



Modifiye MWCNT/CuO Nanokompozitlerinin Optik Özellikleri ve Elektriksel İletkenlikleri Üzerine Non-iyonik Sürfektanın Etkisi

Filiz Boran^{1*}

^{1*} Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-4315-9949), filizbektas@hitit.edu.tr

(1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2021, November 1-3, 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.998137)

ATIF/REFERENCE: Boran, F. (2021). Modifiye MWCNT/CuO Nanokompozitlerinin Optik Özellikleri ve Elektriksel İletkenlikleri Üzerine Non-iyonik Sürfektanın Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 306-311.

Öz

Önceden sentezlenen CuO nanoparçacıklarının ve MWCNT/CuO nanokompozitlerinin yapısal ve optik özellikleri üzerine farklı türev (polietilen glikol metil eter metakrilat) (PEGMEMA) ve moleküler ağırlıklara (Mw: 200, 2000 ve 5000) sahip polietilen glikol (PEG) noniyonik sürfektan kullanılmasının etkisi, X-ışını kırınımı (XRD), Enerji Dağılım X-Işınları analizi (EDS) ve UV-vis spektrofotometre ile kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Bu örneklerin elektriksel iletkenlikleri iki nokta prob tekniği kullanılarak ölçüldü. Örneklerin X-ışını kırınım spektroskopisi verilerinden CuO nanoparçacıklarının ve MWCNT/CuO nanokompozitlerinin sırasıyla %36,7-44,6 ve %19,9-20,7 kristaliniteye sahip oldukları belirlendi. UV-vis spektrofotometre ölçümleri, non iyonik sürfektan kullanılması ile CuO nanoparçacıklarının ve MWCNT/CuO nanokompozitlerinin sırasıyla 4,24-4,31 eV ve 4,24-4,35 eV aralıklarında yüksek enerji bant aralıklarına sahip olduklarını göstermektedir. PEGMEMA kullanılması ile CuO nanoparçacıklarının ve MWCNT/CuO nanokompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla $3,75 \times 10^{-5}$ 'den $7,93 \times 10^{-5}$ S/cm'e ve 55,75'den 86,25 S/cm'e artırılarak önemli ölçüde iyileştirildiği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: CuO, Elektriksel İletkenlik, Enerji bant aralığı, Enkapsülasyon, Kristalinite, MWCNT.

Effect of Non-ionic Surfactant on Optical Properties and Electrical Conductivity of Modified MWCNT/CuO Nanocomposites

Abstract

The effect of using polyethylene glycol (PEG) nonionic surfactant with different derivatives (polyethylene glycol methyl ether methacrylate) (PEGMEMA) and molecular weights (Mw: 200, 2000 and 5000) on the structural and optical properties of previously synthesized CuO nanoparticles and MWCNT/CuO nanocomposites was extensively investigated via X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersion X-Ray analysis (EDS) and UV-vis spectroscopy. The electrical conductivity of these samples was measured using the two-point probe technique. From the X-ray diffraction spectroscopy data of the samples, it was determined that CuO nanoparticles and MWCNT/CuO nanocomposites had crystallinity of 36.7-44.6% and 19.9-20.7%, respectively. UV-vis spectrophotometer measurements showed that CuO nanoparticles and MWCNT/CuO nanocomposites had high energy band gaps in the range of 4.24-4.31 eV and 4.24-4.35 eV, respectively, with the use of non-ionic surfactant. It can be said that the electrical conductivity values of CuO nanoparticles and MWCNT/CuO nanocomposites were significantly improved by using PEGMEMA from 3.75×10^{-5} to 7.93×10^{-5} S/cm and from 55.75 to 86.25 S/cm, respectively.

Keywords: CuO, Electrical Conductivity, Energy band gap, Encapsulation, Crystallinity, MWCNT.

* Sorumlu Yazar: filizbektas@hitit.edu.tr

1. Giriş

Karbon nanotüpler (CNT'ler), eş merkezli silindirik düzlemlerin aksel hizasında eğri sp^2 hibritli karbon atomlarının düzenlenmesinden oluşan tüp şeklinde altıgen halkalara sahip nanoyapılardır. Bu tüplerin uzunlukları milimetrelere ulaşabilir ve “nanometre ölçeğinde” çapları vardır. Başta mükemmel mekanik ve elektriksel iletkenlik özellikleri olmak üzere, yüksek uzunluk/çap oranı, yüksek mukavemet, mükemmel akım taşıma kabiliyeti, geniş spesifik yüzey alanı, iyi parçacık emilimi ve yüksek kimyasal stabilitesi gibi olağanüstü yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri nedeniyle CNT'ler birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir [1–4].

Dikkate değer içsel özellikleri ve geniş potansiyel uygulamaları yelpazesi nedeniyle büyük ilgi gören CNT'lerin kullanımı için en ilginç fırsatlardan biri nanokompozitlerde yatmaktadır [5]. CNT'ler, az miktarda CNT yüklemesi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşmenin yanı sıra önemli elektriksel iletkenlik sağlayabildiğinden önemli bir ilgi kazanmıştır [6].

