

## POLİAKRİLONİTRİL NANOLİFLER İÇERİSİNDE ALTİGEN KOBALT SÜLFÜR NANOPLAKA SENTEZİ

*Yakup AYKUT\**

**Özet:** Son yıllardaki yeni nano üretim ve karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler mevcut birçok malzemenin nano boyutta üretilmesine imkân sağlamış ve üretilen nanomalzemelerin cihazlarda kullanımıyla cihazların verimliliklerinde artışlara imkân sağlamıştır. İstenen birden fazla özelliğin eldesi ise nano hetero yapıların üretilmesiyle mümkündür. Yapılan bu çalışmamızda elektro çekim yöntemiyle kobalt klorür/poliakrilonitril ( $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$ ) kompozit nanolifler üretilmiş ve üretilen liflerin hidrojen sülfüre ( $\text{H}_2\text{S}$ ) karşı olan tepkisi araştırılmıştır.  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanoliflerin  $\text{H}_2\text{S}$  ile muamelesinde kobalt tuzunun yapısındaki kobalt iyonları çökeltirerek nanolifler içerisinde altıgen şekilde kobalt bileşenli nanoplakaların oluştuğu gözlemlenmiştir. Üretilen kompozit nanoliflerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ile elementel analizleri ise X-ray fotoelektron spektra (XPS) tekniğiyle incelenmiştir. Elde edilen bulgularla  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanoliflerle toksik bir kimyasal olan  $\text{H}_2\text{S}$  in tespiti ve uzaklaştırılmasının mümkün olmasının yanı sıra nanolif içerisinde fonksiyonel başka bir nano yapının üretilebileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanolif, elektro çekim, poliakrilonitril, kobalt nanoplaka

### Hexagonal Cobalt Sulphide Nanoplate Synthesis in Polyacrylonitrile Nanofibers via One-Step Process

**Abstract:** Hexagonal shaped cobalt based nanoplates in polyacrylonitrile nanofibers were facilely prepared. For this purpose, cobalt chloride containing polyacrylonitrile nanofibers were produced via electrospinning technique. As spun nanofibers were than soaked and treated in  $\text{H}_2\text{S}$  at an ambient condition. Chemical interaction between cobalt chloride and  $\text{H}_2\text{S}$  in polyacrylonitrile nanofibers leads to formation of hexagonal nanoplates in the nanofibers. As-spun and threaded nanofibers were characterized with a scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Beside the preparation of this functional fancy nanostructure, the study can be considered as a process for detection and removal of  $\text{H}_2\text{S}$  which is highly toxic chemical and commonly used in the industry.

**Keywords:** Nanofiber, electrospinning, polyacrylonitrile, cobalt nanoplate

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda yeni nano üretim ve karakterizasyon tekniklerinin gelişmesi yeni fonksiyonel nanomalzemelerin üretilmesini mümkün kılmıştır. Nanoteknolojinin malzeme biliminde kullanılması, spesifik bir malzemenin istenen optimum niteliklerde üretilmesine imkan tanımaktadır. Malzemelerin sadece nano boyutta şekli ve boyutu değiştirilerek, aynı malzemede farklı fonksiyonel özelliklerde ürünler elde edilmesi mümkündür. Malzemeleri nano boyutta üç

\* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Görükle 16059, Bursa.

İletişim yazarı: Y. Aykut (aykut@uludag.edu.tr)

boyutlu nanopartikül (Kim ve diğ., 2007 ) ve iki boyutlu nanofilm (Hullavarad ve diğ., 2007) olarak üretilebildiği gibi tek boyutlu nanolif (Chen ve diğ., 2011) olarak da üretilebilmektedir.

Elektro çekim yöntemi son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılan ve proses ve kullanılan kimyasalların özellikleri kontrol edilerek istenen özelliklerde ve kısa sürede yüksek spesifik yüzey alanına sahip miktarlarda kontinu nanolif eldesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektro çekimle nanolif eldesi ve etkili olan proses parametreleri makalemizin ikinci kısmında anlatılmaktadır.

