

Elektrodokuma lifler üzerine konumlandırılmış

Yeni nesil metal katalizörler

Elektrodokuma liflerin oluşturduğu ağısı “nanoyapı”, birçok endüstriyel uygulama için vazgeçilmez bir özellik sunmaktadır. Son birkaç yıl içerisinde gerçekleştirilen akademik çalışmalarda, bu lifsi yapıların yeni nesil katalitik ürünler için de umut vaat eden malzemeler arasında olduğu gösterilmektedir.

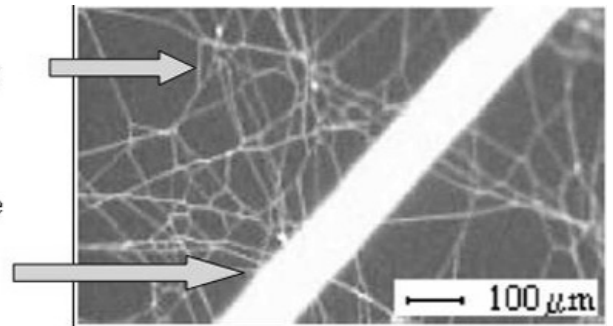
Katalizörler, bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesini tetikleyen, kolaylaştıran maddeler olarak tanımlanırlar. Her ne kadar günlük hayatta katalizörlerle karşılaşmasak da, aslında çokça kullandığımız birçok ürünün katalizör kullanılmadan üretilmesi neredeyse imkânsızdır.

Nanometre boyutundaki malzemeler, çoğu zaman kütsel (bulk) büyüklükteki aynı malzemelere kıyasla sıra dışı ve cazip özellikler sergilerler. Çünkü malzemelerin boyutları küçüldükçe, yüzeyde yer alan atom sayısı artmakta ve kütsel özelliklerinin yerine atomik özellikleri öne çıkmaktadır. Nanoteknolojinin devrim yaratacağı düşünülen sihir de bu ilkeye dayanmaktadır. Örneğin, nanometre ölçüğünde metallerde, optik spektrumun gö-

rünür bölgesinde normalde gözlenmeyen çok kuvvetli bir soğurma bandı bulunmaktadır. Bu davranış atomların iletken enerji seviyesinde bulunan elektronların eşuyumlu salınımlarından kaynaklanmakta (surface plasmon) ve metal parçacıklarının farklı büyüklüklerde farklı renklere bürünmesine neden olmaktadır. Altında yatan bilimsel gerçekler tam olarak bilinmiyordusa da, metal nanoparçacıkları tarihte birçok medeniyet tarafından yaygın biçimde kullanılmıştır. Avrupa’da katedrallerin camlarını renklendir-

Elektrodokuma ile üretilmiş en kalın lifler

Geleneksel yöntem ile üretilmiş en ince lif



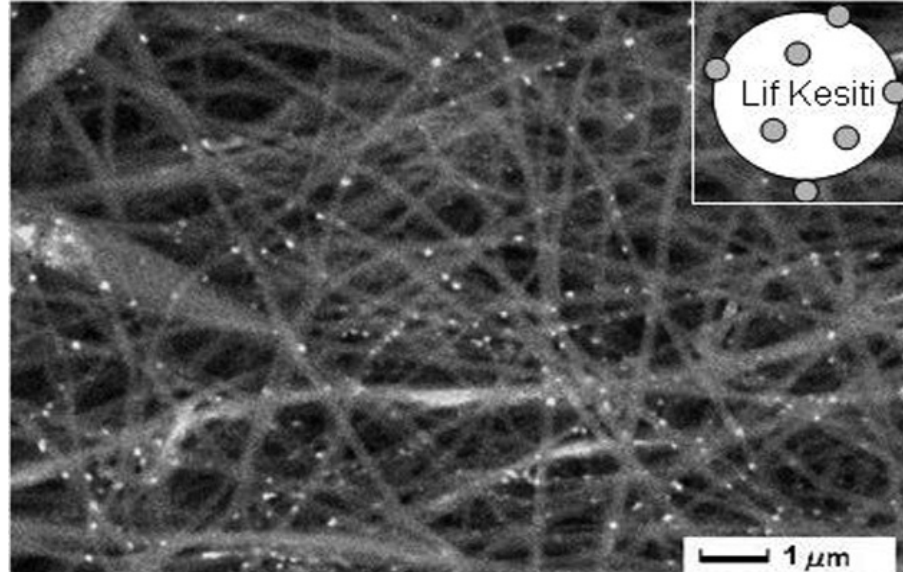
Şekil 1. Laboratuvar koşullarında geleneksel ıslak çekim metodu ile hazırlanmış “en ince” poliüretan lifi ve aynı polimerin elektrodokuma ile üretilmiş “en kalın” liflerinden oluşan ağı. Lif çapları arasındaki fark elektrodokuma yöntemi ile ne kadar ince lifler yapılabildiğini ve yüzey alanı geniş alttaş malzemeler üretilmediğini göstermektedir.