İnorganik yarı iletken nanoyapılar, gaz algılayıcısı, inorganik kirleticilerin çıkarılması için katalizör, süperkapasitör ve saha emisyon cihazlarının yer aldığı mükemmel geniş uygulama yelpazesi nedeniyle CNT duvarının dekorasyonunda büyük dikkat çekmektedir [7]. Bu sebeple, son yıllarda, fonksiyonel CNT'lerin TiO_2 , ZnO , ZnS , In_2O_3 , SnO_2 , $CdSe$, CdS ve CuO gibi yarı iletken metal oksitler ile modifiye edilmesine yönelik birçok çaba gösterilmiştir [7,8]. Bu yarı iletken nano yapılar arasından, foto iletken ve fotokimyasal özellikleri nedeniyle umut verici bir malzeme olan bakır oksit (CuO), 1,2 eV'luk dar bant aralığı ve 6,5 eV çalışma fonksiyonu ile düşük elektriksel direnç değerleri olan p-tipi yarı iletkenlik sergiler [4,7]. CuO , süperkapasitör, Li-iyon batarya, fotokataliz, gaz sensörü, süperhidrofobik yüzeyler, saha emisyon cihazları dahil olmak üzere çeşitli alanlardaki çeşitli uygulamalarda dikkat çekmektedir [7]. Bu uygulamalar arasından ayrıca, CuO nanoparçacıkları, yüksek dislokasyon konsantrasyonları ve geniş yüzey alanları nedeniyle özel katalitik etki gösterebilmeleri için katalizör olarak da kullanılabilirler [9]. Bu sebeplerle, CuO nanoyapılarını CNT gibi yüksek iletkenlik malzemelerle dekore etmek anlamlıdır [2] ve CuO ile CNT kombinasyonu, üstün özelliklere sahip yeni birçok işlevli malzeme yaratacaktır [7].

CNT'ler içi boş tübüler morfolojisi iç kısımlarında çok çeşitli bileşiklerin kapsüllemesine imkan sunarken, dış duvarların modifikasyonu kompozit malzemelerden enerji alanına, ilaç dağıtımına kadar uygulama alanlarını daha da genişletir. Ancak, tam potansiyellerinden yararlanmak için bazı engellerin aşılması gerekmektedir. Üretilen CNT'ler tipik olarak birkaç on mikrometreye kadar uzunluklara sahiptir ve güçlü hidrofobiklik sergiler, böylece işlenebilirliklerini sınırlar. Kısa ve fonksiyonel nano tüpler daha yüksek bir dağılılabilirlik ve biyouyumluluk gösterir ve bu nedenle hedeflenen bazı uygulamalar için tercih edilir [10,11]. Fulleren C_{60} türevleri, su ve metal halojenür kristalleri gibi bir takım maddeler kanalların içine yerleştirilebilir. Kanallardaki uzamsal sınırlamalar nedeniyle CNT'nin içerisine yerleştirilen maddelerin özelliklerinde değişiklikler gözlenmektedir. Dolayısıyla, eğer metal katalizörler CNT'lerin içine getirilirse, yapıları ve elektronik özellikleri, CNT'lerin dış yüzeyinde bulunan katalizörlerden farklı bir şekilde etkilenebilir. Yapılan çalışmalar geçiş metallere redoks özelliklerinin CNT'ler içinde değiştirildiğini ve modifikasyon derecesinin

nanotüplerin iç çaplarına bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, CNT'lerin içinde veya dışında tek tip bir boyuta sahip metal nanokatalizörlerin seçici olarak dağılması, şu ana kadar büyük bir zorluktur ve bu, katalizörlerin aktivitesini güçlü bir şekilde etkileyebilir [11].

Yukarıda belirtilenler ışığında, bu çalışmada termal stres ile modifiye edilen MWCNT'lerin kanalları içerisine, farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilen glikol (PEG) noniyonik sürfaktanları ve PEG'ün farklı bir türevi olan polietilen glikol metil eter metakrilat (PEGMEMA) kullanılarak sentezlenen CuO nanoyapılarının enkapsüle edilmesiyle önceden hazırlanan MWCNT/ CuO nanokompozitlerinin [12] elektriksel iletkenlik özellikleri incelendi. Bu amaçla, öncelikle sentezlenen örneklerin kristallinite dereceleri XRD analiz verilerinden, tahmini enerji bant aralığı UV-vis spektroskopisinden ve MWCNT yapısına katılan CuO miktarı EDS analizi ile belirlendi.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılacak olan örnekler, termal stres ile modifiye edilen MWCNT'lerin kanalları içerisine, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG noniyonik sürfektanları ve PEG'ün farklı bir türevi PEGMEMA kullanılarak sentezlenen CuO nanoyapılarının enkapsüle edilmesiyle önceki çalışmamızda hazırlanmıştır [12]. Bu prosedüre göre, ticari MWCNT'ler $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış soğutma işemi üç kez tekrarlanarak termal stres ile işlevselleştirildi. Farklı türevi PEGMEMA ve farklı moleküler ağırlıklara (Mw: 200, 2000 ve 5000) sahip PEG noniyonik sürfektan kullanılarak sentezlenen CuO nanoparçacıklar (CuO -PEGx, x: PEG'ün moleküler ağırlığı), ıslak emprenye tekniği ile modifiye MWCNT'nin kanalları içerisine kapsüllendi.