Poliakrilonitril nanolifler kendi başına kullanılmakla birlikte karbon nanolif oluşumu içinde prekursor maddesi olarakta kullanılmaktadır ve başta kompozit yapılar içerisinde takviye malzemesi (reinforcement) olarak kullanılmasının yanında enerji depolamak için kullanılan iyon pillerinin içerisinde anot tabakası olarak kullanılmaktadırlar. Kendisine karşı inert olan kimyasal ortamlarda ise filtrasyon amacıyla kullanılabilir. PAN nanoliflerinin içerisine çeşitli nanopartiküller katılarak aplikasyon çeşitliliği artırılabilir. Örneğin, yakın bir zamanda (Zhao ve diğ., 2012) palladium acetylacetonate ( $Pd(acac)_2$ )/PAN kompozit nanolifleri elektro çekim yöntemiyle üretilip, çekilen lifleri karbonize ederek elde edilen Pd/karbon nanoliflerin liflerin hidrojen gazı detektörü olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Başka bir çalışmada Altın nanopartikül yüklenmiş PAN nanolifler (Liu ve diğ., 2011) tarafından üretilmiştir ve nanoliflerin elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. Gurubumuz tarafından yapılan bir çalışmada ise MgO yüklenmiş karbon nanolifler magnezyum asetat/PAN kompozit nanoliflerden elektro çekim yoluyla üretilmiş ve liflerden saçılan elektron miktarları incelenmiştir (Aykut, 2013).

Sanayide yaygın bir şekilde kullanılan  $H_2S$  son derece zararlı ve toksik bir bileşiktir. Bu bileşiğin tespit edilmesi ve bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması için birçok proses mevcuttur, fakat kullanılan bu proseslerin uygulanması uzun zaman almaktadır ve yeni oluşan kimyasalların ortamdan uzaklaştırma sorununu çıkarmaktadır (Skrzypski ve diğ., 2011) (Qian, ve diğ., 2012).  $H_2S$  in tespiti ve ortamdan kolayca uzaklaştırılması için yeni metotlar geliştirmek amacıyla araştırmalar devam etmektedir.

Bu makalede tek adımda elektro çekim yöntemiyle  $CoCl_2/PAN$  nanolifler üretilmiş, üretilen bu kompozit nano yapı  $H_2S$  ile muamelesinin sonuçları araştırılmıştır.  $H_2S$  ile işlem sonucu PAN nanolifler içerisinde altıgen yapıda kobalt bileşenli nanoplakaların oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma bir nano yapı içerisinde farklı başka bir nano yapının üretilebileceğinin mümkün olduğunu göstermesinin yanı sıra, toksik bir madde olan  $H_2S$  in  $CoCl_2/PAN$  nanoliflerin kullanımıyla tespitinin ve ortamdan uzaklaştırılabileceğinin mümkün olduğu sonucuna varılmaktadır.

## 2. MATERYALLER VE YÖNTEMLER

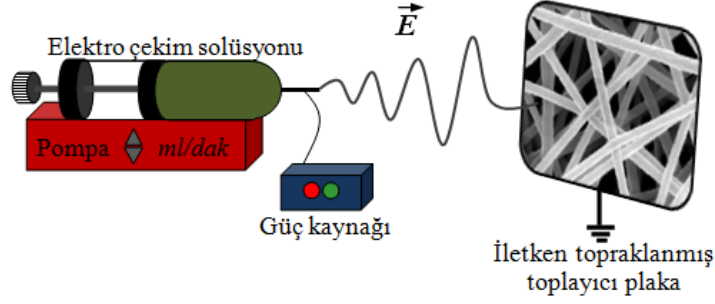
### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Poliakrilonitril solüsyonu ( % 8 oranında, molekül ağırlığı  $\sim 150\ 000\ g\ mol^{-1}$ , Scientific Polymer Product Inc., Ontario, NY, USA) N,N-Dimethylformamide (DMF) içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Solüsyonu elde edilebilmek için polimer solventin içerisinde  $70^\circ C$  de 24 saat karıştırılmak suretiyle homojen bir şekilde çözülmesi sağlanmıştır. Hazırlanan solüsyon içerisinde farklı oranlarda kobalt klorür katılarak oda sıcaklığında çözülmesi sağlanmıştır. Tüm hazırlanmış olan karışım elektro çekim işlemine tabi tutulmadan önce polimer makromoleküler yapısının relakse olması için 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