mek amacıyla, Çin'de de değişik renkte vazo ve süs eşyası olarak kullanıldığı tespit edilmiştir.

Nanometrik boyuttaki cisimlerin baskı sorunu, çok geniş yüzey alanına sahip olduklarından topaklanma eğilimi göstermeleridir. Topaklanma, parçacıklardan elde edilmek istenen etkin yüzey alanını, bu ise malzemeden beklenen makroskopik performansı düşürmektedir. Parçacıkları birbirinden ayrı tutmak bu alanda çalışan bilimcileri hayli meşgul etmektedir. Öbeklenmedikleri sürece, metal parçacıklarının yüzey plasmon özelliği gösterdikleri bilinmektedir. Optik özelliklerinin yanı sıra, nanoparçacıkların belki de en önemli ve yaygın uygulaması katalizör olarak kullanılmalarıdır. Katalizörler, bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesini tetikleyen, kolaylaştıran maddeler olarak tanımlanırlar. Her ne kadar günlük hayatta katalizörlerle karşılaşmasak da, aslında çokça kullandığımız birçok ürünün katalizör kullanılmadan üretilmesi neredeyse imkânsızdır. Örneğin, hidrojenlenme metalik paladyum parçacıklarının katalizlediği önemli bir organik tepkimedir. A, E ve K vitaminlerinin üretimi için gereken ara ürünler, birtakım doymamış hidrokarbonların hidrojenlenmesi sonucunda oluşmaktadır ve metalik paladyumun katalitik özellikleri olmaksızın, adı geçen vitaminlerin endüstriyel üretimleri düşünülemez.

Katalitik malzemelerin performansı sahip oldukları etkin yüzey alanı, diğer bir deyişle metal parçacıklarının boyutu

Katalizörlerin nanometre boyutunda üretilmesi malzemenin performansını artırmakta ve oluşması beklenen kimyasal tepkimenin daha hızlı ve kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır.



Şekil 2. Kopolimer lifleri içerisinde yerinde oluşum (in-situ) yöntemiyle oluşturulmuş Pd parçacıklarının elektron mikroskop görüntüsü. Metal parçacıklarının kütlece oranı yaklaşık % 1'dir.

