



Elektroçirime Yöntemiyle Baryum Titanat (BaTiO₃) Nanofiber ve Nanotoz Üretimi ve Karakterizasyonu

Alper KAYA¹, Mustafa KOYUNCU²

¹ Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya-TÜRKİYE

² Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya-TÜRKİYE

e-mail: alper0079@hotmail.com, mkoyuncu@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada, Baryum titanat (BaTiO₃) nanofiber ve nanotozlar elektroçirime yöntemiyle üretilmiştir. Nanofiberler 800 °C sıcaklıkta ısıtılarak baryum titanat nanotoz elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin mikroyapı analizleri XRD ve SEM ile yapılmıştır. Isıtılma öncesi SEM görüntülerine göre ortalama 800 nm çapa sahip düzgün silindirik fiberler elde edilmiştir. Isıtılma sonrasındaki SEM görüntülerinde ise 50-250 nm aralığında çapa sahip düzgün ve homojen yapıdaki küresel baryum titanat tozların elde edildiği bulunmuştur. XRD analiz sonuçları BaTiO₃ nanotozların kübik kristal yapıda olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Baryum titanat, elektroçirime, nanokompozit, nanofiber

The Fabrication and Characterization of Barium Titanate (BaTiO₃) Nanofiber and Nanopowder By Electrospinning Method

Abstract: In this study, Barium titanate (BaTiO₃) nanofiber and nanopowder are fabricated through electrospinning. Barium titanate nanopowder was obtained by heat treatment of the nanofibers at 800 °C. Microstructural analyses of obtained samples have been performed by XRD and SEM. The SEM study before heat treatment indicates the obtained fibers are cylindrical and smooth with average 800 nm diameters. On the other hand, the SEM study after heat treatment shows that smooth and homogeneous spherical barium titanate nanopowder with diameters in the range of 50-250 nm is obtained. The XRD pattern showed that BaTiO₃ nanopowder has cubic crystal structure.

Keywords: Barium titanate, electrospinning, nanocomposite, nanofiber

1. Giriş

Herhangi bir malzemenin bulk özelliği kristal boyutu makro seviyeden moleküler seviyeye indiği zaman önemli ölçüde değişir (Vinothini ve ark., 2006). Mikronaltı ve nanoboyutlu yapıya sahip malzemeler, sahip oldukları olağandışı mekaniksel, elektriksel, optiksel ve manyetik özellikleri nedeniyle elektronik ve elektro-optik endüstrileri için hayati öneme sahiptir (Ashiri ve ark., 2011,

2014, 2015; Roy ve Mohanta, 2009). Perovskit yapıdaki BaTiO₃ (baryum titanat, BT) ve Pb(Zr,Ti)O₃ (kurşun zirkonyum titanat, PZT) gibi metal oksitler, sahip oldukları eşsiz ferroelektrik, piyoelektrik ve piezoelektrik özellikleri nedeniyle değişik elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar (Joshi ve ark., 2012). Ancak PZT seramiklerin içerdiği kurşun ve kurşun oksitin çevre ve insan sağlığı üzerindeki

olumsuz etkileri nedeniyle, biyouyumlu ve çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi zorunluluk halini almıştır (Takenaka ve ark., 2008, Panda ve Sahoo, 2015). Henüz PZT'ye etkin bir alternatif bulunamamış olsa da kurşun içermeyen malzeme geliştirmeye yönelik araştırmalara olan ilgi giderek artmaktadır (Saito ve ark., 2004, Panda ve Sahoo, 2015). Kurşun içermeyen tipik bir ferroelektrik seramik olan baryum titanat halihazırdaki en önemli alternatiflerden birisidir. 1940'lı yılların ortalarında keşfedilen barium titanat, kimyasal ve mekaniksel olarak çok kararlı olup sahip olduğu yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kaybı nedeniyle kapasitör, aktuatör, optiksel hafıza, kızılötesi dedektörler, enerji depolama aygıtları ve daha birçok elektronik ve elektro-optik devrede yaygın olarak kullanılmaktadır (Shi ve ark., 2008; Matoba ve ark., 2009; Sreekantan ve ark., 2008; Yang ve ark., 2014).