Sentezlenen örneklerin Enerji Dağılım X-Işınları analizi (EDS) ZEISS marka EVO 40 Model SEM (Taramalı elektron mikroskobu) cihazı kullanılarak yapıldı. Bu analiz ile yapıdaki C ve CuO miktarı yüzde cinsinden kalitatif olarak belirlendi. UV-vis spektrofotometresi kullanılarak örneklerin süspansiyonlarının absorpsansını incelemek için 200 ila 600 nm dalga boyu aralığında UV-görünür spektrumları alınmıştır. Örneklerin süspansiyonları pH 7'de 0,1 M fosfat buffer çözeltisinde hazırlanmıştır. Ayrıca nanokompozitlerinin kristallliği, X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi verileri kullanılarak (Rigaku DMAX IIIC, 35 kW, 15 mA, $CuK\alpha$, $1,541871\text{ }^\circ\text{A}$, 2θ : $5\text{--}80^\circ$, tarama hızı: $2\text{ }^\circ/\text{dk}$) belirlenmiştir. Nanokompozitlerin kristallik derecesi (% XC) Eşitlik 1 ile hesaplandı.

$$Xc (\%) = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad (1)$$

Burada A_c ve A_t sırasıyla kristal tepe noktalarının altındaki ve tüm tepe noktalarının altındaki entegre alanı göstermektedir [13].

Sentezlenen örneklerin elektriksel iletkenliği, elde edilen numune peletinin, oda sıcaklığında bir Thurlby elektrometresi ile standart iki nokta prob (two point probe) tekniği kullanılarak kapalı test odasına tabi tutulmasıyla ölçüldü. Elde edilen toz ürünlerin peletleri, 3 dakika boyunca 10 t basınçta vakumlu pres altında tutularak hazırlandı [14–16]. Düzlem içi elektriksel iletkenlik aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{(R \times t)} \quad (S/cm) \quad (2)$$

Burada, ρ elektriksel özdirenç, R elektriksel direnç ve t örnek kalınlığıdır [17].

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

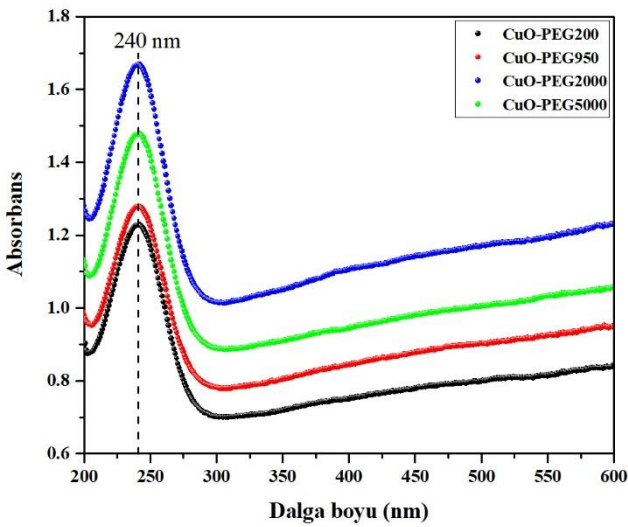
3.1. Bulgular

Sentezlenen CuO nanoparçacıklarının ve bu nanoyapıların modifiye MWCNT ile hazırlanan nanokompozitlerinin kristallik dereceleri (Xc) Tablo 1'de listelenmiştir. CuO nanoyapılarının farklı moleküler ağırlığa sahip PEG ve PEG'ün farklı bir türevi PEGMEMA kullanılarak sentezlenmesiyle kristallik derecelerinin bir miktar değiştiği görülmektedir. Çok düşük ve çok yüksek moleküler ağırlığına sahip PEG kullanımı ile kristallik dereceleri en yüksek değerlere ulaşmıştır. Farklı sürfaktanların kullanılması farklı boyutlarda CuO nanoyapılarının sentezlenmesiyle sonuçlanırken bu durumun kristallik derecelerini etkilediği Tablo 1'den açıkça görülebilmektedir. Ancak, bu durum sentezlenen nanokompozitlerin kristallik derecelerini etkilemezken, MWCNT'nin yapıya eklenmesiyle kristallik dereceleri CuO nanoyapılarına göre azalmıştır.

Tablo 1. Örneklerin XRD verilerinden hesaplanan kristallik dereceleri

| Örnekler | Xc (%) |
|------------------|--------|
| CuO-PEG200 | 44,6 |
| CuO-PEG950 | 36,7 |
| CuO-PEG2000 | 39,3 |
| CuO-PEG5000 | 44,2 |
| CNT-M-CuO-PEG200 | 19,9 |
| CNT-M-CuOPEG950 | 20,6 |
| CNT-M-CuOPEG2000 | 20,7 |
| CNT-M-CuOPEG5000 | 20,6 |

