

Metal Oksit/Grafen Oksit Kompozit Yapıların Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Alper ASLAN Melih ZAFER Tuğberk YILMAZ

Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Işıl BİRLİK Proje Danışmanları: Dr. Öğr. Üyesi Oylum ÇOLPANKAN GÜNEŞ, Doç. Dr. Esra DOKUMACI ALKAN

PROJENİN AMACI, KONUSU ve KAPSAMI

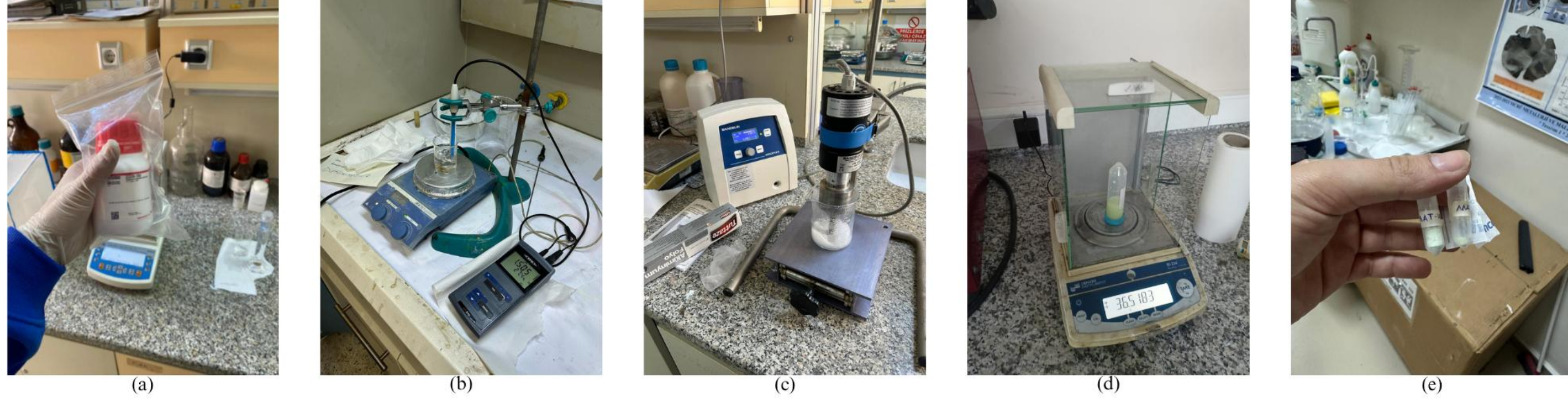
Küresel ölçekte artan sanayileşme ve şehirleşme, organik boyar maddeler gibi kalıcı kirleticilerin su kaynaklarını tehdit etmesine neden olmakta, bu durum da konvansiyonel arıtma yöntemlerinin yetersiz kalmasına yol açmaktadır. Bu sorunun çözümünde heterojen fotokataliz gibi ileri oksidasyon süreçleri ön plana çıkmakta ve ZnO, TiO₂ gibi yarı iletken metal oksitler yaygın olarak araştırılmaktadır; ancak bu malzemelerin yüksek bant aralıkları, görünür ışık altında sınırlı fotokatalitik verim sunmalarına neden olmaktadır. Düşük bant aralığı ve kimyasal kararlılığı sayesinde dikkat çeken tungsten oksit (WO₃), görünür ışık absorpsiyonu açısından avantaj sağlarken, hızlı fotoyük rekombinasyonu performansını kısıtlamaktadır. Bu dezavantajı gidermek amacıyla, yüksek yüzey alanı ve iletkenliğiyle yük taşıyıcı ayrılmasını destekleyen grafen oksit (GO) ile birleştirilmiş WO₃/GO nanokompozit yapılar geliştirilmiş; hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen bu yapının fotokatalitik performansı çeşitli karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Bu sayede, saf WO₃ ve GO'ya kıyasla daha üstün özelliklere sahip, filtreleme sistemlerinde kirleticileri uzaklaştırıcı ve parçalayıcı ajan olarak etkin bir şekilde kullanılabilen sürdürülebilir bir fotokatalitik sistemin oluşturulması hedeflenmiştir.

ÖZET

Grafen oksit (GO), tungsten oksit (WO₃) ve WO₃/GO nanokompozitlerinin sentez yöntemleri, yapısal ve optik özellikleri ile fotokatalitik performanslarının incelenmesini amaçlamaktadır. GO, modifiye Hummers yöntemiyle üretilmiş; saf WO₃ numuneleri farklı hidrotermal reaksiyon süreleri kullanılarak hazırlanmıştır. WO₃/GO kompozitlerinde ise değişken parametre olarak farklı ağırlıkça GO katkı oranları belirlenmiştir. Sentez parametrelerinin morfoloji, kristalleşme düzeni, bant aralığı ve ışık absorpsiyon özelliklerine etkileri XRD, FTIR, partikül boyut ölçüm testi, XPS ve UV-Vis ve metilen mavisi (MB) bozunma analizleriyle değerlendirilmiştir. Saf WO₃ örneklerinde 6 saatlik hidrotermal süreçte bant aralığı 2.83 eV, 12 saatlik süreçte ise 2.62 eV bulunmuştur. Bu fark, kristalleşmenin düzenlendiğini ve görünür bölgeye ışık absorpsiyonunun kaydığını göstermektedir. Metilen mavisi boyasının bozunmasıyla belirlenen fotokatalitik performans, saf WO₃ için %22.5 iken, WO₃/GO kompozitlerinde %82.5'e ulaşarak yaklaşık 4 kat artmıştır.