BT'nin yapısı ve özellikleri, parçacık boyutuna dolayısıyla üretim yöntemine önemli ölçüde bağlıdır. Kontrollü boyuta ve bileşime sahip BT nanoparçacıklar teknolojik olarak büyük öneme sahiptir. Bu nedenle son yıllarda nano-boyutlu BT tozlarının üretimi üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. BT nanokristaller, hidrotermal (Zhu ve ark., 2010; Hotta ve ark., 2008, Joshi ve ark., 2012), solvotermal (Park ve ark., 2006; Kwon ve ark., 2006),

sol-jel (Kavian ve Saidi, 2009; Ashiri ve ark., 2011; Yang ve ark., 2014), mikrodalga (Fang ve ark., 2008) ve mekanokimyasal (Sarangi ve ark., 2013; Ohara ve ark., 2008) gibi farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Joshi ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, nano ölçekli BT tozlar sol-jel ve hidrotermal metotlar kullanarak üretilmiş ve her iki yöntemle de yaklaşık olarak aynı kristal boyutunun elde edilebileceği gösterilmiştir. Diğer taraftan, her iki yöntemle elde edilen tozların elektriksel özellikleri üzerinde yapılan ölçümler sonucunda hidrotermal süreçle elde edilen tozların dielektrik sabitinin sol-jel süreçle elde edilenden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Solvotermal metod kullanılarak ortalama 20 nm parçacık boyutuna sahip BT tozların üretildiği çalışmada Park ve ark. (2006), hem kübik hem de tetragonal fazlardaki tozların dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlılığını incelemişlerdir. Solvotermal yöntemle 50~100 nm aralığında parçacık boyutuna sahip tetragonal BT tozların üretildiği başka bir çalışmada ise parçacık boyutunun çözücü konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir (Kwon ve ark., 2006). Kavain ve Saidi (2009), tetragonal BT nanotozları sol-jel yöntemle elde ettikleri çalışmada, çözücü pH değerinin kolloid oluşumunda, jel yapısında ve parçacık boyut dağılımında önemli etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Sol-jel yöntemiyle kübik BT

nanoparçacıkların üretildiği başka bir çalışmada, üretim aşamasında yer alan bazı faktörlerin kontrol edilmesiyle daha düşük sıcaklıklarda ve çok daha kısa sürede sentezleme yapılabileceği gösterilmiştir (Ashiri ve ark., 2011). Fang ve ark. (2008), 70 nm ortalama parçacık boyutuna sahip kübik BT tozları 2.45 GHz frekanslı mikrodalga prosesi ile düşük sıcaklıkta sentezlemişlerdir. Ohara ve ark. (2008) ise mekanokimyasal yöntemle ortalama 10 nm boyutlu BT nanoparçacıkların 12 dakika gibi oldukça kısa bir sürede üretilebileceğini göstermişlerdir. Vinothini ve ark. (2006), polimerize kompleks metod ile ürettikleri 20 nm boyutlu nanotozların dielektrik özelliklerini inceledikleri çalışmada, dielektrik sabitin frekans artarken azaldığını rapor etmişlerdir.

BT üzerindeki çalışmalar yalnızca nanotoz ve bunlardan elde edilen bulk malzemelerin özelliklerinin incelenmesi ile sınırlı olmayıp fiber formundaki yapıların özelliklerinin incelenmesi de yoğun araştırma konusudur (Yuh ve ark., 2005; Wei ve ark., 2014; Sahoo ve Panda, 2012).