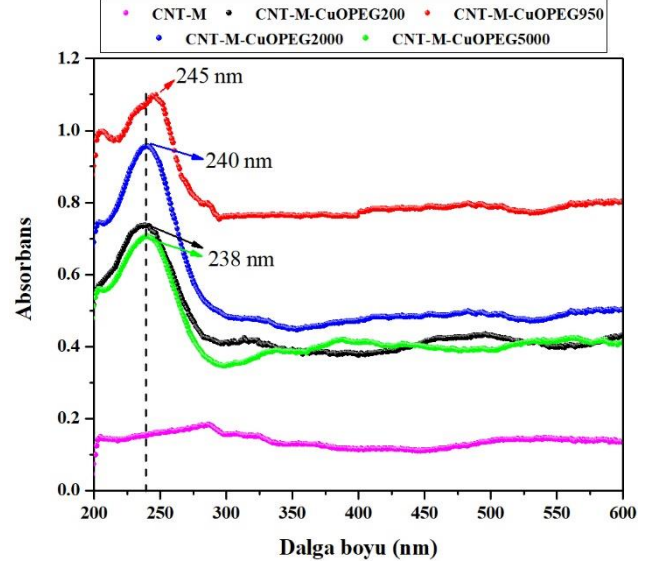
UV-Vis spektroskopisi, nanomalzemelerin tanımlanması için potansiyel bir ölçüdür [18]. Modifiye MWCNT yapısına katılan CuO nanoparçacıklarını daha fazla araştırmak için, hazırlanan örneklerin çözeltileri UV absorpsiyon spektrumu ile karakterize edilmiştir.



Şekil 1. CuO nanoparçacıklarının UV-vis absorpsiyon spektrumları

Fosfat tamponundaki farklı numunelerin UV absorpsiyon spektrumları Şekil 1 ve 2'de gösterilmektedir. CuO'lerin yapısından kaynaklanan yaklaşık 240 nm'de bariz bir absorpsiyon zirvesi ortaya çıkmıştır. CuO nanoparçacıklarının

sentezlenmesinde PEG ve PEGMEMA'nın kullanılmasının sadece absorpsiyon pikinin şiddetini değiştirdiği Şekil 1'den anlaşılmıştır. Şekil 2'de gösterilen CNT-M-CuO örneklerinin absorpsiyon pikleri incelendiğinde ise, MWCNT'nin sulu ortamdaki zayıf stabilitelerinden dolayı UV-görünür bölgede herhangi bir tepe göstermediği [19] ancak CuO nanoparçacıklarına göre absorpsiyon pikinde kayma gösteren kompozitlerin CNT-M'nin yapıya ilave edilmesinden etkilendiği düşünülmektedir. Bu sonuca göre CuO nanoparçacıklarının MWCNT'lerin yapısına katıldığı söylenebilir.

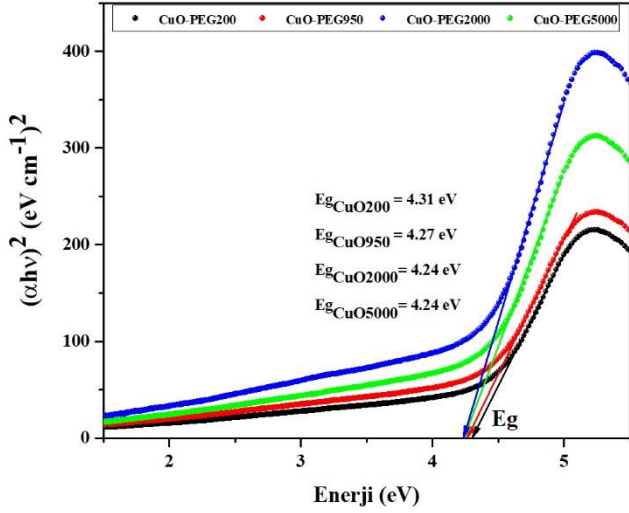


Şekil 2. CNT-M-CuO nanokompozitlerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları

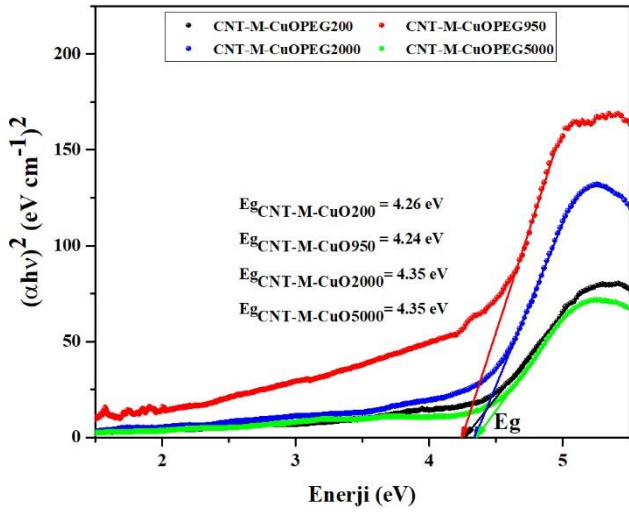
Sentezlenen CuO nanoparçacıklarının ve CNT-M-CuO nanokompozitlerinin optik enerji bant aralıkları, Kubelka-Munk denklemine (Eşitlik 3) göre $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı hv grafiğinin kullanılabilirliği Tauc grafiği (Şekil 3-4) ile tahmin edilmiştir.