### 2.2. Elektro çekim yöntemi

Yöntem olarak elektro çekim yöntemi uygulanmıştır. Yöntem şematik olarak Şekil 1 de gösterilmiştir. Kısaca yöntemde, 1ml elektro çekim solüsyonu metal iğnesi olan plastik bir şırıngaya doldurulur. Şırınga belirli oranda solüsyon çıkışı olacak şekilde akış kontrollü pompa mekanizması üzerine yerleştirilir. Metal iğnenin tam karsısına topraklanmış bir metal toplayıcı

plaka yerleştirilir. Metal iğneye güç kaynağı vasıtasıyla elektrik (~ 5-100 V) beslenmiştir. Böylelikle toplayıcı metal plaka ile metal iğne arasında metal iğneden plakaya doğru bir elektrik alanı oluşturulmuş olur. Metal iğneden çıkan polimer solüsyon damlacığı iğneden plakaya doğru fırlar ve bu fırlama ile birlikte polimer damlacığı kat ettiği yol boyunca uzar ve lif formunda toplayıcı plaka üzerinde toplanır. Solüsyonun özellikleri (elektrik iletkenliği, viskozitesi, ve yüzey gerilimi) ve uygulanan elektro çekim proses parametreleri (plaka ile metal iğne arası mesafe, uygulanan voltaj, iğneden çıkan polimerin akış oranı iğne çapı vs.) oluşan liflerin boyutunu belirler.

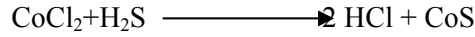


**Şekil 1:**

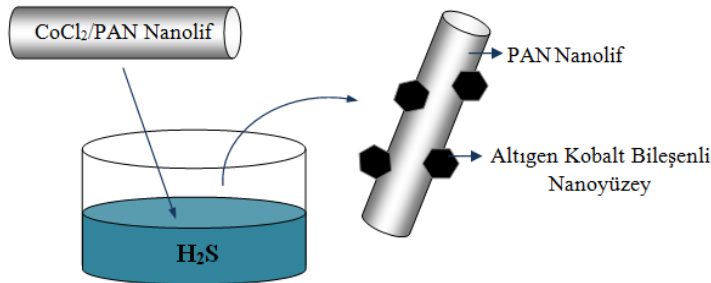
*Elektro çekim işleminin ve etkili olan proses parametrelerinin şematik gösterimi*

### 2.3. Çekilen prekursor nanoliflerin H<sub>2</sub>S ile işleme tabi tutulması

Elektro çekim yöntemiyle elde edilen kontinu CoCl<sub>2</sub>/PAN nanolifler laboratuvar koşullarında bir gün bekletildikten sonra gene laboratuvar koşullarında 1 saat süreyle sıvı hidrojen sülfür içerisinde bekletilmiştir. İşlem şematik olarak Şekil 2 de gösterilmiştir. CoCl<sub>2</sub> ile H<sub>2</sub>S yer değiştirme reaksiyona girip, CoS ile HCl elde edilmektedir.



HCl uçucu bir asit olup, iyonsuz su ile yıkama sırasında ve sonrasındaki vakum fırınında kurutma prosesinde yapıdan uzaklaşmıştır. Bu süre içerisinde PAN nanoliflerin içerisindeki CoCl<sub>2</sub> tuzu sıvı H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girerek lif içerisinde altıgen şekilde kobalt sülfür nanoplakalar meydana getirmiştir.



