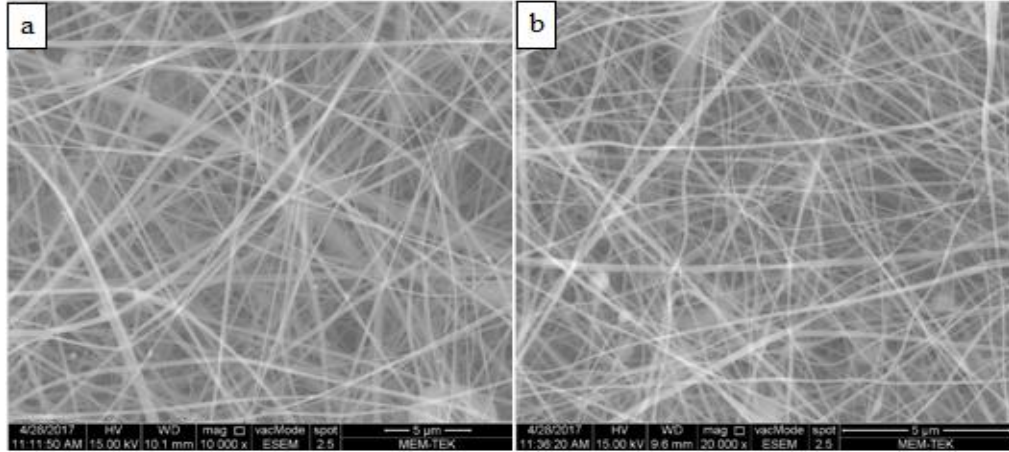


Şekil A.3: (a) %65 TiO₂-%28 SiO₂-%6 ZrO₂-%1 CeO₂ (b) %65 TiO₂-%27 SiO₂-%6 ZrO₂-%2 CeO₂ (c) %65 TiO₂-%25 SiO₂-%6 ZrO₂-%4 CeO₂ (d) %65 TiO₂-%28 SiO₂-%5 ZrO₂-%2 CeO₂ (e) %65 TiO₂-%29 SiO₂-%4 ZrO₂-%3 CeO₂ sistemlerine ait SEM görüntüleri.

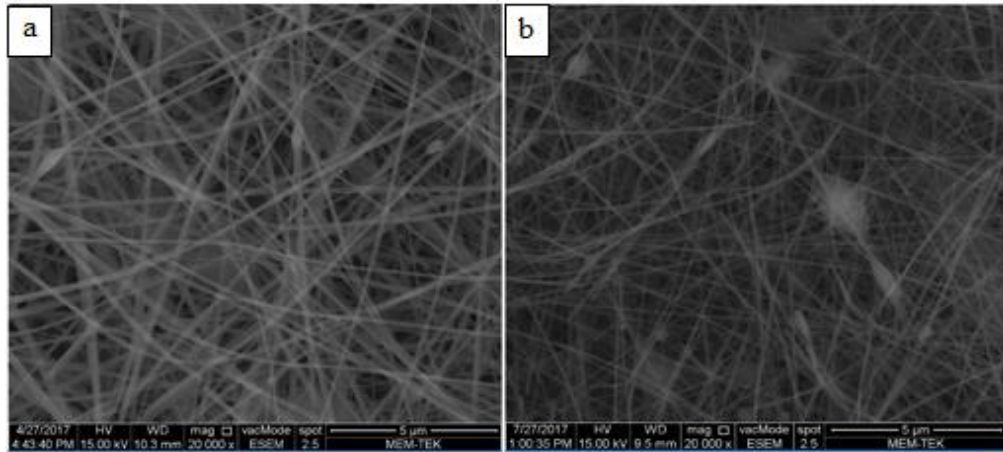
%65 TiO₂-%28 SiO₂-%6 ZrO₂-%1 CeO₂ sistemine göre üretilen nanolifler, 5°C/dk ısıtma hızında 900°C'de 1 saat süresince kalsine edilmiştir. Üretilen numune; kalsinasyon işlemi öncesinde ve sonrasında, iyi derecede mekanik dayanıklılık göstermektedir.



Ek B



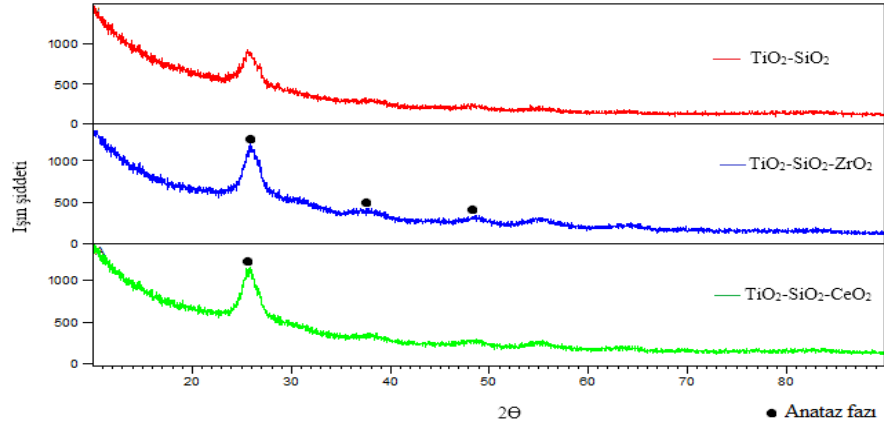
Şekil B.1 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoliflerinin (a) kalsinasyon öncesi (b) kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.



