



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/nevbiltek>

Makale Doi: 10.17100/nevbiltek.623881



Elektroçirme Yöntemiyle Ag Katkılı Karbon Nanoliflerin Sentezi

Atilla Evcin¹, Bahri Ersoy² and Nalan Çiçek Bezir³

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar
ORCID ID: 0000-0002-0163-5097

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar
ORCID ID: 0000-0002-0075-9039

³Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta
ORCID ID: 000-0002-5708-1521

Öz

Karbon nanolifler (KNL) ve karbon nanotüpler (KNT), yüksek mukavemetli, elastik modülü, termal ve elektriksel özellikleri ve nispeten düşük yoğunlukları nedeniyle gelişmiş kompozitler için çok işlevli tek boyutlu karbon nanomalzemelerini ortaya çıkarmıştır. KNL'ler, poliakrilonitril (PAN) gibi polimerden elektroçirme yöntemiyle türetilebilir. Elektroçirme, mikron altı aralığında çeşitli polimerik, seramik ve kompozit nanofiberlerin üretilmesi için basit ve yüksek verimli bir yöntemdir. Bu çalışmada, gümüş katkılı KNL'ler N, N-dimetilformamid (DMF) içindeki poliakrilonitril (PAN) çözeltilerinden elektroçirilmiştir. Elektroçirme parametreleri 25 kV voltaj, 1 mL/sa akış hızı, 6 cm iğne-toplayıcı arasındaki mesafe olarak sabitlendi. Çözeltideki PAN derişimi DMF içerisinde ağırlıkça % 8 idi. Ag katkılanırılmış PAN nanolifleri, 1 saat boyunca 250 °C'de oksidasyon ile stabilize edilmiş ve H₂/N₂ karışımında 30 dak boyunca 1000 °C'de karbonize edilmiştir. KNL çap dağılımı ve morfolojileri taramalı elektron mikroskop analizi ve FibraQuant 1.3 yazılımı ile değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroçirme, Nanolif, PAN, Karbon nanolif.

Synthesis of Ag Doped Carbon Nanofibers by Electrospinning Method

Abstract

Carbon nanofibers (CNFs) and carbon nanotubes (CNTs) have created multifunctional one-dimensional carbon nanomaterials for advanced composites because of their high strength, elastic modulus, thermal and electrical properties and relatively low density. CNFs can be derived from polymer by means of electrospinning method, such as polyacrylonitrile (PAN). Electrospinning is a simple and high efficiency method to fabricate a variety of polymeric, ceramic and composite nanofibers at the submicron range. In this work, silver doped CNFs were electrospun from polyacrylonitrile (PAN) solutions in N,N-dimethylformamide (DMF). Electrospinning parameters were fixed at 25 kV voltage, 1 mL/hr flow rate, 6 cm of needle to collector distance. PAN concentration in the solution was 8 wt.% in DMF. Ag doped PAN nanofibers were stabilized by oxidation at 250 °C for 1 hr and carbonized at 1000 °C for 30 min in H₂/N₂ mixture. The diameter distribution and morphologies of the CNFs were evaluated by scanning electron microscope analysis and FibraQuant 1.3 software.

Keywords: Electrospinning, Nanofiber, PAN, Carbon nanofiber.

1. Giriş

Nanoteknoloji, mekanik, elektronik, optik, biyoloji, tıp ve malzeme bilimleri gibi birçok alanı kapsayan disiplinler arası bir konu olmasından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Nanoteknoloji malzemenin atomik ya da moleküler düzeye indirgenmesi olarak tanımlanabilir [1].