**Şekil 2:**

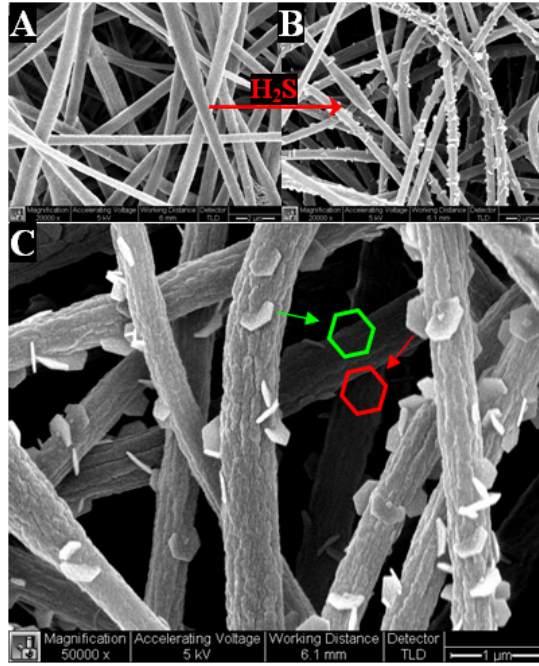
*ES yöntemiyle üretilmiş olan CoCl<sub>2</sub>/PAN nanoliflerinin H<sub>2</sub>S banyosunda işleme tabi tutulmasıyla kobalt sülfat/PAN kompozit nanoliflerin üretilme işlemi*

## 2.4. Elde edilen nanoliflerin karakterizasyonları

Çekilen  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanolifler ve  $\text{H}_2\text{S}$  ile işlem görmüş  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanoliflerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopuyla (FEI XL30 SEM-FEG) yapılmıştır. Her numune elektron mikroskopu analizi öncesi  $100^\circ\text{A}$  altınla kaplanmıştır (Denton Desk IV sputter coater). Nanoliflerin elementel analizleri ise X-ray foto elektron spektroskopuyla (Kratos Analytical Axis Ultra XPS system) yapılmıştır.

## 3. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Nanoliflerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) yapılmış olup elektron mikroskopu resimleri şekil 3 te gösterilmiştir. Şekil 3A da  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanolifler, Şekil 3B ve 3C de  $\text{H}_2\text{S}$  ile işlem görmüş  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanoliflerin SEM resimleri görülmektedir. Resimlerden de görüldüğü gibi tüm nanolifler üç boyutlu bir ağ yapı içerisinde düzensiz bir oryantasyona sahiptirler, buda elektro çekim prosesinden kaynaklanmaktadır. Çekilen  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanoliflerin yüzeyleri  $\text{H}_2\text{S}$  ile işlem görmüş nanoliflere nazaran daha pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Gerek PAN ın  $\text{H}_2\text{S}$  ile etkileşimi ve gerekse de lif içerisinde nanoplakaların oluşumu ve bu naoplakaların nanolifleri delerek yüzeye çıkması nanolif yüzeylerinin daha pürüzlü bir yapıda olmasına neden olmaktadır. Oluşan kobalt bileşenli nanoplakalar Şekil 3B (düşük çözünürlüklü) ve 3C (yüksek çözünürlüklü) de rahatlıkla görülmektedir.