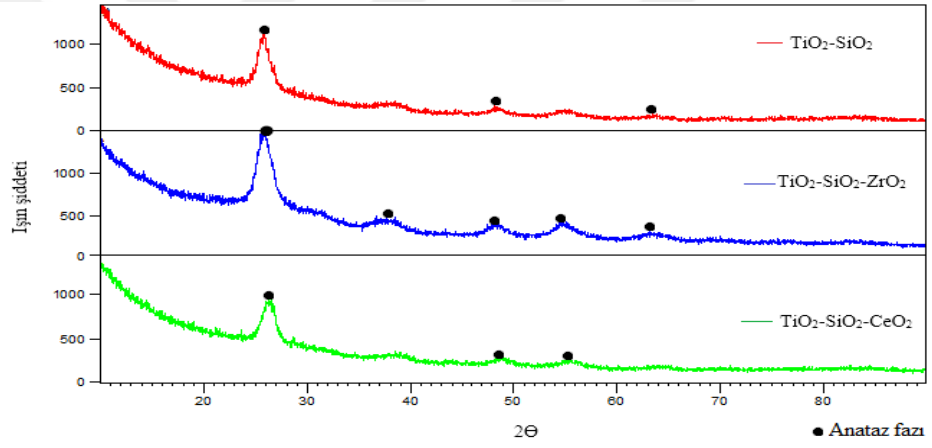
Şekil B.2 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ nanoliflerinin (a) kalsinasyon öncesi (b) kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.



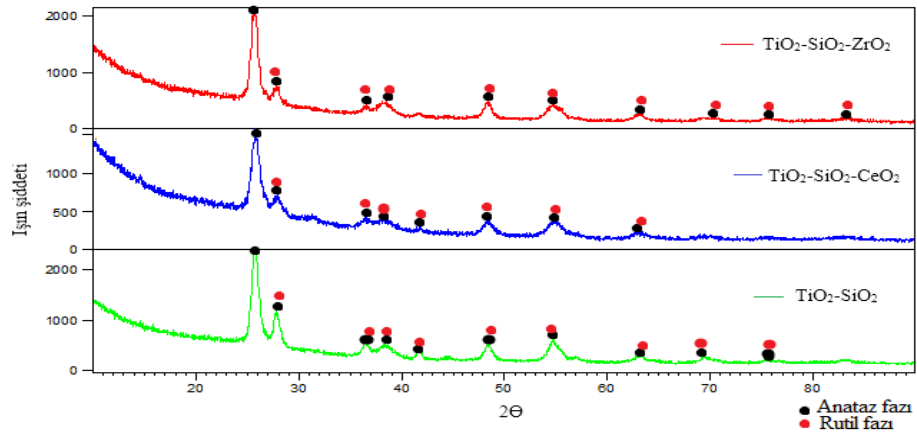
EK C



Şekil C.1: Numunelerin 700°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasına ait XRD grafikleri.



Şekil C.2: Numunelerin 800°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasına ait XRD grafikleri.



Şekil C.3: Numunelerin 900°C'deki kalsinasyon işlemi sonrasına ait XRD grafikleri.



Ek D

Çizelge D.1: Yanmazlık testi sonuçları.

	T (°C)	T (dk)
Ön deney	24.80	6.72
Ana deney	24.87	11.48
Son deney	24.9086	19.74
T_{max}	26.4634	24.73

T_i: 24.65 °C (T₁)

$c = (t - t_1) * T_2 - t_1 * T_1$

$c = (8.26 - 6.72) * (24.87 - 24.9086) - 6.72 * (24.80 - 24.65)$

$c = -1.74$

$Q = (2.6 * 10^{-5} (26.4634 - 24.65 + 273 - 1.74) - 0.0477 * 10^{-3}) / 0.05$

$Q = 0.14 \text{ MJ/kg}$



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ahsen ÜNAL
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.12.1991, Üsküdar
E-posta : unal@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR:

- **Ünal A., Erol M., Küçükbayrak S.** (2017). Fabrication and characterization of polymer/glass nanocomposite fibers for thermal insulation applications. *PPM 2017 International Porous&Powder Materials Symposium&Exhibition*, September 12-15, 2017 Kuşadası İzmir, Turkey. (Sözlü Sunum)
- **Ünal A., Erol M., Küçükbayrak S.** (2017). Evaluation of the factors influencing the resultant diameter of the electrospun glass nanofibers for thermal insulation applications. *International Materials Technologies and Metallurgy Conference*, October 26-27, 2017 İstanbul, Turkey. (Sözlü Sunum)

KABUL EDİLEN BİLDİRİ ÖZETLERİ:

- **Ünal A., Erol M., Küçükbayrak S.** (2017). Fabrication and characterization of polymer/glass nanocomposite fibers for thermal insulation applications. *PPM 2017 International Porous&Powder Materials Symposium&Exhibition*, İzmir, Turkey. (Sözlü Sunum)
- **Ünal A., Erol M., Küçükbayrak S.** (2017). Evaluation of the factors influencing the resultant diameter of the electrospun glass nanofibers for thermal insulation applications. *International Materials Technologies and Metallurgy Conference*, İstanbul, Turkey. (Sözlü Sunum)