ile doğru orantılıdır. Yani parçacık küçüldükçe, yüzey alanı artmakta ve parçacık yüzeyi ortama daha fazla etkileşmektedir. Bu yüzden katalizörlerin nanometre boyutunda üretilmesi malzemenin performansını artırmakta ve oluşması beklenen kimyasal tepkimenin daha hızlı ve kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Katalizörler yüzey alanı geniş destek malzemeler (alttaş, substrat) üzerine konumlandırılırlar. Bu işlemdeki en önemli kriter parçacıkların alttaş yüzeyine topaklanma olmaksızın homojen biçimde dağıtılabilmesidir. Katalizör malzemenin verimi, sadece kendisinin değil alttaş malzemenin sağlamış olduğu yüzey alanı ile de doğru orantılıdır. Şu an kullanılagelen mevcut alttaş malzemeler, gözenekli yapıya sahip kil, zeolit gibi doğal veya seramik bazlı sentetik malzemelerdir. Sentetik yolla, kolaylıkla ve düşük maliyetle üretilen, yüzey alanı geniş polimerik bir malzeme, bu alandaki eksikliği önemli ölçüde giderecektir. İşte tam bu noktada alttaş hazırlama yönteminin önemi ortaya çıkmaktadır. Elektrodokuma (electrospinning), geniş yüzey alanına sahip alttaş malzeme üretimi için çok elverişli bir yöntem sunmaktadır.(1)

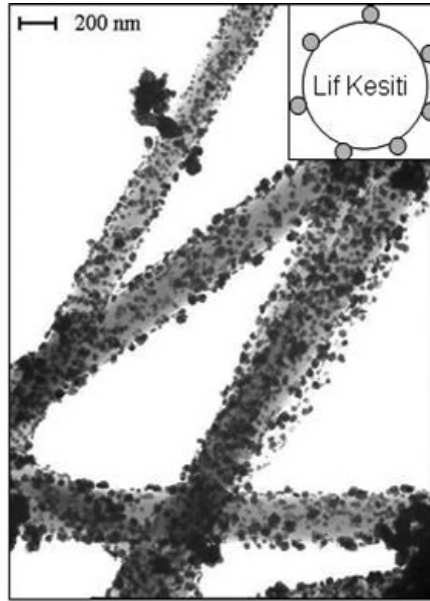
Elektrodokuma, polimer çözeltisi ve

ya ergiyiğine yüksek potansiyel farkı uygulanarak mikron-altı/nanometre çapında polimerik liflerden oluşan "nanoyapı"ların üretim tekniği olarak tanımlanabilir. Bu yöntemin ilk uygulamaları 20. yüzyılın başlarına rastlamasına rağmen, bilimsel literatürde 1990'lardan sonra ses getirmeye başlamıştır. Yöntem, ülkemizde de birçok grup tarafından etkin bir biçimde kullanılmaya başlamıştır. Deney düzeneği basitçe şöyle özetlenebilir: İnce bir tüp içerisinde bulunan ergiyik polimer veya polimer çözeltisine 5-30 kV mertebesinde doğru akım uygulanır ve tüp ucunda oluşan polimer damlacığının yüzey gerilimini yenmesiyle, damlacıktan, topraklanmış levhaya doğru jet halinde bir kütle transferi oluşur. Deney düzeneği basit bir elektrik devresi olarak düşünülürse, kütle transferinin oluşması aslında bu devrenin kapanması anlamına gelir. Çözgenin uçmasıyla, dakikalarla ifade edilebilecek kadar kısa bir zaman aralığında, levha üzerinde, rast gele dağılmış ince polimerik liflerden oluşan, yüzey alanı geniş ince bir film oluşur. Film kalınlığı dokuma süresi ile ra-

hatlıkla ayarlanabilir. Yeterli kalınlığa ulaşmış bir film, levha yüzeyinden ayrılarak alttaş olmadan da kullanılabilir. Dokuma sonucunda oluşturulan lif morfolojisi (çap, şekil), deneysel değişkenler (çözelti derişimi, iletkenliği, yüzey gerilimi, uygulanan potansiyel farkı vb.) kullanılarak kontrol edilebilir. Bu işlem sayesinde geleneksel yöntemlerle elde edilemeyecek incelikte lifler üretmek mümkündür. Şekil 1'de, laboratuvar koşullarında geleneksel ıslak çekim metoduyla üretilen en ince poliüretan lif ile aynı polimerin elektrodokuma ile elde edilen en kalın liflerinin oluşturduğu ağsı yapısı görülmektedir.(2) En ince ve en kalın lifler arasındaki çap farkı elektrodokuma yönteminin geleneksel yöntemlere kıyasla üstünlüğünü vurgulamaktadır. Elektrodokuma yöntemiyle, çözelti derişimini düşürerek 10 nm.nin altında çapa sahip liflerden oluşmuş yapılar elde etmek mümkündür. Çok ince seviyede kontrol sağlayan bu işlemi gerçekleştirmek oldukça basit olmasına karşın, bu işlemi mümkün kılan fiziksel kanunları anlama/açıklama süreci literatürde ciddi tartışmalar yaratmıştır.(3)