Bu çalışmada, elektroegirme yöntemiyle üretilen nanofiberler, nanoyapılı BT toz elde etmek için kullanılmıştır. Hem nanofiberlerin hemde nanotozların morfolojik ve yapısal analizleri yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

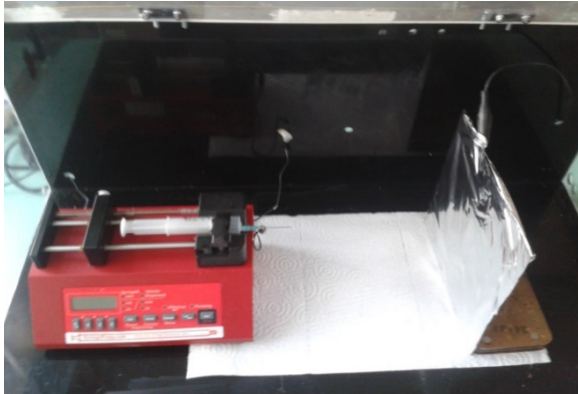
2.1. Kompozit çözeltinin hazırlanması

Elektroegirme yönteminin fiziksel temelleri birçok temel kaynakta ayrıntılı bir şekilde verildiğinden (Ramakrishna ve ark., 2005; Li ve Wang, 2013) burada tekrar anlatılmayacaktır. Bu çalışmada başlangıç malzemeleri olarak kullanılan kimyasallar, baryum asetat ($Ba(OOCCH_3)_2$, % 99 saflığa sahip) ve Titanyum (IV) iso-propoxide ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, % 97 saflığa sahip), asetik asit (CH_3COOH , % 100 saflığa sahip), polyvinylpyrrolidone (PVP, M=1,300,000), aseton (CH_3COCH_3 , % 99.5 saflığa sahip) ve etanol Alfa Aesar firmasından satın alınmış ve herhangi ileri bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Öncelikle, 5 g PVP karışmakta olan oda sıcaklığındaki 45 ml etanola yavaş yavaş eklenmiş, PVP tamamen çözülünceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra, 2 g baryum asetat içine 6 ml asetik asit eklenerek hazırlanan karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak baryum asetat'ın tamamen çözülmesi sağlanmıştır. Elde edilen çözelti içine 2.27 g titanyum (IV) iso-propoxide ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dk karıştırılmış ve katkılı çözelti elde edilmiştir. Önceden hazırladığımız PVP çözeltisi ile daha sonra hazırlanan katkılı çözelti manyetik karıştırıcıda 15 dk boyunca karıştırıldıktan sonra 10 ml aseton ilave edilerek 5 dk daha karıştırılmış ve

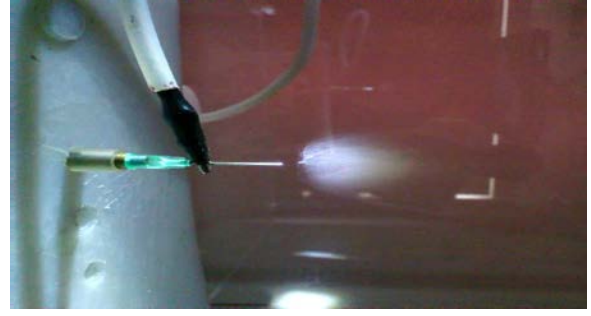
elektroegirme işleminde kullanılacak olan çözelti elde edilmiştir.

2.2. PVP-BaTiO₃ kompozit nanofiberlerin elektroegirme işlemi

Elektroegirme deney düzeneği yatay doğrultuda üretim yapmaya olanak sağlayacak şekilde tasarlanarak deneyler yapılmıştır. Şekil 1’de çalışmada kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı görülmektedir. En son elde edilen şeffaf ve viskoz çözelti plastik bir şırıngaya alınmış ve şırınga egirme düzeneğine yerleştirilmiştir. Şırınga pompasının hızı 2 ml/h, şırınga-toplaç mesafesi 15 cm ve yüksek gerilim güç kaynağı 20 kV değerine ayarlanmıştır. Deney oda sıcaklığındaki laboratuvar ortamında yapılmıştır. Elektroegirme işlemi sırasında oluşan polimer jetini gösteren bir fotoğraf Şekil 2’de verilmiştir. Toplaç üzerinde biriken fiberler toplanarak ısıtılma tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Elektro-egirme deney düzeneği