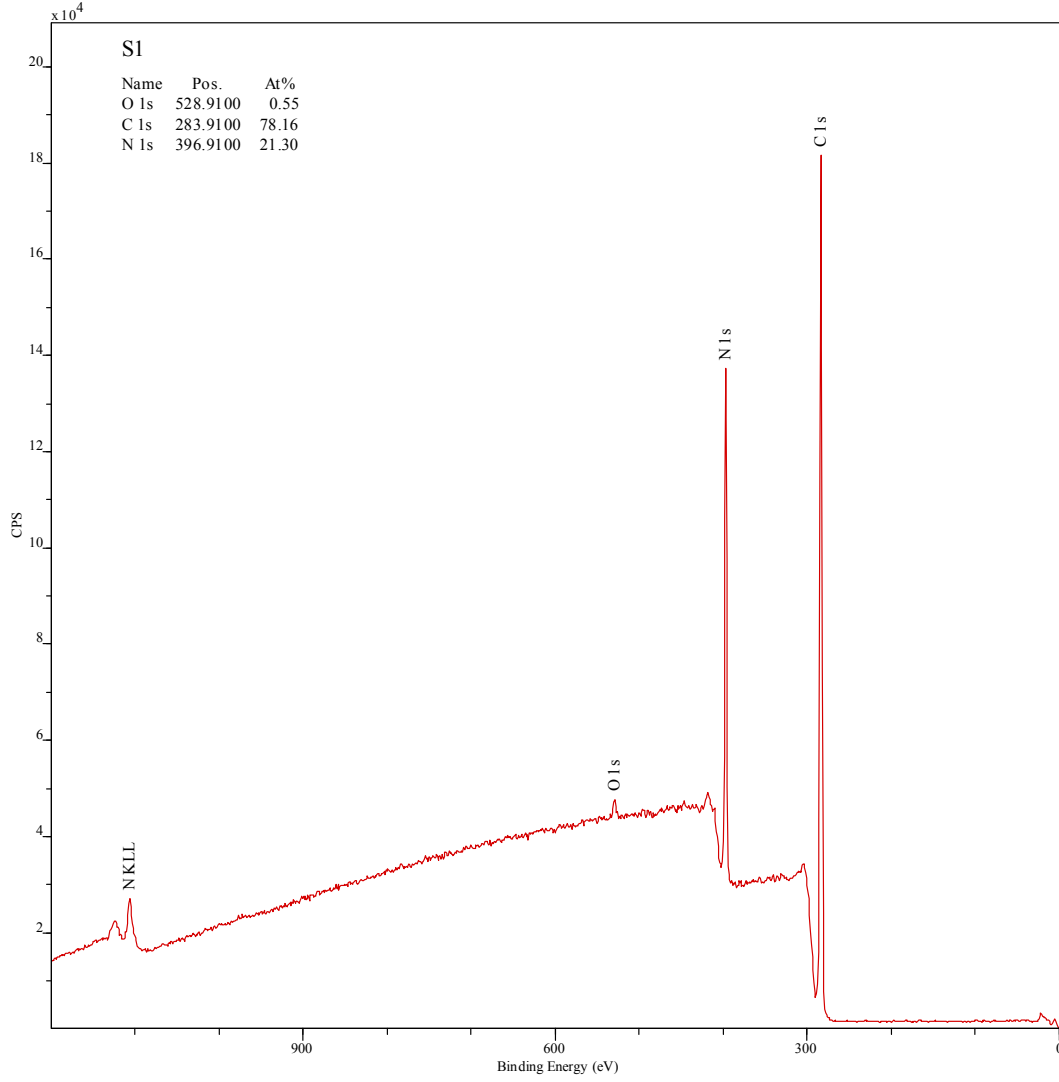
**Şekil 3:**

*Üretilen nanoliflerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) resimleri;*