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - Eg) \quad (3)$$

Burada, α absorpsiyon katsayısı, h Planck sabiti, v fotonun frekansı, Eg optik enerji bant aralığı ve B bir sabittir [20,21]. Örneklerin optik bant aralığı değerlerini belirlemek için deneysel eğrilere uyacak şekilde düz çizgiler çizilmiştir ve bu çizgiler (hv) eksenini kesecek şekilde uzatılmıştır [22]. Şekil 3'de gösterildiği gibi, farklı moleküler ağırlığa sahip PEG ve PEGMEMA kullanılarak sentezlenen CuO nanoparçacıklarının tahmini optik enerji bant aralığının 4,24 eV ile 4,31 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Yapıya MWCNT'nin ilavesi ile nanokompozitlerin tahmini optik enerji bant aralıklarının 4,24 eV ile 4,35 eV aralığında değiştiği (Şekil 4) ve CuO nanoparçacıklarının optik enerji bant aralıklarını etkilemediği belirlenmiştir. Bu çalışmada farklı moleküler ağırlığa sahip PEG ve PEGMEMA kullanılarak sentezlenen CuO nanoparçacıklarının ve CNT-M-CuO nanokompozitlerinin optik özellikleri literatürle kıyaslandığında oldukça yüksek bant aralıklarına sahip oldukları görülmektedir [20,23-29]. Bu durum, nanomalzemelerin sahip olduğu boyuta bağlı optik özelliklerle sonuçlanan metal oksit yarı iletken malzemelerin nano boyutlu morfolojisinden kaynaklanan kuantum boyutu sınırlama etkilerine atfedilir [20,24].

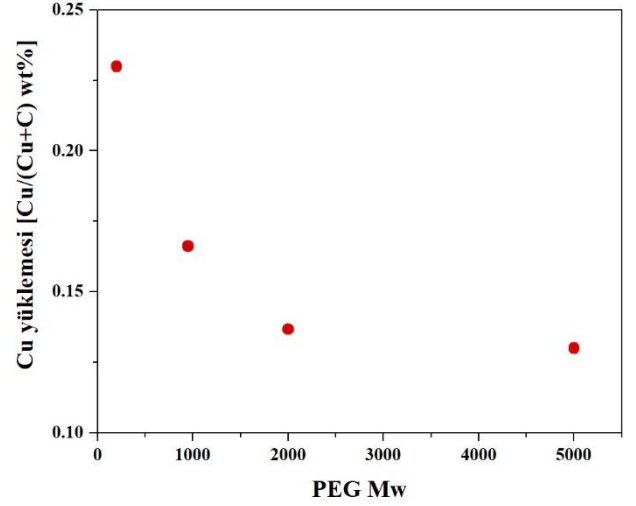


Şekil 3. CuO nanoparçacıklarının Kubelka–Munk (K–M) fonksiyonu ile Tauc eğrileri ve tahmini bant aralıkları



Şekil 4. CNT-M-CuO nanokompozitlerinin Kubelka–Munk (K–M) fonksiyonu ile Tauc eğrileri ve tahmini bant aralıkları

Şekil 5'de önceki çalışmamızda verilen EDS sonuçlarından [12] elde edilen verilerle modifiye MWCNT yapısına katılan CuO miktarı, Cu yüklemesi hesaplanarak analiz edilmiştir [30]. modifiye MWCNT'nin yapısına katılan Cu miktarı farklı tür ve moleküler ağırlığa sahip PEG kullanılarak farklı boyutlarda elde edilen CuO nanoyapılarına göre değişmiş ve kullanılan sürfektanın moleküler ağırlığı arttıkça modifiye MWCNT'nin yapısına katılan Cu miktarının azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar önceki çalışmamızda verilen SEM ve R-TEM sonuçları [12] ile karşılaştırıldığında en büyük parçacık boyutlarına sahip CuOPEG-200 nanoyapısı büyük boyutlarından dolayı modifiye MWCNT yüzeyinde çok fazla yığılmalara ve yer kaplamalara sebep olmuştur. Bu nedenle modifiye MWCNT kanallarına içerisine enkapsüle olamamış ve üzerine yerleşmiştir. Daha küçük parçacık boyutlarına rağmen modifiye MWCNT kanallarına az sayıda ve homojen olmayan şekilde enkapsüle olan CuO-PEG2000 ve CuO-PEG-5000 nanoyapılarının modifiye MWCNT yapısına daha az oranda katıldığı görülmektedir. Ancak PEGMEMA ile hazırlanan, önceki çalışmamızda verilen R-TEM sonuçlarına [12] göre en küçük ortalama parçacık boyutuna sahip CuO-PEG950 nanoyapısının uniform bir şekilde modifiye MWCNT kanallarına enkapsüle olması sebebiyle modifiye MWCNT yapısındaki Cu miktarı yüksek çıkmıştır.