Bugün, seramik, polimer ve kompozit nanolifler ve nanotüpler, nanoteknolojinin en cazip malzemelerinden sayılmaktadırlar. Boyutlarının küçük, yüzey alanlarının büyük olmasından dolayı, çeşitli uygulamalar için eşsiz mekanik, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal özellikler sağlarlar. Elektroegirme metodu, son yıllarda nano boyutlu liflerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metotta, içerisinde sıvı bir çözelti olan kapiler düze ile iletkenliği yüksek bir metalden yapılmış toplayıcı arasında yüksek bir voltaj uygulanır. Voltaj eşik seviyede olduğunda düze ucundaki sıvı damlası üzerindeki yüksek yüzey gerilimini yenerek konik bir şekil alır. Buna Taylor konisi adı verilir. Bir süre sonra toplayıcı üzerinde nanolifler oluşmaya başlar [1]. Bu teknikle şu ana kadar eriyik ya da çözüldüden pek çok polimer nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir [2-23]. Elektroegirme metodu temel olarak üç ana parçadan (Şırınga pompası, toplayıcı ve yüksek voltaj güç kaynağı) oluşmaktadır (Şekil 1) [23].

Elektroegirme yöntemiyle çözüldüden nanolif dönüşümüne birçok değişken etki etmektedir. Bunlar ;

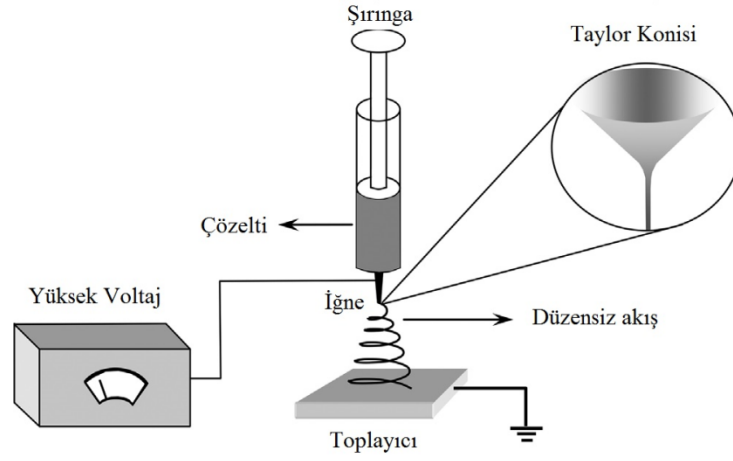
a) Başlangıç çözeltisi parametreleri

- Molekül ağırlık,
- polimerin yapısı (düz, dallanmış, ağ),
- viskozite,
- yüzey gerilimi,
- iletkenlik,
- pH gibi

b) İşlem parametreleri

- Düze ile toplayıcı arasında uygulanan elektrik potansiyeli (voltaj),
- akış hızı,
- toplayıcı plaka ile boru arasındaki mesafe gibi [20-22].

Elektroegirme metodu ile KNL üretiminde karbon kaynağı olarak en fazla poliakrilonitril (PAN) kullanılmaktadır [24]. Elde edilen ham nanoliflerin ısıtılma işlemi yok olmaması için stabilizasyon (250-280°C) ve karbonizasyon (750-1500°C) işlemleri uygulanır. Bu sayede PAN içerisindeki nitril grupları zincir halinde birbirlerine bağlanarak kararlı bir lif yapısını oluşturur. Tüm bu ısıtılma işlemleri sırasında liflerin çapı küçülür ve ağırlık kaybı meydana gelir [22].

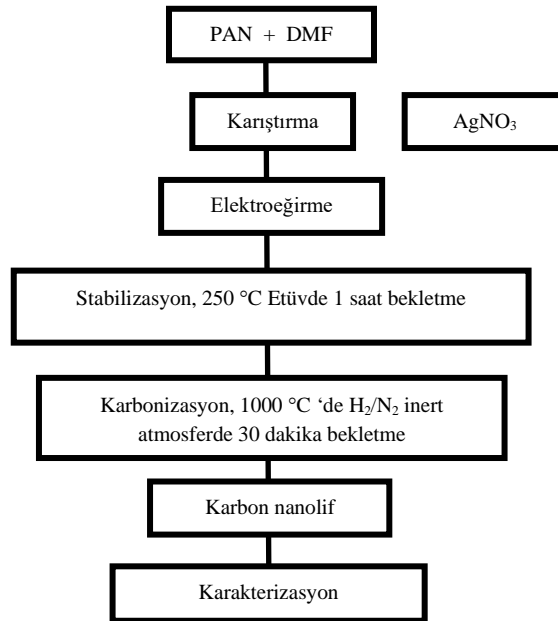


Şekil 1. Elektroğirme deney düzeneği

Literatürde birçok katkısız ve katkılı PAN kaynaklı nanolifler üretilmiştir. Bunlar arasında MnSe [25], Si [26], N [27], SnSb [28] vb sayılabilir. Bu çalışmada elektroğirme yöntemini kullanarak PAN polimerine farklı olarak Ag katkısı yapmak suretiyle çözeltinin iletkenliğini artırmak ve lif çap ve morfolojisine olan etkisini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