Elektrodokuma lifler iletken levha üzerinde rast gele dağılır ve aralarında nanometre seviyesinde gözenekler bulunur. Liflerin oluşturduğu bu ağsı "nanoyapı", birçok endüstriyel uygulama için (örneğin, filtre malzemeleri, mekanik özellikleri artıran tekstiller, algılayıcılar, yapay dokular ve ilaç salgılayıcılar vb. yüksek

Polimer kimyası ve elektrodokuma yönteminin incelikleri sayesinde, nanometrik metal parçacıklarının elektrodokuma liflerinin içerisi ve/veya üzerinde oluşturulması kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3. Polimerik elektrodokuma lif ve lif üzerinde filizlenmiş gümüş nanoparçacıklarının Geçirimli Elektron Mikroskop görüntüsü. Parçacıklar lif üzerinde homojen olarak yayılmıştır.

teknoloji ürünlerinin üretimi) vazgeçilmez bir özellik sunmaktadır. Son birkaç yıl içerisinde gerçekleştirilen akademik çalışmalarda, bu lifsi yapıların yeni nesil katalitik ürünler için de umut vaat eden malzemeler arasında olduğu gösterilmektedir. Nanometre boyutundaki fonksiyonel parçacıkların ikinci bir faz olarak polimerik malzemelere yüklenmesinin, polimere üstün özellikler kazandırdığı zaten bilinmektedir. Metal tuzlarının polimer çözeltisi içerisinde çözünüp, çözeltinin elektrodokuma işlemine tabi tutulmasının ardından, tuzlarının metalik parçacıklara indirgenmesi, kompozit üretmek için kolay ve esnek bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Böylelikle nanoparçacıkların en istenmeyen özelliği olan topaklanma eğilimi en aza indirilmiş olacaktır.

Polimerler, küçük monomerik moleküllerin oluşturduğu makromoleküllerdir. Makromoleküller tek tip monomerden oluşabileceği gibi, birden fazla monomerin de ortak bir makromolekül omurgası oluşturması mümkündür. Kopolimerizasyon adı verilen bu sentez yönteminde, metal tuzlarını tutuklayan nanometrik

parçacıkların kontrollü biçimde filizlenmesini (nucleation) ve büyümesini sağlayan fonksiyonel monomerler kullanılmaktadır. Polimer kimyası ve elektrodokuma yönteminin incelikleri sayesinde, nanometrik metal parçacıklarının elektrodokuma liflerinin içerisi ve/veya üzerinde oluşturulması kontrol edilebilmektedir. Uygun kopolimer ve metal tuzu karışımlarının elektrodokuma işlemine tabii tutulmasıyla fonksiyonel nanokompozit lif eldesi aşağıda bahsini edeceğimiz iki farklı sistemde görülecektir. Birinci sistemde paladyum nanoparçacıkları ve mikroaltı poliakrilonitril akrilik asit kopolimerinin oluşturduğu kompozit lifler üretilmiştir. Sözü geçen yöntemler ile ürettiğimiz polimer/paladyum kompozitinin elektron mikroskop görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.(4) Bu yapı, paladyum tuzları ve akrilonitril/akrilik asit kopolimerinin oluşturduğu çözeltinin elektrodokuma işlemine tabii tutulması ve elde edilen ağsı yapının bir indirgeme basamağında indirgenmesiyle elde edilmiştir. Paladyum nanoparçacıkları yaklaşık 10-40 nm. civarındadır ve çapları ortalama 100 nm. olan lifler üzerinde topaklanma olmaksızın homojen bir dağılım sergilemektedir. Bu tür kompozit sistemlerin en önemli avantajı, her iki bileşenin boyutlarının da nanometre ölçeğinde kontrol edilebiliyor olmasıdır. Polimer burada metal parçacıkların topaklanmaksızın tutunabilmesi için bir destek niteliğindedir. Şu an sanayide kullanılan mevcut Pd katalizörler seramik Al_2O_3 alttaş üzerinde kullanılmaktadır. Yapılan karşılaştırmalı çalışma sonucunda elektrodokuma yöntemiyle üretilen parçacıkların katalitik aktivitesinin mevcut ticari Pd parçacıklarından 4,5 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Dahası, lifler üzerinde bulunan katalizör parçacıklarının seçiciliğinin % 100 olduğu tespit edilmiştir. Önerilen bu yöntem sayesinde elde edilen metal parçacıklar, mevcut katalizörlere nazaran önemli bir üstünlük sağlamıştır. Aslında detaylı bir yapı analizi yapıldığında, oluşan parçacıkların bir