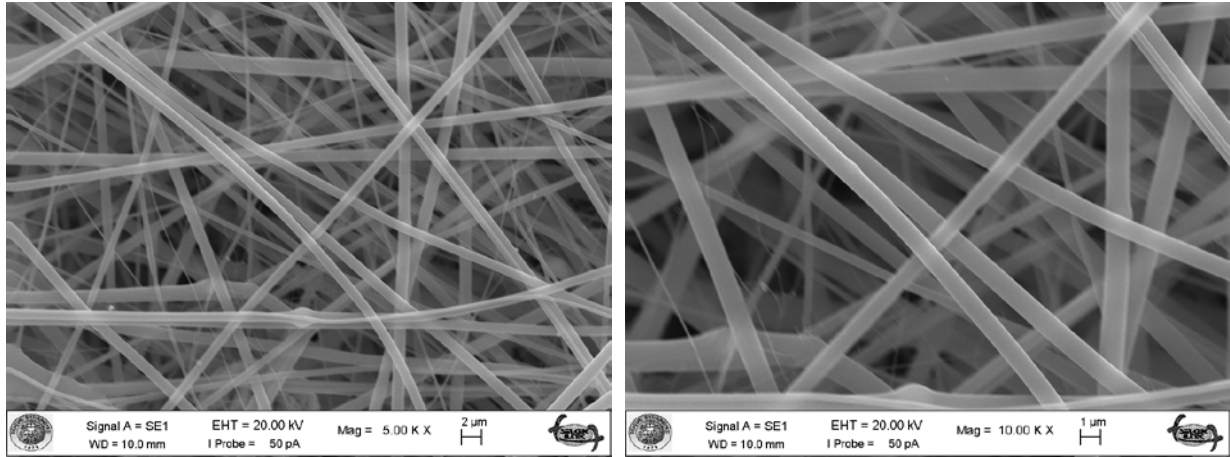


Şekil 2. Elektroegirme işleminde oluşan polimer jeti

Toplanan fiberler, programlanabilir tüp fırında atmosferik koşullar altında 3 basamaklı ısıtılma tabi tutulmuştur. İlk 120 dakikada oda sıcaklığından 800 °C’ye çıkılmış, sonraki 12 saat süresince 800 °C’de bekletilmiş ve kendiliğinden oda sıcaklığına gelmesi beklenilmiştir. Elde edilen toz numuneler agat havanda inceltirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

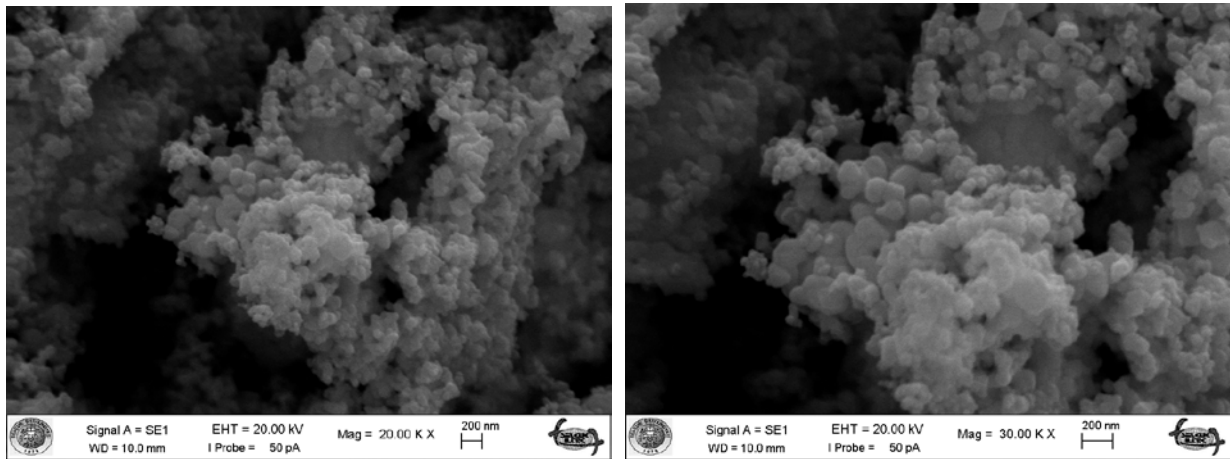
Elde edilen nanofiber örneklerin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası morfolojik özellikleri ZEISS LS 10 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Nanofiber ve nanotozların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4’te verilmiştir.