Şekil 5. EDS kullanılarak ölçülen modifiye MWCNT numunelerinde PEG'ün molekül ağırlığına göre bakır yüklemesi

Malzemelerin elektriksel iletkenliği, sentez parametreleri, kimyasal bileşimi, saflığı ve film kalınlığı, kristalit boyutu ve malzemelerin morfolojisi gibi yapısal faktörlerin değiştirilmesiyle etkilenebilir [16]. Dolayısıyla, nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik gibi fiziksel özellikleri, CNT'lerin kompozitlerdeki dağılım durumuna güçlü bir şekilde bağlıdır. CNT'lerin yönlendirilmesi, CNT oryantasyonu yönünde nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini iyileştirebilir [6]. Ayrıca, CNT'lerin elektronik iletim kabiliyetinin CuO'dan daha üstün olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla CNT'ler yüksek iletken kanal olarak ve CuO düşük iletken kanal olarak davranır. Bu nedenle, CNT-CuO nanokompozitlerinin direnci büyük ölçüde CuO nanoyapılarının direncine de ayrıca bağlıdır [31].

Tablo 2. Örneklerin elektriksel iletkenlik değerleri

| Örnekler | İletkenlik (S/cm) |
|------------------|-----------------------|
| Ticari MWCNT | 89,25 |
| Modifiye MWCNT | 100 |
| CuO-PEG200 | $3,75 \times 10^{-5}$ |
| CuO-PEG950 | $7,93 \times 10^{-5}$ |
| CuO-PEG2000 | $5,43 \times 10^{-5}$ |
| CuO-PEG5000 | $4,2 \times 10^{-5}$ |
| CNT-M-CuO-PEG200 | 55,75 |
| CNT-M-CuOPEG950 | 86,25 |
| CNT-M-CuOPEG2000 | 75,75 |
| CNT-M-CuOPEG5000 | 71,5 |

Ticari MWCNT, termal stres ile modifiye edilen MWCNT, sentezlenen CuO nanoparçacıkları ve bu nanoyapıların modifiye MWCNT ile hazırlanan nanokompozitlerinin oda sıcaklığında ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 2'de listelenmiştir. CuO nanoyapılarının farklı moleküler ağırlığa sahip PEG ve PEG'ün farklı bir türevi PEGMEMA kullanılarak sentezlenmesiyle elektriksel iletkenlik değerlerinin değiştiği görülmektedir. Farklı sürfektanların kullanılması farklı boyutlarda CuO nanoyapılarının sentezlenmesiyle sonuçlanırken bu durumun elektriksel iletkenliği etkilediği Tablo 2'den açıkça görülebilmektedir. Bu durum sentezlenen nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğine de yansımıştır. Ticari MWCNT'nin termal olarak modifiye edilmesi, literatürde benzer sonuçlara

rastlanıldığı gibi [32] MWCNT'nin elektriksel iletkenliğinin 100 S/cm değerine artmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, modifiye MWCNT kanallarının içerisine en iyi şekilde enkapsüle olduğu bildirilen CNT-CuOPEG950 nanokompoziti ile 86,25 S/cm değerinde en yüksek elektriksel iletkenliğe ulaşılmıştır.

3.2. Tartışma

Sentezlenen CuO nanoparçacıklarının modifiye MWCNT'lerin yapısına katıldığı XRD, EDS ve UV-Vis spektroskopisi analizi ile belirlenmiştir. UV-Vis spektroskopisi analiz sonuçları Ran ve arkadaşları tarafından Fe₃O₄ nanoparçacıklarının MWCNT yapısına katıldığını gösteren benzer sonuçlar sergilemektedir [33]. Hussain ve arkadaşları, sentezledikleri CuO ve MWCNT ile kompozitinin tahmini optik band enerji aralıklarının sırasıyla 3,5 ve 3,7 eV olarak belirlediklerini bildirmişlerdir [23]. Bu çalışmada sentezlenen örneklerin ölçülen tahmini bant aralığı enerjisi ise 4,24-4,35 eV aralığında değişmektedir. Farklı moleküler ağırlığa sahip PEG ve PEG'ün farklı bir türevi PEGMEMA kullanılmasının, literatüre göre daha yüksek değerlerde enerji band aralıklarına sahip CuO nanoparçacıklarının ve MWCNT/CuO nanokompozitlerinin sentezlenmesini sağladığı görülmüştür.

Candemir ve Boran'nın yaptığı çalışmada molekül ağırlığı 4000 ve 8000 g/mol olan PEG'lerin sentez ortamına ilave edilmesinin CuO nanoyapılarının morfolojisi ve elektriksel iletkenliği üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek $1,4090 \times 10^{-7}$ S/cm elektriksel iletkenliğe 8000 g/mol molekül ağırlıklı PEG'ün kullanılmasıyla ulaşıldığı bildirilmiştir [16]. Manjunath ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada polivinil alkol ile nanokompozitlerinin hazırlanması amacıyla sentezlenen toz formundaki CuO nanoparçacıklarının elektriksel iletkenlikleri $5,5 \times 10^{-6}$ S/cm olarak bulunduğu rapor edilmiştir [34]. Bu çalışmada ise en yüksek $7,93 \times 10^{-5}$ S/cm elektriksel iletkenliğe PEG'ün farklı bir türevi olan PEGMEMA kullanılarak sentezlenen CuO nanoyapısı ile ulaşılarak literatüre göre toz formundaki CuO nanoparçacıklarının elektriksel iletkenliği geliştirilmiştir. Ayrıca, elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları, PEG'in moleküler ağırlığının ve türevinin değişmesinin CuO nanoyapılarının ve modifiye MWCNT ile nanokompozitlerinin iletkenliğini arttırdığını göstermiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarının, sayısız kullanım için MWCNT bazlı yarı iletken metal oksit nanokompozitlerin tasarımına katkıda bulunabileceğine inanılmaktadır.