KNL Karbon nanolif sentezinde kullanılmak üzere karbon kaynağı olarak kullanılan poliakrilonitril (PAN) (average Mw=150,000 Sigma-Aldrich), N,N-Dimetil formamid (DMF, $\geq 99\%$, Mw=73.09 Sigma-Aldrich), Gümüş nitrat ($\geq 99\%$, Mw=169.87 Sigma-Aldrich) mutlak etanol ($\geq 99,8\%$ Mw=46.07 Sigma-Aldrich) temin edilmiş ve başlangıç maddeleri herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanılmıştır. İlk olarak elektroğirme metoduyla nanolif üretiminde kullanılmak üzere DMF içerisinde % 8 (w) derişiminde PAN çözeltisi hazırlanmıştır. Tek fazlı homojen çözelti elde edene kadar yaklaşık 2 saat boyunca homojen hale gelene kadar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra etanolde çözülmüş olan gümüş nitrat çözeltisi karışıma eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Deney akım şeması Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Deney akım şeması

Nanolif üretimi oda sıcaklığında, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde tarafımızdan kurulan Elektroğirme düzeneğinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Hazırlanan Ag katkılı PAN çözeltisi 10 ml'lik bir şırıngaya (22 gauge) alınmış ve besleme pompasına (Top 5300 şırınga pompası) yerleştirilmiştir. Şırınganın ucundaki iğne ve toplayıcı plakaya Gamma ES 30P High Voltage güç kaynağının uçları bağlanıp, ikisi arasında elektriksel alan oluşturacak şekilde düzenek kurulmuştur.



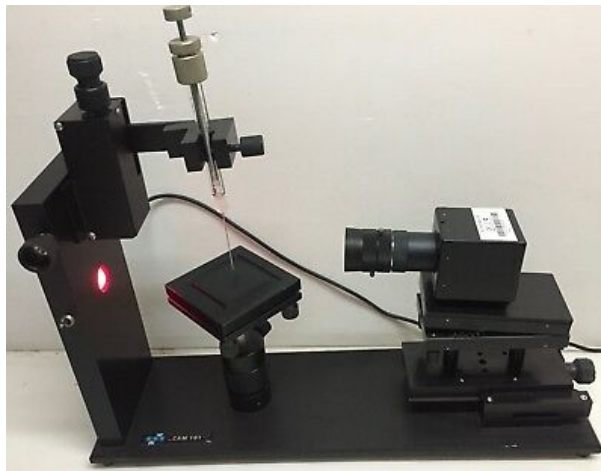
Şekil 3. Elektroğirme deney düzeneği

Hazırlanan homojen çözelti, elektroğirme düzeneğindeki şırıngaya çekilerek 25 kV voltaj, 6 cm mesafe, 1 mL/sa akış hız parametrelerinde silindirik döner bir toplayıcıya toplanmıştır. İşleme 4 saat boyunca devam edilmiştir. Böylece kalın bir CNF tabakası elde edilmiştir. Elde edilen fiberler stabilizasyon ve karbonizasyon işlemlerinden sonra karakterize edilmiştir.