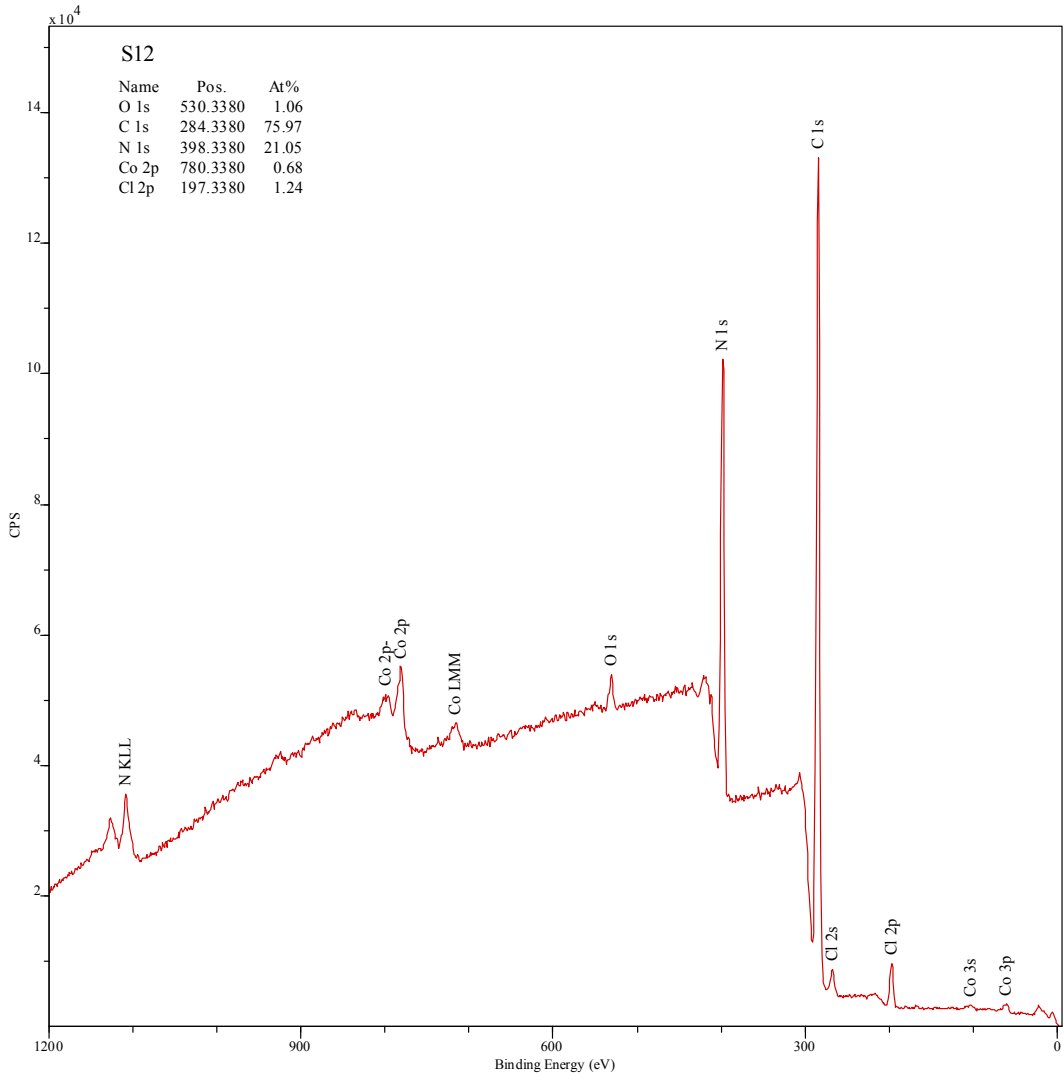
*A. Elektro çekimle üretilmiş olan  $\text{CoCl}_2/\text{PAN}$  nanolifler, B. A daki liflerin  $\text{H}_2\text{S}$  banyosunda işleme tabi tutulmasıyla üretilen PAN nanolifleri içerisindeki altıgen şekildeki kobalt bileşenli nanoplakalar, C. B deki numunenin yüksek çözünürlüklü resmi*

Nanoliflerin elementel analizleri X-ray fotoelektron spektra yöntemiyle yapılmıştır ve spektroskopik veriler grafiksel olarak Şekil 4, 5 ve 6 da gösterilmiştir. Saf PAN nanoliflerin yapısında bulunan oksijen, karbon ve azotun karakteristik bağlanma enerjileri sırasıyla 528 eV, 283 eV ve 396 eV de tespit edilmiştir (Şekil 4). PAN nanoliflerin yapısına  $\text{CoCl}_2$  ün katılımıyla