Şekil 3. Nanofiberlerin SEM görüntüleri

Şekil 3'te gösterilen nanofiberlere ait SEM görüntüleri, X5000 ve X10.000 büyütme esas alınarak çekilmiştir. Şekil 3'e göre, doğrusal ve düzgün yüzeylere sahip olan fiberlerin çapları 100 nm'den 1 µm'ye kadar geniş bir aralıkta değişmektedir.

ImageJ programı kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda ortalama fiber çapı 800 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 3'ten açıkça görüleceği üzere, çok düzgün yapılı, boncuk oluşumu ve topaklanmanın görülmediği BT nanofiberler elde edilmiştir.

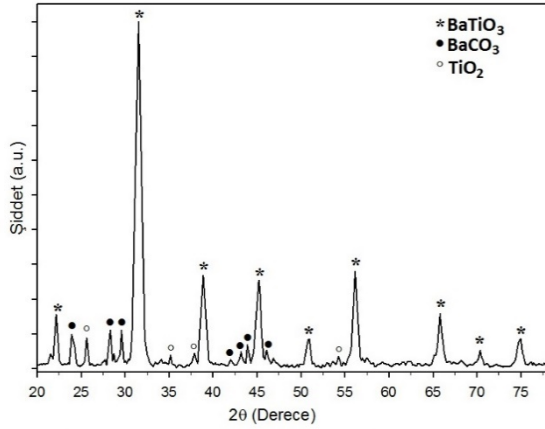


Şekil 4. Nanokompozit toz örneklerin SEM görüntüleri

Fiberlerin 800 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulması sonucunda elde edilen toz numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Şekle göre, çapı 50 nm'den 250 nm'ye kadar olan düzgün ve homojen

yapıda küresel oluşumlara ilave olarak topaklanmanın (aglomerasyon) olduğu da görülmektedir. Bu topaklanmanın, çok katmanlı kapasitörlerin minyatürize edilmesi ve diğer nano devreler için potansiyel

oluşturabileceğini düşünmek oldukça mantıklıdır (Ashiri ve ark., 2015).



Şekil 5. Nanotozlara ait XRD kırımım deseni

800 °C sıcaklıktaki ısıl işlem sonucunda elde edilen barium titanat toz numune ait XRD kırımım deseni Şekil 5'te verilmiştir. Kırımım ölçümü GNR APD 2000 Pro X-ışını difraktometresi ile alınmıştır. Ölçüm işlemi için grafit monokromotör ve Cu-K α ($\lambda=1,540598$ Å) kaynağı kullanılmıştır. 2 θ tarama ölçümü 20-80° aralığında, 40 kV ve 30 mA de 1°/dk hızında 0.02 derecelik adımlarla alınmıştır. Kırımım deseninde yer alan ve * sembolü ile gösterilen pikler BT kristaline (JCPDS No. 31-0174), ° ve • sembolleri ile gösterilen pikler ise TiO $_2$ (JCPDS No. 21-1272) ve BaCO $_3$ (JCPDS No. 45-1471) fazlarına karşılık gelmektedir. Bu fazların kırımım deseninde görülmesi 800 °C sıcaklığında arzu edilen düzeyde saflığa sahip BT'nin elde edilemediğini, daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiğini göstermektedir. BT

