CuO Katkılı Nanolif Yapıların Üretimi ve Karakterizasyonu

Özlem ERDEM YILMAZ[1]

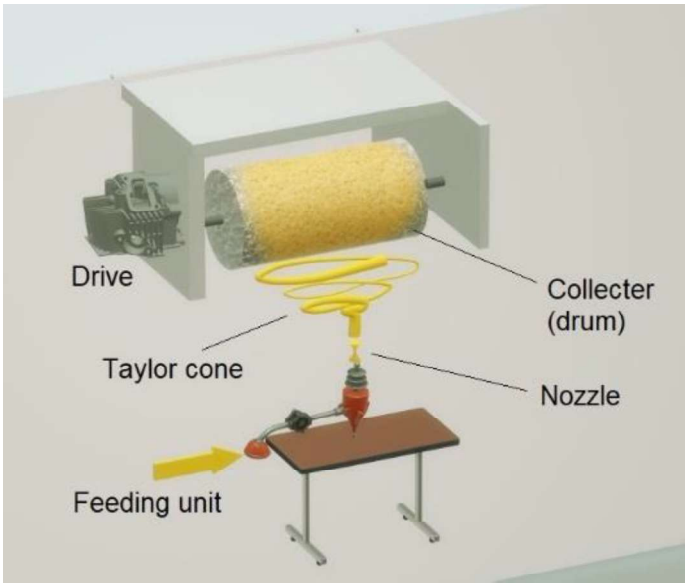
Giriş

Geçiş metal oksitleri nano boyutta geniş yüzey alanına sahip olabilmeleri, iyi bir kimyasal kararlılık gösterebilmeleri ve elektron hareketliliğini maksimum seviyelere çıkarabilmeleri dolayısıyla dikkate değer sonuçlar gösterebilmektedirler (Sethuraman vd., 2018). Geçiş metali oksitleri arasında bakır oksitler, 1.2 eV ila 1.7 eV arasında dar bir bant aralığına sahip, yaygın olarak bir yük taşıyıcı kaynağı olarak kullanılan p tipi bir yarı iletkendir (Kaur vd., 2006). Bakır(I) oksit (Cu_2O) ve bakır(II) oksit (CuO) olarak iki biçimde bulunur. Bu iki oksit, farklı fiziksel özelliklere ve elektriksel özelliklere sahiptir. Ayrıca renkler ve kristal yapılarda farklılık gösterirler (Manjunath vd., 2016). Düşük maliyetli üretim yöntemleri ve iyi elektrokimyasal özellikleri sebebiyle, CuO'yu elektrik, optik, algılama vb alanlarda en iyi malzemelerden biri yapar (Anderson vd., 1972; Mott, 1968). Özellikle nano boyutlu bakır oksit (CuO) mükemmel katalitik özelliklere, ucuza, düşük sıcaklığa ve nanoyapılarının kolay ayarlanmasına sahip olmaları nedeniyle dikkat çekici bir malzeme olarak görülmektedir. Yüksek yüzey ve hacim oranları dolayısıyla CuO nanoyapılarının lityum iyon elektrot malzemelerinde (Gao vd., 2004; M. Xu vd., 2011), manyetik depolama malzemelerinde (Wang vd., 2007), gaz algılama sensörlerinde (Choi vd., 2011; Li vd., 2009), fotokataliz reaksiyonlarında (Vaseem vd., 2008), güneş pillerinde (Sahay vd., 2012; Y. Xu vd., 2005) mükemmel özelliklere ve umut verici uygulamalara sahiptir (Al-Amri vd., 2014; Jan vd., 2014).

CuO nano malzemelerinin sentezi için hidrotermal (Dar vd., 2008), elektrokimyasal biriktirme (Chen vd., 2010), sol-jel teknolojisi (Ray, 2001), termal oksidasyon (Duc vd., 2014) ve kimyasal buhar biriktirme (Maruyama, 1998) gibi çeşitli yöntemler önerilmiş ve araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında elektro-eğirme, çeşitli kompozisyonları bir araya getirerek önemli uzunlukta nanolifleri sentezlemek için basit, ekonomik, verimli, tekrarlanabilir ve çok yönlü bir tekniktir (Ramazan Erdem & Erdem, 2017).