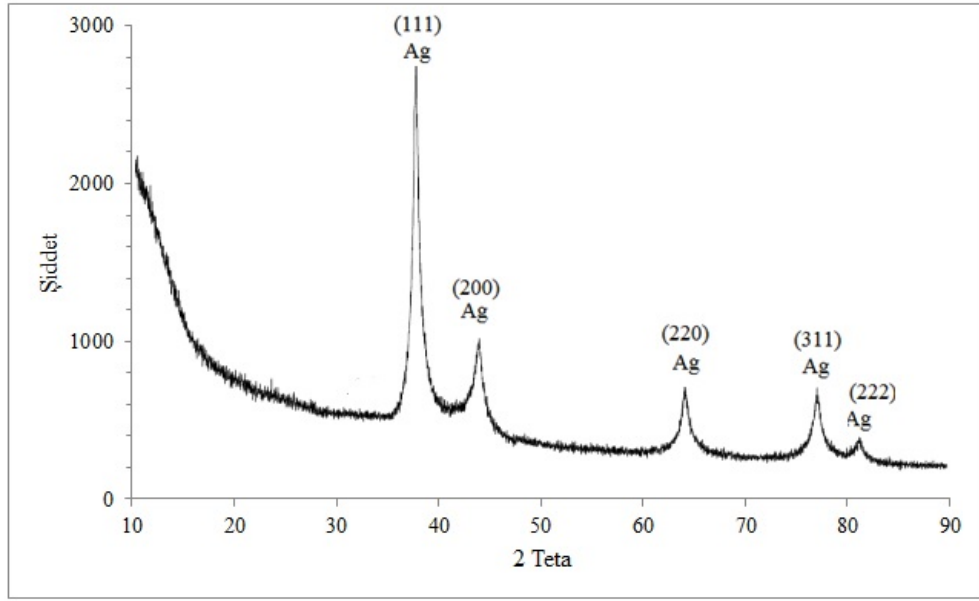
3. Bulgular

Hazırlanan çözeltilerin yüzey gerilimleri KSV CAM101 Attension Theta Lite cihazı (Şekil 4) ile yapılmıştır. Ag katkısı çözeltinin yüzey gerilimini 34,99 mN/m 'den 38,40 mN/m'ye artırmıştır.

Üretilen nanoliflerin X-ışınları kırınımı analizleri Şekil 4'te verilmiş olup Cu K- α ışınması yapan RIGAKU Rint 2200 markalı XRD (X Ray Difraksiyon) cihazı ile ($\lambda= 1,5406 \text{ \AA}$, $\theta : 20^\circ$ ile 90° arası) $2^\circ/\text{dak}$ hızda yapılmıştır. Oluşan nanoliflerin morfolojik incelemesi ise, JEOL 6360 LV model taramalı elektron mikroskopuyla yapılmıştır. (Şekil 5)