nanoyapılar oldukça iyi bir şekilde çözümlenmiş olan 22.15°, 31.49°, 38.79°, 45.23°, 50.79°, 56.09°, 65.85°, 70.17° ve 74.21° açı değerlerinde yer alan (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (2 1 2) ve (3 1 0) düzlemlerine karşılık gelen piklerle karakterize edilir ve bu piklerin tamamı standart kübik BT perovskit yapıya karşılık gelir (JCPDS No. 31-0174). Şekil 5'te verilen kırımım deseni literatür bulguları ile tam bir uyum içerisinde (Guo ve ark., 2005; George ve ark., 2009, Ashiri ve ark., 2015).

BT tozların ortalama kristalite boyutu

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta(2\theta) \times \cos\theta}$$

ile verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Burada D , kristalite boyutu, λ , kullanılan X-ışını dalgaboyu, β ise dikkate alınan pikin yarı yüksekliğindeki genişliğidir (FWHM). X-ışını desenindeki (1 1 0) piki üzerinden elde edilen $\beta = 0,3398^\circ$ ve $\cos\theta = 15,7739^\circ$ değerleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda literatür verileri ile oldukça uyumlu $D \sim 24$ nm değeri elde edilmiştir (Prado ve ark., 2016). Bu sonuç, nanoparçacıkların nanokristaller tarafından oluşturulduğunun bir göstergesidir.

Sonuç olarak, genellikle nanofiber üretimi için kullanılan elektroğirme yöntemi bu çalışmada nanotoz üretimi amacıyla kullanılmıştır. Elektroğirme yöntemiyle üretilen PVP- BaTiO $_3$ kompozit

nanofiberler 800 °C’de ısıtılarak az miktarda safsızlık içeren BaTiO₃ nanotozlar elde edilmiştir. Böylelikle, oldukça basit ve çok yönlü bir metot olan elektroegirme yönteminin teknolojik olarak büyük öneme sahip nanoyapılı baryum titanat eldesi için alternatif bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Alper KAYA tarafından yapılan ve Selçuk Üniversitesi BAP ofisi tarafından desteklen (Proje No: 15201015) Yüksek Lisans çalışmasının bir bölümünden oluşmaktadır.

Kaynaklar

- Ashiri R, Moghtada A, Shahrouzianfar A (2015). Processing and characterization of carbonate-free BaTiO₃ nanoscale particles obtained by a rapid ultrasound-assisted wet chemical approach, *Metall. Mater. Trans. B* 46, 1912–1923.
- Ashiri R, Moghtada A, Shahrouzianfar A, Ajami R (2014). Low temperature synthesis of carbonate-free barium titanate nanoscale crystals; toward a generalized strategy of titanate-based perovskite nanocrystals synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 2027–2031.
- Ashiri R, Nemati A, Ghamsari MS, Sanjabi S, Aalipour M (2011). A modified method for barium titanate nanoparticles synthesis, *Mater. Res. Bull.* 46, 2291–2295.
- Fang CY, Wang C, Polotai AV, Agrawal DK, Lanagan MT (2008). Microwave synthesis of nano-sized barium titanate, *Mater. Lett.* 62, 2551–2553.
- George CN, Thomas JK, Kumar HP, Suresh MK, Kumar VR, Wariar PRS, Jose R, Koshy J (2009). Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process, *Mater. Charact.* 60, 322–326.
- Guo W, Datye AK, Ward TL (2005). Synthesis of barium titanate powders by aerosol pyrolysis of a Pechini-type precursor solution, *J. Mater. Chem.* 15, 470–477.
- Hotta Y, Tsunekawa K, Isobe T, Sato K, Watari K (2008) Synthesis of BaTiO₃ powders by a ball milling-assisted hydrothermal reaction, *Mater. Sci. Eng. A* 475, 57–61.
- Joshi NJ, Grewal GS, Shrinet V, Govindan TP, Pratap A (2012). Synthesis and dielectric behavior of nano-scale barium titanate, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 19, 83–90.
- Kavian R, Said A (2009). Sol-gel derived BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloy Compd.* 468, 528–532.
- Kwon SG, Choi K, Kim BI (2006). Solvothermal synthesis of nano-sized tetragonal barium titanate powder, *Mater. Lett.* 60, 979–982.
- Li Z, Wang C (2013). One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers, Springer, Heidelberg.
- Matoba R, Hayashi Y, Takizava H (2009). Preparation of barium titanate powders by microwave-assisted liquid phase process at ambient pressure, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117, 388–391.
- Ohara S, Kondo A, Shimodo H, Sato K, Abe H, Naito M (2008). Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles, *Mater. Lett.* 62, 2957–2959.