Elektro eğirme ile malzemenin yüzey alanının ve gözenekliliğin arttırılması dolayısıyla da malzemenin aktivitenin arttırılması ve daha işlevsel hale gelmesi mümkündür. Bu yöntem, şırınga ile iğne ucundaki polimer damlacığına yüksek voltajın uygulandığı bir işlemdir. Bunun için içeriği çeşitlendirilebilen uygun bir polimer çözeltisi hazırlanarak besleyici üniteye bağlanmış bir elektrot (nozzle) yardımıyla elektriksel alan oluşturularak çözeltinin bu alana beslemesi yapılır. Elektriksel alanın etkisiyle damlacık üzerinde oluşan yük onu uzatır, damlacık yüzey gerilimini yener aşmaz bir Taylor konisi oluşturur ve karşı elektroda (toplayıcı) doğru uzamaya başlar. Bu uzama esnasında çözücü buharlaşır ve çapları nanometre düzeyine inen ince, yüklü lif çıkıntıları toplayıcı üzerine birikir (Çiftci vd., 2015) (Şekil 1). Biriken fiberlerin çapları ve morfolojileri; çözeltinin viskozitesine, iletkenliğine, molekül ağırlığına, yüzey gerilimine, polimer konsantrasyonuna ve kullanılan çözücüye, işlem parametrelerine (uygulanan elektrik alan, mesafe, besleme hızı) ve ortam koşullarına (nem ve sıcaklık) bağlı olarak değişkenlik gösterir (R. Erdem vd., 2015; Xue vd., 2019). Böylece birçok alanda kullanılabilen, gelecek vaad eden nanoliflerden oluşan yüzeyler elektro eğirme tekniği ile tasarlanabilmektedir.

[1] Özlem ERDEM YILMAZ, Dr., Çukurova Üniversitesi, Tekstil Teknolojisi



Şekil 1. Elektro eğirme düzeneği

Yöntem

CuO nanopartiküllerin hazırlanması

Bakır (II) asetat [$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$)]'ın sodyum hidroksit (NaOH) ile sulu ortamda indirgenerek çökeltilmesiyle CuO nanopartikülleri, elde edilir. Bu amaçla, 0.2 M ve 300 ml bakır (II) asetat çözeltisi hazırlandı üzerine 1 ml kadar soğuk asetik asit (CH_3COOH) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Üzerine 15 ml ve 3 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Çözelti siyah renge dönerken süspansiyon oluştu. Reaksiyona 3 saat kaynama sıcaklığında devam edildi. Ardından oda sıcaklığına soğutuldu ve santrifüj edilerek CuO çökeltisi elde edildi. Çökelti süzülüp, birkaç kez saf su ve etanol ile yıkandı. Yıkamadan sonra 80°C'de 12 saat kurutuldu (Manjunath vd., 2016).

Elektro eğirme ile CuO/PVA nanoliflerinin üretimi

Elektro eğirme yönteminde polimer olarak polivinil alkol (PVA, M_w: 125000) kullanıldı. PVA su içinde çözülerek ağırlıkça %10 olacak şekilde bir PVA çözeltisi hazırlandı, ultrasonik karıştırıcıda 6 saat karıştırıldı. Bu çözeltiye ağırlıkça %5 CuO ilave edildi ve 18 saat karıştırıldı. Hazırlanan karışım 5 mL'lik şırıngaya çekilerek elektro eğirme düzeneğine beslendi. Elektro eğirme esnasında uygulanan işlem parametreleri; voltaj: 2,1 kV/cm, çözeltinin besleme hızı: 0,2 mL/saat, alüminyum (Al) folyo sarılı toplayıcı (kollektör) ile iğne ucu arasındaki mesafe: 12 cm'dir. İşlem tamamlandıktan sonra toplayıcı sistemden alındı ve elde edilen fiber ağ Al folyodan toplandı.