Elektrodokuma yönteminin sağlamış olduğu ağısı yapı geniş yüzey alanına sahip bir alttaş sağlamanın yanı sıra, lif'in kimyasını modifiye ederek metal parçacıklarının filizlenmesi ve gelişmesine de olanak vermektedir.

kısımının liflerin üzerinde, diğer bir kısmının da liflerin içerisine gömülü olarak filizlendiği anlaşılmaktadır. (Şekil 2, sağ panel) Lif içerisinde gömülü parçacıklar, polimer molekülleri ile çevrili oldukları ve dolayısıyla tepkimeye girecek moleküllerle etkileşmedikleri için kuşkusuz daha az katalitik aktivite göstermektedir.

Öte yandan, lif üzerinde oluşan ve büyüyen metal parçacıklar ortama açık olmalarından dolayı daha fazla katalitik aktiviteye sahiptir. Tüm Pd parçacıklarının lif üzerinde filizlenmiş olmaları halinde mevcut katalizörlerden ne kadar daha

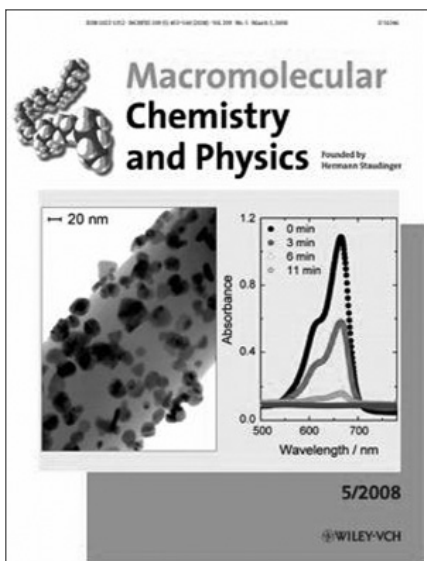
fazla aktif olacaklarını kestirmek mümkün değildir. Biz bir çalışmamızda, bir başka metali yalnızca elektrodokuma lifler üzerinde kontrollü bir biçimde, nanoparçacık olarak oluşturduk.5 Elektrodokuma lif yüzeyine, metal tuzlarını metal atomlarına dönüştürecek indirgeyici moleküllerin bağlanması suretiyle, gümüş nanoparçacıkları sadece lif yüzeyinde filizlendirildi. Şekil 3 sol panelde görülen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü, bu parçacıkların sadece lif yüzeyinde filizlendiğini göstermektedir. Bu sistemde lif çapı ~200 nm. iken, parçacık boyutu 20-50 nm. arası değişmektedir. Metalik gümüşün birçok önemli organik tepkimede katalizör olarak kullanıldığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Ancak, bu katalizörlerin çoğunlukla mikron seviyesinde parçacıklar içermesi, birim ağırlıktan elde edilen etkin yüzey alanını oldukça kısıtlamaktadır. Elde ettiğimiz gümüş parçacıklarının 20 nm. civarında ve topaklanmamış olması, katalizör uygulamaları için oldukça uygun olduğunun göstergesidir. Bu parçacıkların katalitik etkisini incelemek amacıyla, normal koşullarda birbiri ile tepkime vermeyen metilen mavisini güçlü bir indirgen olan NaBH_4 'ün tepkimesi model sistem olarak seçilmiştir. Çivit mavisinin görünür bölgede kendine has bir soğurma bandı vardır. Bu bandın şiddetinin izlenmesi, ikili arasında bir tepkimenin olup olmadığı; varsa ne ölçüde olduğu hakkında önemli bilgi vermektedir. Tepkime gerçekleşirken periyodik olarak çözeltilerden almış olduğumuz spektrumlar, gümüş parçacıkları yokken, soğurma şiddetinde herhangi bir değişim olmadığını göstermektedir. Ancak, elektrodokuma lifleri destekli gümüş parçacıklarının varlığında bu tepkimenin hızla gerçekleştiği, çivit mavisinin soğurma şiddetinin dakikalar içerisinde hızla düştüğü ve yaklaşık 10 dakika gibi kısa bir süre içinde mavi rengin tamamıyla kaybolduğu gözlenmiştir. Bu sonuç elektrodokuma lifleri üzerinde üretilen metal nanoparçacıklarının çok kuvvetli bir katali-