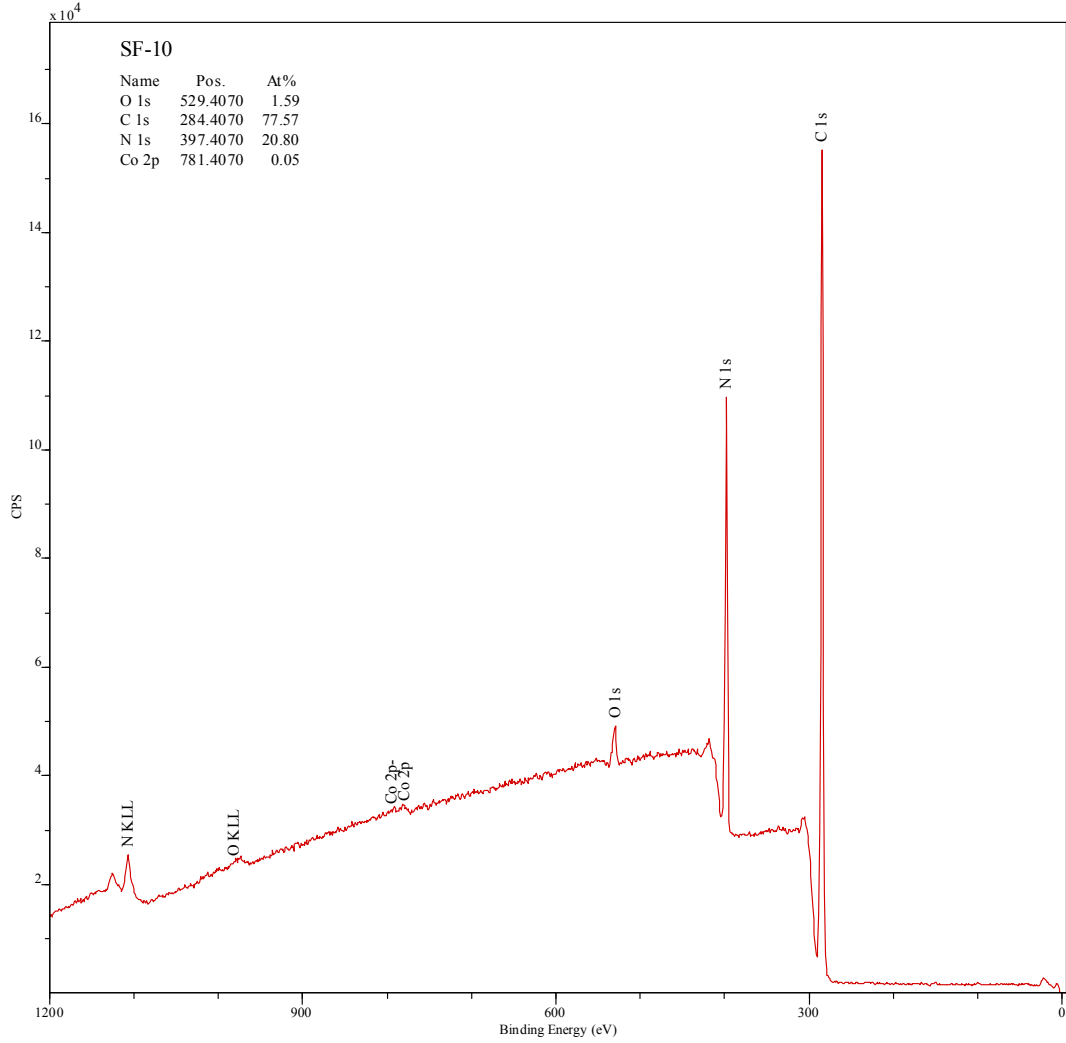
yapıdaki bu elementlerin bağlanma enerjilerinde küçük bir artış saptanmış ve bağlanma enerjileri 530 eV, 284 eV ve 398 eV de olduğu gözlemlenmiştir. Diğer taraftan yapıdaki kobalt ve klorürün bağlanma enerjileri 780 eV ve 197 eV de olduğu görülmektedir (Şekil 5). H<sub>2</sub>S ile işlem görmüş CoCl<sub>2</sub>/PAN nanoliflerinin yapısındaki elementlerin bağlanma enerjileri sırasıyla 529 eV(oksijen), 284 eV(karbon), 397 eV(azot) ve 781 eV(kobalt) görülmektedir (Şekil 6). Görüldüğü gibi H<sub>2</sub>S ile işlem görmüş nanoliflerde klor atomuna rastlanmamıştır, buda oluşan altıgen nanoplakaların yapısında klorun olmadığı ve bu altıgen nano yapının kobalt klorürden farklı bir kobalt bileşenli bir yapıdan meydana geldiğinin göstergesidir.