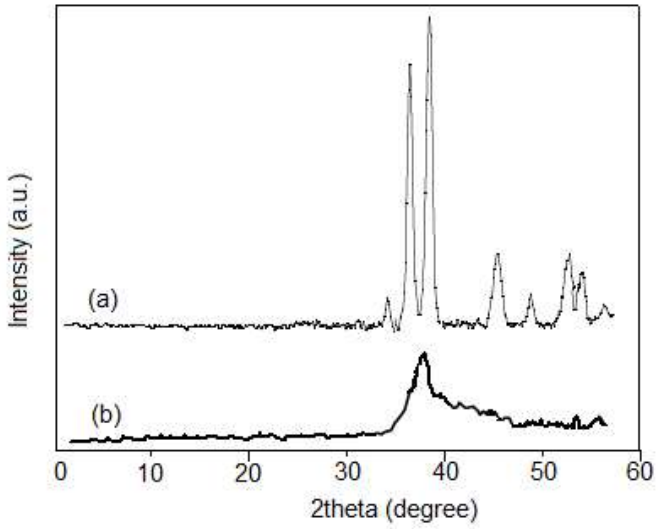
Karakterizasyon

Elde edilen CuO/PVA nanoliflerinin yapısını ve morfolojilerini incelemek için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) yöntemlerine başvurulmuştur. Yapının saflığını ve kristalliğini araştırmak için XRD, nanoliflerinin oluşumunu ve boyutunu gözlemlemek için SEM, kimyasal yapı analizinde FT-IR analizi yapıldı.

Değerlendirme ve Sonuç

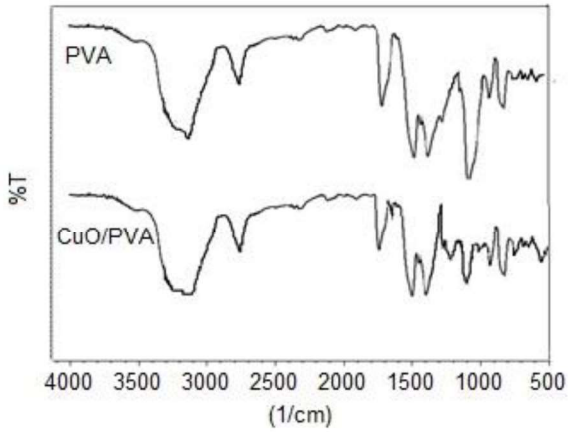
Yapısal/Morfolojik Karakterizasyon

CuO ve CuO/PVA nanofiberlerinin kristalin yapısını incelemek amacıyla X-ray dağılım pikleri incelendi (Şekil 2). CuO için özellikle 2θ=35.8°de görülen öncü kristalin piki, tek fazlı monoklinik kristal örgü yapısında olduğunu göstermektedir. PVA-CuO nanolif yapısına ait XRD spektrumunda ise CuO'nun diğer pik tepe noktalarında genişlemeler ve kaymalar gözlenmiştir. Bu durum da CuO'nun polimer zincirine dâhil olurken amorf bir yapıya dönüştüğünü ve kristalizasyon derecesinin düştüğünü ancak CuO'nun PVA polimer yapısına dağıldığını göstermektedir. Bu amorf yapı, elektro eğirme sırasında polimer çözeltisinin çok hızlı buharlaşması ve liflerin çok hızlı oluşumuyla açıklanır (Chai & Wu, 2013).