- Panda PK, Sahoo B (2015). PZT to lead free piezo ceramics: A review, *Ferroelectrics* 474, 128–143.
- Park JH, Yoo DH, Kim SK, Yang HS, Moon BK, Jung GJ, Jeong ED, Hong KS (2006). Synthesis, structure and dielectric properties of BaTiO₃ nanoparticles, *J. Korean Phys. Soc.* 49, 860–863.
- Prado LR, de Resende, NS, Silva RS, Egues SMS, Salazar-Banda GR (2016). Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles, *Chem. Eng. Process.* 103, 12–20.
- Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W-E, Lim TC, Ma Z (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Roy AC, Mohanta D (2009). Structural and ferroelectric properties of solid-state derived carbonate-free barium titanate (BaTiO₃) nanoscale particles, *Scripta Mater.* 61, 891–894.
- Sahoo B, Panda PK (2012). Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning, *Ceram. Int.* 38, 5189–5193.
- Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M (2004). Lead-free piezoceramics, *Nature* 432, 84–87.
- Sarangi S, Badapanda T, Behera B, Anvar S (2013). Frequency and temperature dependence dielectric behavior of barium zirconate titanate nanocrystalline powder obtained by mechanochemical synthesis, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* 24, 4033–4042.
- Shi A, Yan W, Li Y, Huang K (2008). Preparation and characterization of nanometer-sized barium titanate powder by complex-precursor method, *J. Cent. South Uni. Technol.* 15, 334–338.
- Sreekantan S, Noor AFM, Ahmad ZA, Othman R, West A (2008). Structural and electrical characteristic of crystalline barium titanate synthesized by low temperature aqueous method, *J. Mater. Process. Tech.* 195, 171–177.
- Takenaka T, Nagata H, Hiruma Y (2008). Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 3787–3801.
- Vinothini V, Sing P, Balasubramanian M (2006). Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method, *Ceram. Int.* 32, 99–103.
- Wei Y, Song Y, Deng X, Han B, Zhang X (2014). Dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ nanofibers prepared via electrospinning, *J. Mater. Sci. Technol.* 30, 743–747.
- Yang X, Ren Z, Xu G, Chao C, Jiang S, Deng S, Shen G, Wei X, Han, G (2014). Monodisperse hollow perovskite BaTiO₃ nanostructures prepared by a sol-gel-hydrothermal method, *Ceram. Int.* 40, 9663–9670.
- Yuh J, Nino JC, Sigmund WM (2005). Synthesis of barium titanate (BaTiO₃) nanofibers via electrospinning, *Mater. Lett.* 59, 3645–3647.
- Zhu K, Qiu J, Ji H, Chen Y (2010). Microwave sintering of lead-free barium titanate piezoelectric ceramics from barium titanate powders synthesized by a hydrothermal method, *J. Ceram. Process. Res.* 11, 293–296.