**Şekil 4:**  
Saf Poliakrilonitril nanoliflerin X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizi



**Şekil 5:**  
*Poliakrilonitril/Kobalt Klorür kompozit nanoliflerin X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizi*



**Şekil 6:**

*H<sub>2</sub>S ile muamele edilmiş Poliakrilonitril/Kobalt Klorür kompozit nanoliflerin X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizi*

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektro çekim yöntemiyle üretilen CoCl<sub>2</sub>/PAN kompozit nanoliflerin H<sub>2</sub>S ile muamelesi sonucunda PAN nanolifler içerisinde kobalt bileşenli altıgen yapıda nanoplakaların oluştuğu gözlemlenmiştir. Üretilen altıgen şeklindeki kobalt bileşenlerin Raman spectra ve X-ray difraksiyon yöntemiyle kristal yapıları tespit edilip altıgen şeklin oluşma sebebi araştırılabilir. Aynı işlem farklı polimerlerle de denenip altıgen şekilde nanoplakaların oluşup oluşmayacağı ve kullanılan spesifik polimerin bu yapının oluşumundaki etkisi incelenebilir.

## KISALTMALAR

EÇ	Elektro çekim
NL	Nanolif
NP	Nanoplaka
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XPS	X-ray fotoelektron spektroskopu
PAN	Poliakrilonitril
CoCl <sub>2</sub>	Kobalt klorür
DMF	Dimethylformamide
H <sub>2</sub> S	Hidrojen sülfür

**TEŞEKKÜR VE NOT:** Yapılan çalışma Türkiye Cumhuriyeti Milli Eğitim Bakanlığı ve Kuzey Karolayna Devlet Üniversitesi Dokuzuz Yüzey Araştırma Enstitüsü tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Aykut, Y. (2013). Electrospun MgO-loaded carbon nanofibers: Enhanced field electron emission from the fibers in vacuum, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2), 328-33.
2. Chen, L. J. (2011). Synthesis and Characterization of PVP/LiCoO<sub>2</sub> Nanofibers by Electrospinning Route, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 154-160.
3. Hullavarad, S. S. (2007). Homo- and hetero-epitaxial growth of hexagonal and cubic Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloy thin films by pulsed laser deposition technique, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 4887-4895.
4. Kim, Y. (2007). In Situ Formation of Silver Nanoparticles Within an Amphiphilic Graft Copolymer Film, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 1283-1290.
5. Liu, Z. (2011). *In situ* synthesis of gold nanoparticles on porous polyacrylonitrilenanofibers for sensing applications, *Analyst*, 21(136), 4545-4551.
6. Qian, Z. (2012). Industrial Applied and Modeling Research on Selective H<sub>2</sub>S Removal Using a Rotating Packed Bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 8108-8116.
7. Skrzypski, J. (2011). Low Temperature H<sub>2</sub>S Removal with Metal-Doped Nanostructure ZnO Sorbents: Study of the Origin of Enhanced Reactivity in Cu-Containing Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5714-5722.
8. Zhao, Y. (2012). Electrospun carbon nanofibrous mats surface-decorated with Pd nanoparticles *via* the supercritical CO<sub>2</sub> method for sensing of H<sub>2</sub>, *RSC Advances*, 27(2), 10195-10199.

Makale 01.12.2012 tarihinde alınmış, 03.07.2013 tarihinde düzeltilmiş, 04.07.2013 tarihinde kabul edilmiştir.