tik etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sabancı Üniversitesi'nde başlayıp İYTE Kimya Bölümü'nde devam eden bu çalışma, 2004 yılında patent altına alınmıştır. Ayrıca Wiley'in yayımlamış olduğu Macromolecular Chemistry and Physics dergisinin 2008 Mart ayı fasikülünün kapağında yer almıştır (Şekil 4).(6)

Yukarıda bahsedilen her iki sistemden de anlaşılacağı gibi, elektrodokuma yönteminin sağlamış olduğu ağısı yapı geniş yüzey alanına sahip bir alttaş sağlamanın yanı sıra, lif'in kimyasını modifiye ederek metal parçacıklarının filizlenmesi ve gelişmesine de olanak vermektedir. Metal parçacıklarının boyutu, birim lif alanı üzerindeki parçacık yoğunluğu, kütlece parçacık miktarı ve parçacıkların life göre konumu kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Bu parçacıkların katalitik aktivitelerini göstermiş olduğumuz kimyasal tepkimeler birer model niteliğindedir ve başka tepkimeler için örnek oluşturmaktadır. Malzeme üzerinde nanometre mertebesinde oluşturulan bu hâkimiyet, nihai polymer/metal kompozit ürünün katalitik performansını artırmakta ve "sipariş üzerine malzeme tasarlama olanağı" sağlamaktadır.

Kaynakça:

1. Y. Dzenis, *Science* Vol 304, 1917 (2004).
2. M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor and B. Erman, *Polymer*, 43(11), 3303-3309 (2002).
3. D.H. Reneker, A.L. Yarin *Polymer basımda* 2008.
4. M.M. Demir, M. A. Gülgün, Y.Z. Menceoğlu, B. Erman, S.S. Abramchuk, A.R. Khokhlov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, *Macromolecules*, 37(5), 1787-1792 (2004).
5. M.M. Demir, M.A. Gülgün, Y.Z. Menceoğlu, 'Meta-cated Nanofibers' WO 2005/021845 A1.
6. M.M. Demir, G. Uğur, M. A. Gülgün, Y.Z. Menceoğlu, *Macromolecular Chemistry and Physics* 209, 508-515 (2008).



Şekil 4. Adı geçen derginin 2008 Mart fasikülünün kapağı. Sağ taraftaki şekil gümüş parçacıklarının katalizlediği bir redoks tepkimesinin soğurma spektrumlarını göstermektedir.