4. Sonuç

Optik özellikleri araştırmak için UV-vis spektroskopisi kullanıldı ve UV-vis verileriyle ölçülen tahmini bant aralığı enerjisi 4,24-4,35 eV'dir. XRD verilerinden elde edilen kristalinitesindeki azalma, absorpsiyon bandında gözlenen kayma ve bant aralığı enerjisinde gözlenen değişiklikler, CuO nanoparçacıklarının MWCNT'nin yapısına dahil olduğunu düşündürür. Ayrıca, nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik sonuçlarıyla EDS analiz sonuçları bir birleriyle tutarlıdır. R-TEM sonuçlarına göre daha homojen bir şekilde modifiye MWCNT kanallarına CuO nanoparçacıklarının enkapsüle edilmesi iyi dağılılabilirlikle sonuçlanmış ve buna bağlı olarak nanokompozitlerin kendi içerisinde elektriksel iletkenlik değeri artmıştır.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Türkiye [Proje no: MUH19002.18.002] tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] N. Salah, A. Alshahrie, M.S. Abdel-wahab, N.D. Alharbi, Z.H. Khan, Carbon nanotubes of oil fly ash integrated with ultrathin CuO nanosheets as effective lubricant additives, *Diam. Relat. Mater.* 78 (2017) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.08.010>.
- [2] J. Yi, D. Fang, L. Li, R. Bao, P. Liu, A facile synthesis of CNTs/Cu₂O-CuO heterostructure composites by spray pyrolysis and its visible light responding photocatalytic properties, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 2027–2034. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.05.009>.
- [3] A. Chinnappan, D. Ji, C. Baskar, X. Qin, S. Ramakrishna, 3-Dimensional MWCNT/CuO nanostructures use as an electrochemical catalyst for oxygen evolution reaction, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 2311–2317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.390>.
- [4] D. Saravanakkumar, H.A. Oualid, Y. Brahmi, A. Ayeshamariam, M. Karunanaithy, A.M. Saleem, K. Kaviyarasu, S. Sivaranjani, M. Jayachandran, Synthesis and characterization of CuO/ZnO/CNTs thin films on copper substrate and its photocatalytic applications, *OpenNano.* 4 (2019) 100025. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2018.11.001>.
- [5] M.Q. Tran, C. Tridech, A. Alfrey, A. Bismarck, M.S.P. Shaffer, Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 2341–2350. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.07.012>.
- [6] H. Tanabi, M. Erdal, Effect of CNTs dispersion on electrical, mechanical and strain sensing properties of CNT/epoxy nanocomposites, *Results Phys.* 12 (2019) 486–503. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.081>.
- [7] S. Maity, S. Das, D. Sen, K.K. Chattopadhyay, Tailored CuO nanostructures decorated amorphous carbon nanotubes hybrid for efficient field emitter with theoretical validation, *Carbon N. Y.* 127 (2018) 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.018>.
- [8] Y. Zhao, M. Ikram, J. Zhang, K. Kan, H. Wu, W. Song, L. Li, K. Shi, Outstanding gas sensing performance of CuO-CNTs nanocomposite based on asymmetrical schottky junctions, *Appl. Surf. Sci.* 428 (2018) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.173>.
- [9] P. Cui, A.J. Wang, Synthesis of CNTs/CuO and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2016) 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.09.010>.
- [10] M. Kierkiewicz, E. Pach, A. Santidrián, S. Sandoval, G. Gonçalves, E. Tobias-Rossell, M. Kalbáč, B. Ballesteros, G. Tobias, Comparative study of shortening and cutting strategies of single-walled and multi-walled carbon nanotubes assessed by scanning electron microscopy, *Carbon N. Y.* 139 (2018) 922–932. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.021>.
- [11] C. Wang, S. Guo, X. Pan, W. Chen, X. Bao, Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5782–5786. <https://doi.org/10.1039/b811560e>.
- [12] F. Boran, Encapsulation of CuO nanoparticles inside the channels of the multi-walled carbon nanotubes functionalized