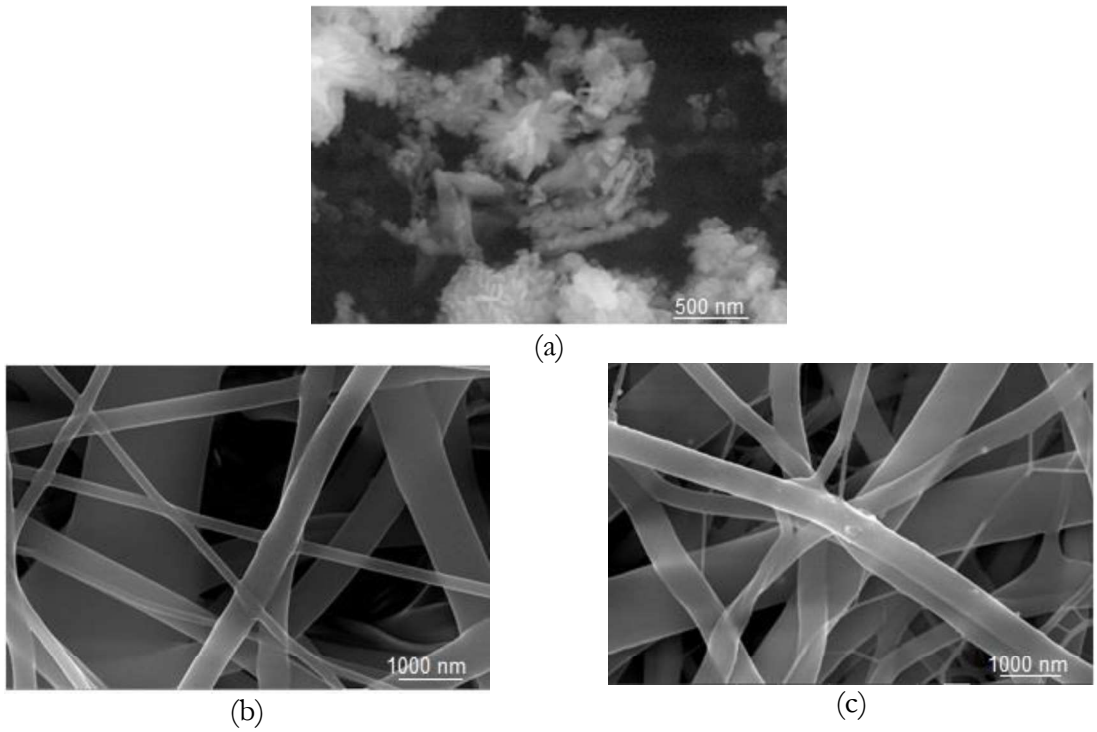
Şekil 2. XRD spektrum: (a) CuO partikülü, (b) CuO/PVA nanolifi

PVA ve PVA-CuO nanoliflerin absorpsiyon ve titreşim bantlarına bağlı olarak yapısal analizleri için FTIR spektrumları 600-4000 cm^{-1} frekans bölgesinde kaydedildi (Şekil 3). PVA nanoliflerine ait 3500-3000 cm^{-1} deki geniş absorpsiyon bant aralığı alkol yapısındaki –OH iyonlarını işaret eder. 1670 C=O, 1440 cm^{-1} deki pik CH_2'lerin varlığını gösterir. Yapıya CuO'nun katılmasıyla yine PVA'ya ait 1750 ve 1650 cm^{-1} deki karakteristik bantlarında hafif kaymalar gözlemlenmiştir. Ayrıca FTIR spektrumunda Cu-O'ya ait 511 ve 670 cm^{-1} deki karakteristik piklerin varlığı, CuO'nun PVA polimer yapısına katıldığını gösterir.