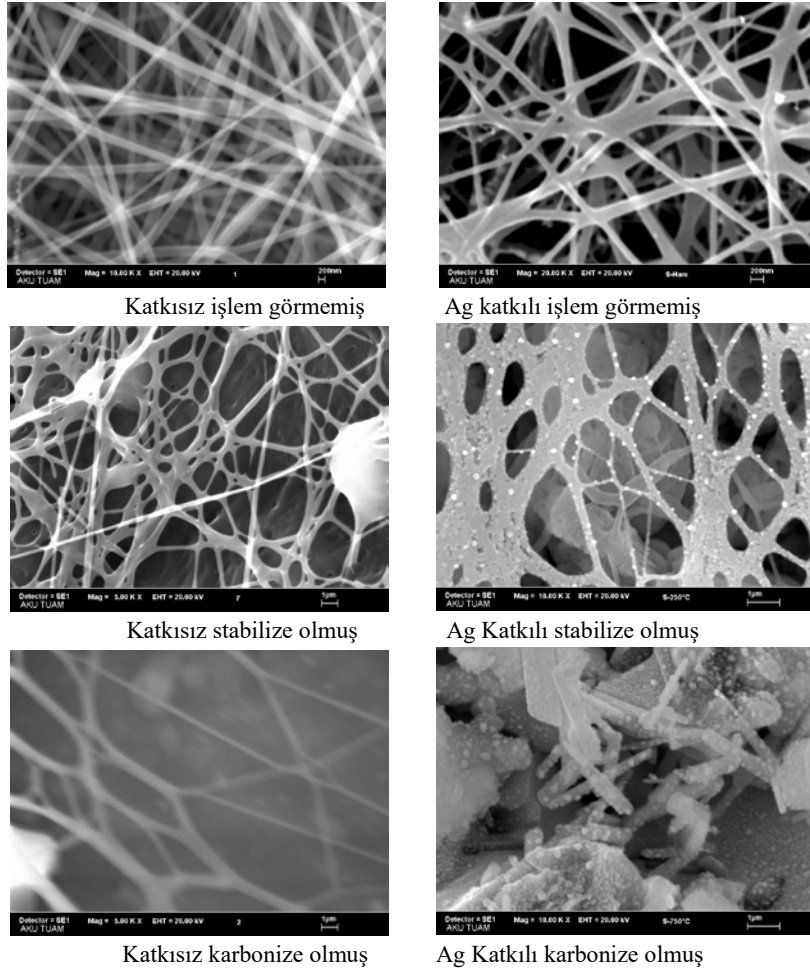


Şekil 4. KSV CAM101 Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçme cihazı



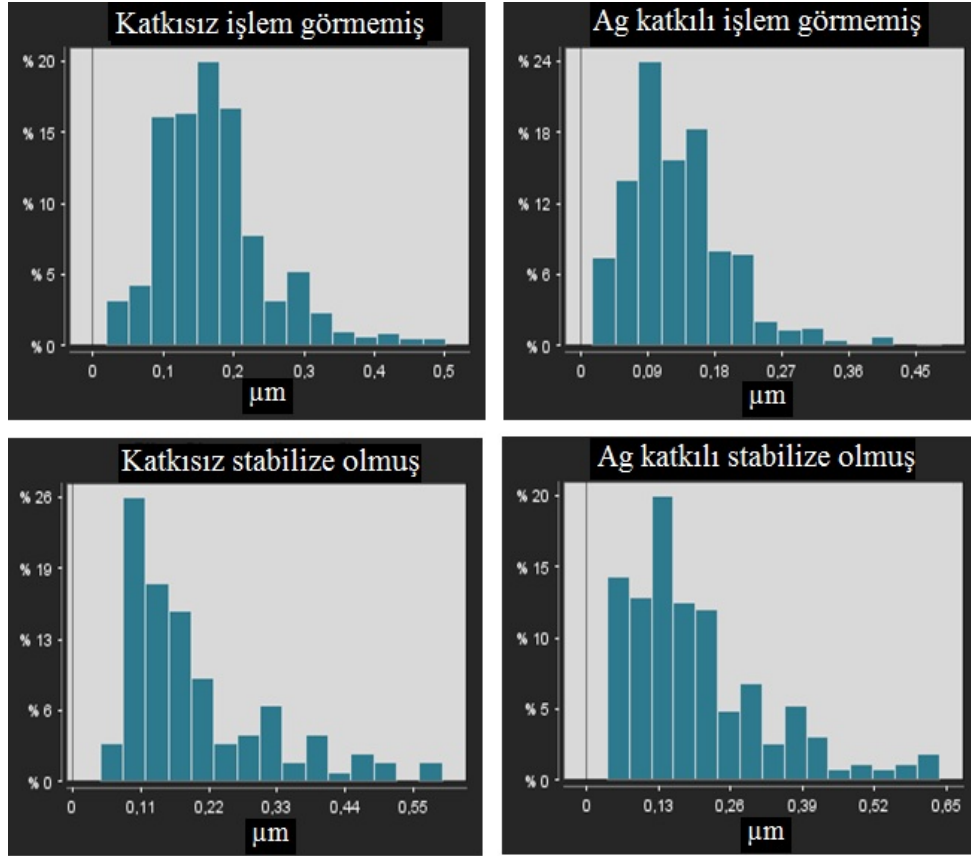
Şekil 5. Ag katkılı Karbon nanoliflerin XRD paternleri

Şekil 5'den üretilen Ag katkılı ve katkısız karbon nanoliflerin XRD paterni görülmektedir. Gümüş katkılı karbon nanoliflerde karbon amorf fazı oluşturmuş, gümüşün baskın çıkmasından dolayı gümüşe ait pikler belirgin şekildedir.