- with thermal stress, *Diam. Relat. Mater.* 114 (2021) 108306. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108306>.
- [13] S. Morariu, M. Bercea, M. Teodorescu, M. Avadanei, Tailoring the properties of poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) hydrogels for biomedical applications, *Eur. Polym. J.* 84 (2016) 313–325. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.033>.
- [14] F. Boran, S. Çetinkaya, M. Karakışla, M. Saçak, Synthesis and characterization of poly(o-toluidine)/kaolinite conductive composites for humidity and temperature sensing, *Pamukkale Univ. J. Eng. Sci.* 24 (2018) 1278–1283. <https://doi.org/10.5505/pajes.2017.94557>.
- [15] F. Boran, S. Çetinkaya, D. Anaklı, M. Karakışla, M. Saçak, Geliştirilmiş elektrik iletkenliğine sahip POT/Na-Feldispat iletken kompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Derg.* 8 (2017) 901–910. <https://dergipark.org.tr/download/article-file/445867>.
- [16] D. Candemir, F. Boran, Size controllable synthesis and characterization of cuo nanostructure, in: *Mater. Sci. Forum*, 2018: pp. 98–103. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.915.98>.
- [17] Y.S. Jun, J.G. Um, G. Jiang, A. Yu, A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites, *Express Polym. Lett.* 12 (2018) 885–897. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.76>.
- [18] H. Veisi, B. Karmakar, T. Tamoradi, S. Hemmati, M. Hekmati, M. Hamelian, Biosynthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of herbal tea (*Stachys Lavandulifolia*) flowers and evaluation of its catalytic activity, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81320-6>.
- [19] S. Barua, P. Chattopadhyay, M.M. Phukan, B.K. Konwar, N. Karak, Hyperbranched epoxy/MWCNT-CuO-nystatin nanocomposite as a high performance, biocompatible, antimicrobial material, *Mater. Res. Express.* 1 (2015). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/045402>.
- [20] M. Nazim, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, J.H. Kim, Exploring Rapid Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants with Porous CuO Nanosheets: Synthesis, Dye Removal, and Kinetic Studies at Room Temperature, *ACS Omega.* 6 (2021) 2601–2612. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04747>.
- [21] J. Zhao, S. Ge, D. Pan, Q. Shao, J. Lin, Z. Wang, Z. Hu, T. Wu, Z. Guo, Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic property of zirconium dioxide doped titanium dioxide spinous hollow microspheres with sunflower pollen as bio-templates, *J. Colloid Interface Sci.* 529 (2018) 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.091>.
- [22] A.S. Keiteb, E. Saion, A. Zakaria, N. Soltani, Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment Synthesis, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2016/1913609>.
- [23] M.M. Hussain, A.M. Asiri, M.M. Rahman, A non-enzymatic electrochemical approach for L-Lactic acid sensor development based on CuO.MWCNT nanocomposites modified with a nafion matrix, *New J. Chem.* 44 (2020) 9775–9787. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01715A>.
- [24] M. Arfan, D.N. Siddiqui, T. Shahid, Z. Iqbal, Y. Majeed, I. Akram, Noreen, R. Bagheri, Z. Song, A. Zeb, Tailoring of nanostructures: Al doped CuO synthesized by composite-hydroxide-mediated approach, *Results Phys.* 13 (2019) 102187. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102187>.
- [25] A. Kumar, D. Kumar, G. Pandey, Characterisation of Hydrothermally Synthesised CuO Nanoparticles at Different pH, *J. Technol. Adv. Sci. Res. J.* 2 (2016) 166–169. <https://doi.org/10.14260/jtasr/2016/29>.
- [26] I.Y. Erdoğan, Ö. Güllü, Optical and structural properties of CuO nanofilm: Its diode application, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 378–383. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.109>.
- [27] Ş. Baturay, Structural and Optical Properties of Sb Doped CuO Films, *Acad. Platf. J. Eng. Sci.* 8 (2020) 84–89. <https://doi.org/10.21541/apjes.605822>.
- [28] X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, H. Zheng, Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate, *Solid. State. Electron.* 52 (2008) 245–248. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2007.08.009>.
- [29] W. Jia, E. Reitz, H. Sun, B. Li, H. Zhang, Y. Lei, From Cu₂(OH)₃Cl to nanostructured sisal-like Cu (OH)₂ and CuO: Synthesis and characterization, *J. Appl. Phys.* 105 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3097286>.
- [30] J.A. Rudd, E. Kazimierska, A.R. Barron, E. Andreoli, C.E. Gowenlock, A.M. Al-Enizi, V. Gomez, Solvent-free microwave-assisted synthesis of tenorite nanoparticle-decorated multi-walled carbon nanotubes, *J. Mater. Sci. Technol.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.01.002>.
- [31] Y. Zhao, M. Ikram, J. Zhang, K. Kan, H. Wu, W. Song, L. Li, K. Shi, Outstanding gas sensing performance of CuO-CNTs nanocomposite based on asymmetrical schottky junctions, *Appl. Surf. Sci.* 428 (2018) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.173>.
- [32] C.H. Lau, R. Cervini, S.R. Clarke, M.G. Markovic, J.G. Matison, S.C. Hawkins, C.P. Huynh, G.P. Simon, The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 77–88. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9376-1>.
- [33] G. Ran, X. Chen, Y. Xia, Electrochemical detection of serotonin based on a poly(bromocresol green) film and Fe₃O₄ nanoparticles in a chitosan matrix, *RSC Adv.* 7 (2017) 1847–1851. <https://doi.org/10.1039/c6ra25639b>.
- [34] A. Manjunath, M. Irfan, K.P. Anushree, K.M. Vinutha, N. Yamunarani, Synthesis and Characterization of CuO Nanoparticles and CuO Doped PVA Nanocomposites, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 06 (2016) 263–273. <https://doi.org/10.4236/ampc.2016.610026>.