Şekil 3. PVA ve PVA-CuO nanoliflerinin FTIR spektrumu

CuO nanopartiküllerinin ve elektro eğirme yöntemi kullanılarak kütlece %10'luk PVA ve %5 CuO katkılı PVA çözeltisinden elde edilen nanolifleri yüzeylerinin morfolojik analizi için 50000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. SEM görüntülerine göre, CuO'nun ortama 80 nanometre aralığındaki boyuta sahip parçacıklardan oluştuğu, partikül ayrımının bazı noktalarda kısmen ayrılmadığı gözlenmiştir. PVA liflerine eklenen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntülerine bakıldığında da nanoliflerin morfolojik yapısının düzgün olduğu, boncuk oluşumu gerçekleşmeden kesiksiz liflerin elde edildiği görülmüştür. Lif çaplarının ortalama 650 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca nanopartiküllerin lifler arasına heterojen olarak dağıldığı, düzgün bir şekilde ayrıldığı ve aglomerasyondan çok fazla etkilenmediği görülmektedir.



Şekil 4. SEM görüntüleri: (a) CuO nanopartikülü, (b) PVA, (c) CuO/PVA nanolifleri

Sonuç olarak, birçok alanda ilgi gören CuO metaloksitinin etkinliğini ve aktivitesini arttırmak üzere PVA polimeri ile uygun çözeltisi hazırlanarak elektro eğirme yöntemiyle nanofilm yüzey başarı ile elde edilmiştir. Konvansiyonel yöntemlerle hazırlanan CuO yapısında partikül aglomerasyonu çok daha fazla ve parçacık ayrımı pek iyi değilken polimer çözelti ile hazırlanan nanofilm yapısında CuO'nun dağılım gösterdiği, aglomerasyondan uzak olduğu gözlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında CuO'nun tek fazlı monoklinik örgü yapısında olduğunu ancak PVA polimeri ile nanolif yapısında kristalinitesinde düşüş olduğu, amorf bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Ancak ayrıntılı incelenen analizler sonucunda CuO nanopartikülünün elektro eğirme yöntemiyle nan boyutta fiber ağ yapısına katıldığı, yüzey alanı geniş, etkinliği arttırılmış nanofilmlerin eldesi başarıyla sağlanmıştır. Üretilen CuO/PVA kompozit nanoliflerin bu özellikleri sayesinde birçok alanda özellikle de süperiletkenler ve/veya sensör uygulamalarında etkin rol oynamaları beklenmektedir.

Kaynaklar

Al-Amri, S., Ansari, M., Rafique, S., Aldhahri, M., Rahimuddin, S., Azam, A., & Memic, A. (2014). Ni Doped CuO Nanoparticles: Structural and Optical Characterizations. *Current Nanoscience*, *11*(2). https://doi.org/10.2174/1573413710666141024212856

Anderson, P. W., Halperin, B. I., & Varma, C. M. (1972). Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *Philosophical Magazine*, *25*(1). https://doi.org/10.1080/14786437208229210

Chai, J. H., & Wu, Q. S. (2013). Electrospinning preparation and electrical and biological properties of ferrocene/poly(vinylpyrrolidone) composite nanofibers. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *4*(1). https://doi.org/10.3762/bjnano.4.19

Chen, L., Shet, S., Tang, H., Wang, H., Deutsch, T., Yan, Y., Turner, J., & Al-Jassim, M. (2010). Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(33). https://doi.org/10.1039/c0jm01228a

Choi, S. W., Park, J. Y., & Kim, S. S. (2011). Growth behavior and sensing properties of nanograins in CuO nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, *172*(1). https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.100

Çiftci, Ş., Özek, S., Aksoy, S. A., Aksoy, K., & Göde, F. (2015). Nanokil Katkılı PVA/Kitosan Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu Synthesis and Characterization of PVA/Chitosan Nanofiber Added Nanoclay. *SDU Journal of Science (E-Journal)*, *10*(1).