Şekil 6. Üretilen CNF'lerin SEM fotoğrafları

Şekil 6’da herhangi bir ısı işlem görmemiş, 1 saat boyunca 250 °C’de oksidasyon ile stabilize edilmiş ve H₂/N₂’de 30 dak boyunca 1000 °C’de karbonize edilmiş liflerin SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil 7’den de görülebileceği gibi liflerin çaplarının mikron altı olduğu barizdir. Ham liflere ısı işlem uygulanması sonucu lif çaplarında belirgin bir azalma görülmüştür. Literatürde de bu yönde çalışmalar mevcuttur [22]. Bu liflerin çapları ve dağılımı FibrQuant 1.3 yazılımı ile yapılmıştır. Bunlara ait sonuçlar Şekil 6 ve 7’de ve Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 7. Isıl işlem görmemiş ve stabilize olmuş numunelerin lif çap histogramları.

Tablo 1. Üretilen liflerin ort alama çapları

Lif	Ort. Çap (nm)
Katkısız işlem görmemiş	640
Ag katkılı işlem görmemiş	394
Katkısız stabilize olmuş	242
Ag Katkılı stabilize olmuş	174

Tablo 1’den görülebileceği gibi Ag katkısı ve ısı işlem sıcaklığının artması lif çaplarında azalmaya neden olmuştur. Aynı zamanda Ag katkısı lif histogramlarından da görüldüğü gibi dağılımı daha küçük çapların olduğu yöne doğru etkilemiştir. Bu çalışmayla nano boyutlu karbon nano lifler Elektroçirime yöntemiyle başarıyla elde edilmiş ve karakterize edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Elektroçirime yöntemiyle Ag katkılı PAN bazlı karbon nanolifler başarıyla üretilmiştir. Üretilen liflerin mineralojik analizinde yapıdaki Ag nanotancıklarının varlığı XRD analiziyle doğrulanmıştır. Morfolojik analizinde ise hem liflerin homojen çaplarda kesintisiz oluştuğu hem de lif içerisinde homojen olarak dağıldığı SEM analizleriyle doğrulanmıştır. Elektroçirilmiş KNL’ler kararlı bir yapıya dönüşmesi için sırasıyla stabilizasyon ve karbonizasyon işlemlerine maruz bırakılmıştır. Bu işlemler sonucu ham liflerin çaplarında % 38 ile % 72 arasında bir küçülme gözlemlenmiştir. Karbonizasyon sonucu ortalama çapı 174 nm olan nano boyutlu kararlı lifler elde edilmiştir.

5. Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (No: 16. KARIYER.17) tarafından desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

- [1] Gündüz G., Çolak Ü., Tanrıverdi S. "Elektrospınleme Yöntemi ile Seramik Nanofiber Üretimi ve Karakterizasyonu" Tübitak Proje No : MAG-273, 2006
- [2] Ding, B., Kim, H., Lee, S., Shao, C., Lee D., Park, S., et al., "Preparation and Characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 1261-8, 2002
- [3] Stephens, J., Frisk, S., Meglski, S., Rabolt, J., Chase, D., "Real time Raman studies of electrospun fibers", *Applied Spectroscopy*, 55, 1287-90, 2001
- [4] Liu, H., Hsieh, Y., "Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 2119-29, 2002
- [5] Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M., Rutledge, G. "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities" *Polymer*, 42, 9955-67, 2001
- [6] Schreuder-Gibson, H., Gibson, P., Senecal, K., Sennett, M., Walker, J., Yeomans, W., et al. "Protective textile materials based on electrospun nanofibers" *Journal of Advanced Materials*, 34(3), 44-5, 2002
- [7] Fang, X., Reneker, D. "DNA fibers by electrospinning" *Journal of Macromolecule Science Physics*, B36, 169-73, 1997
- [8] Matthews, J., Wnek, G., Simpson, D., Bowlin, G. "Electrospinning of Collagen Nanofibers" *Biomacromolecules*, 3, 232-8, 2002
- [9] Kim, J., Lee, D. "Thermal properties of electrospun polyesters" *Polymer Journal*, 32, 616-18, 2000
- [10] Madhugiri, S., Sun, B., Smirniotis, P., Ferraris, J., Balkus, K. "Electrospun Mesoporous Titanium Dioxide Fibers" *Microporous and Mesoporous Materials* 69, 77-83, 2004
- [11] Dharmaraj, N., Park, H., Kim C., Kim H., Lee D., "Nickel Titanate Nanofibers by Electrospinning" *Materials Chemistry and Physics*, 87, 5-9, 2004
- [12] Wang, Y., Aponte, M., Leon, N., Ramos, I., Furlan, R., Evoy, S., Santiago-Aviles, J. "Synthesis and Characterization of Tin Oxide Microfibres Electrospun from a Simple Precursor Solution" *Semiconductor Science and Technology* 19, 1057-60, 2004
- [13] Yuh, J., Nino, J., Sigmund, W. "Synthesis of Barium Titanate (BaTiO₃) Nanofibers via Electrospinning" *Materials Letters*, 59, 3645-7, 2005
- [14] Guan, H., Shao C., Wen S., Chen, B., Gong, J., Yang, X. "A Novel Method for Preparing Co₃O₄ Nanofibers by Using Electrospun PVA/Cobalt Acetate Composite Fibers as Precursor" *Materials Chemistry and Physics*, 82, 1002-6, 2003
- [15] Shao C., Yang, X., Guan, H., Liu, Y., Gong, H. "Electrospun Nanofibers of NiO/ZnO Composite" *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 625-7, 2004
- [16] Shao C., Yang, X., Guan, H., Liu, Y., Gong, H., Yu, N., Yang, X. "A Novel Method for Making ZrO₂ Nanofibres Via an Electrospinning Technique" *Journal of Crystal Growth*, 267, 380-4, 2004
- [17] Li, D., Herricks, T., Xia, Y. "Magnetic Nanofibers of Nickel Ferrite Prepared by Electrospinning" *Applied Physics Letters*, 83, 4586-88, 2003

- [18] Shao, C., Guan, H., Liu, Y., Li, X., Yang, X. "Preparation of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ Nanofibers via an Electrospinning Technique" *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2628-31, 2004
- [19] Kozanoğlu, G., S. "Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi", İstanbul Teknik Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2006
- [20] Kaya D.A. "Elektroçirime Yöntemiyle Al₂O₃.TiO₂ Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu", Afyon Kocatepe Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Afyon, 2009
- [21] Ramakrishna, S., Kazutoshi., F., Wee-Eong, T., Teik-Cheng, L., Zuwei, M. "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers" *World Scientific Publishing Company*, Singapore, 2005
- [22] Bezir N.Ç., Evcin A., Kayalı R., Özen M.K. and Oktay A. "Investigation of structural, electronic and optical properties of Ag-doped TiO₂ nanofibers fabricated by electrospinning" *Crystal Research and Technology*., Volume 51, Issue 1, pages 65–73
- [23] Nataraj, S. K., Yang, K. S. ve Aminabhavi, T. M. "Polyacrylonitrile-based nanofibers-a state-of the art review". *Progress in Polymer Science*, 37, 487—513 2012
- [24] Yılmaz M. "Elektro Döndürme Yöntemi İle Elde Edilen Karbon Nanolif Ve Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu Ve İşlevselleştirilmesi" İTÜ, *Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul 2014
- [25] Zhou P., Chen L., Zhang M., Huang Q., Cui C., Li X., Wang L., Li L., Yang C., Li Y. "Embedding α -MnSe nanodots in nitrogen-doped electrospinning carbon nanofibers to enhanced storage properties of lithium-ion batteries" *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 797, 826-833 2019
- [26] Zhao Y., Zhao Z., Wei M., Jiang X., Li H., Gao J., Hou L. "Preparation of Si-doped and cross linked carbon nanofibers via electrospinning and their supercapacitive properties" *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 28, Issue 3, 337-344 2018
- [27] He Z., Li M., Li Y., Wang L., Zhu J., Meng W., Li C., Zhou H., Dai L. "Electrospun nitrogen-doped carbon nanofiber as negative electrode for vanadium redox flow battery" *Applied Surface Science*, Volume 469, 423-430, 2019
- [28] Yuan Z., Dong L., Gao Q., Huang Z., Wang L., Wang G., Yu X. "SnSb alloy nanoparticles embedded in N-doped porous carbon nanofibers as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries" *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 777, 775-783 2019