Dar, M. A., Kim, Y. S., Kim, W. B., Sohn, J. M., & Shin, H. S. (2008). Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. *Applied Surface Science*, *254*(22). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.004

Duc, L. D., Le, D. T. T., Duy, N. Van, Hoa, N. D., & Hieu, N. Van. (2014). Single crystal cupric oxide nanowires: Length- and density-controlled growth and gas-sensing characteristics. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *58*. https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.11.013

Erdem, R., Usta, I., Akalin, M., Atak, O., Yuksek, M., & Pars, A. (2015). The impact of solvent type and mixing ratios of solvents on the properties of polyurethane based electrospun nanofibers. *Applied Surface Science*, *334*. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.123

Erdem, Ramazan, & Erdem, Ö. (2017). Elektrik Alan ile Lif Çekimi Yöntemi ile Elde Edilen Ligand Katkılı Poliüretan Nanoliflerin Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, *24*(105). https://doi.org/10.7216/1300759920172410503

Gao, X. P., Bao, J. L., Pan, G. L., Zhu, H. Y., Huang, P. X., Wu, F., & Song, D. Y. (2004). Preparation and electrochemical performance of polycrystalline and single crystalline CuO nanorods as anode materials for Li ion battery. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(18). https://doi.org/10.1021/jp037075k

Jan, T., Iqbal, J., Mansoor, Q., Ismail, M., Sajjad Haider Naqvi, M., Gul, A., Faizan-Ul-Hassan Naqvi, S., & Abbas, F. (2014). Synthesis, physical properties and antibacterial activity of Ce doped

CuO: A novel nanomaterial. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *47*(35). https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/35/355301

Kaur, M., Muthe, K. P., Despande, S. K., Choudhury, S., Singh, J. B., Verma, N., Gupta, S. K., & Yakhmi, J. V. (2006). Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper. *Journal of Crystal Growth*, *289*(2). https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.111

Li, J. Y., Xiong, S., Xi, B., Li, X. G., & Qian, Y. T. (2009). Synthesis of CuO perpendicularly cross-bedded microstructure via a precursor-based route. *Crystal Growth and Design*, *9*(9). https://doi.org/10.1021/cg900346p

Manjunath, A., Irfan, M., Anushree, K. P., Vinutha, K. M., & Yamunarani, N. (2016). Synthesis and Characterization of CuO Nanoparticles and CuO Doped PVA Nanocomposites. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, *06*(10). https://doi.org/10.4236/ampc.2016.610026

Maruyama, T. (1998). Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *56*(1). https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00128-7

Mott, N. F. (1968). Electronic Process in Non-crystalline Materials. In *Journal of Non-Crystalline Solids* (Vol. 1).

Ray, S. C. (2001). Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *68*(3–4). https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00364-0

Sahay, R., Sundaramurthy, J., Suresh Kumar, P., Thavasi, V., Mhaisalkar, S. G., & Ramakrishna, S. (2012). Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation. *Journal of Solid State Chemistry*, *186*. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.013

Sethuraman, R. G., Venkatachalam, T., & Kirupha, S. D. (2018). Fabrication and characterization of Zn doped CuO nanofiber using newly designed nanofiber generator for the photodegradation of methylene blue from textile effluent. *Materials Science- Poland*, *36*(3). https://doi.org/10.2478/msp-2018-0056

Vaseem, M., Umar, A., Hahn, Y. B., Kim, D. H., Lee, K. S., Jang, J. S., & Lee, J. S. (2008). Flower-shaped CuO nanostructures: Structural, photocatalytic and XANES studies. *Catalysis Communications*, *10*(1). https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.07.022

Wang, S. Q., Zhang, J. Y., & Chen, C. H. (2007). Dandelion-like hollow microspheres of CuO as anode material for lithium-ion batteries. *Scripta Materialia*, *57*(4). https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.04.034

Xu, M., Wang, F., Zhao, M., Yang, S., Sun, Z., & Song, X. (2011). Synthesis of copper oxide nanostructures via a composite-Hydroxide-mediated approach: Morphology control and the electrochemical performances as anode material for lithium ion batteries. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *44*(2). https://doi.org/10.1016/j.physe.2011.09.030

Xu, Y., Chen, D., & Jiao, X. (2005). Fabrication of CuO pricky microspheres with tunable size by a simple solution route. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*(28). https://doi.org/10.1021/jp051577b

Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 119, Issue 8). https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593