Extended Abstract

Introduction

Nanotechnology, covering interdisciplinary fields such as mechanical, electronics, optics, biology, medical and material sciences has gained great importance in recent years. Nanotechnology also can be defined as the reduction of material to atomic or molecular level. Today, ceramic, polymer and composite nanofibers and nanotubes are considered to be one of the most attractive materials in nanotechnology. Due to their small size and large surface area, they provide unique mechanical, optical, electronic, magnetic and chemical properties for a variety of applications. Electro-spinning method has been widely used in the production of nano-sized fibers in recent years. In this method, a high voltage is applied between the capillary nozzle including a liquid solution and the collector made of a high conductivity metal. When the voltage is at the threshold level, it overcomes the high surface tension on the liquid drop at the nozzle tip and the drop takes a conical shape. This is called the Taylor cone. After a while, nanofibers form on the collector. With this technique, many polymer nanofibers have been produced from the solution. Electrospinning method consists of three

main parts (Syringe pump, collector and high voltage power supply). Many variables affect the conversion from solution to nanofibers by electrospinning. These;

a) Precursor solution parameters

- Molecular weight,
- the structure of the polymer,
- viscosity,
- surface tension,
- conductivity,
- pH

b) Operation parameters

- Electrical potential (voltage) applied between the nozzle and the collector,
- flow rate,
- the distance between the collector plate and the pipe and etc.

Usually polyacrylonitrile (PAN) is used as the carbon source in the production of carbon nanofiber (CNF) by electrospinning method. Stabilization (250-280°C) and carbonization (750-1500°C) processes are applied in order not to destroy the obtained raw nanofibers by heat treatment. In this way, nitrile groups in PAN are connected to each other in chains to form a stable fiber structure. During all these heat treatments, the diameter of the fibers is reduced and weight loss occurs. Numerous doped and undoped PAN based nanofibers have been produced in the literature. These include MnSe, Si, N, SnSb and etc. The aim of this study is to increase the conductivity of the solution and to investigate its effect on fiber diameter and morphology by adding silver nanoparticle (Ag) to PAN polymer by using electrospinning method.

Method

Polyacrylonitrile (PAN) (average Mw = 150,000 Sigma-Aldrich) was used as carbon source to produce carbon nanofibers. N, N-Dimethyl formamide (DMF, ≥ 99%, Mw = 73.09 Sigma-Aldrich) was solvent of PAN polymer. Silver nitrate (≥ 99%, Mw = 169.87 Sigma-Aldrich) was a doping agent. Absolute ethanol (≥ 99.8% Mw = 46.07 Sigma-Aldrich) was also used as solvent. Starting materials were used without any purification.

Firstly, PAN solution was prepared at a concentration of 8% (w) in DMF. Solution was stirred at room temperature in the magnetic stirrer until homogeneous for about 2 hours. Silver nitrate dissolved in ethanol then added main solution. Nanofiber production was carried out at room temperature in the home-made electrospinning equipment established in our university. The prepared Ag doped PAN solution was transferred to a 10 ml syringe (22 gauge) and placed into the feed pump. The needle and the collector plate are connected to the Gamma ES 30P High Voltage power supply. An electrical field is created between the needle and the collector plate. The CNF was prepared by using the electrospinning process at 25 kV voltage, 6 cm distance, 1 mL/h flow rate. The obtained fibers were characterized after stabilization and carbonization treatments.

Results and Discussion

Ag-doped PAN based carbon nanofibers were successfully produced by electrospinning. The mineralogical analysis of the produced fibers confirmed the presence of Ag nanoparticles in the structure by XRD analysis. In the morphological analysis, it was confirmed by SEM analysis that both the fibers formed continuously in homogeneous diameters and homogeneously distributed in the fiber. Electrospun CNFs were subjected to stabilization and carbonization, respectively, to convert to a stable structure. As a result of these processes, a reduction in the diameter of raw fibers between 38% and 72% was observed. Carbonization yielded nanoscale stable fibers with an average diameter of 174 nm.