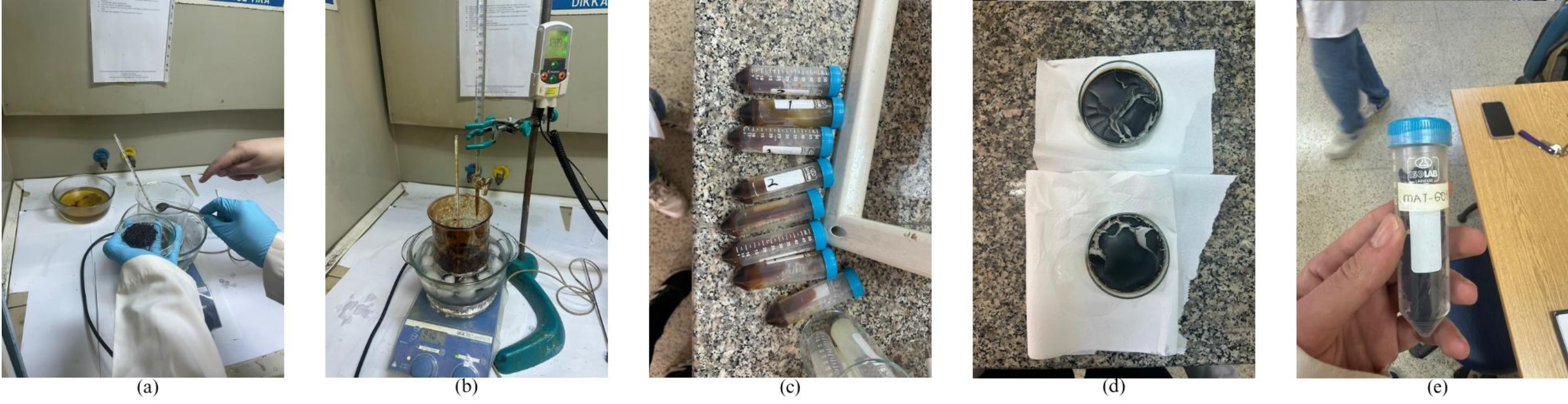
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın ilk aşamasında hidrotermal yöntem ile saf tungsten oksit (WO₃) ve modifiye hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) sentezi gerçekleştirilmiştir. Tungsten Oksit başlangıç malzemesi olarak sodyum tungstat, çözücü olarak saf su kullanılmış ve homojen karışım elde etmek için sitrik asit eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. pH 1,5'e ayarlanmak için HCl kullanılmış, hidrotermal sentez 180°C'de 6 ve 12 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra numuneler oda sıcaklığında soğutulmuş, saf su ve alkolle yıkanarak santrifüj işlemi uygulanmıştır. Son olarak, kurutulan numuneler havanda öğütülmüş ve karakterizasyon için hazırlanmıştır.



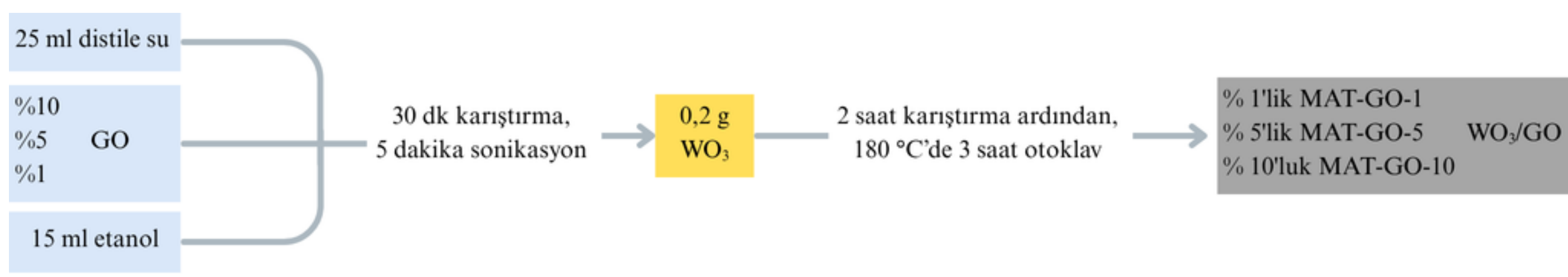
Şekil 1. a) Sodyum Tungstat, b) HCl ile pH ayarlanması, c) Sonikasyon işlemi, d) Santrifüj tüpü ve tartı e) W6/W12 numunesi

Grafen oksit (GO) üretiminde, 3:1 oranında hazırlanmış sülfürik asit (H₂SO₄) ve fosforik asit (H₃PO₄) karışımı kullanılmış; sıcaklık kontrolü amacıyla sistem başlangıçta buz banyosuna yerleştirilmiştir. 2 g grafit tozu yavaşça karışma eklenmiş ve homojen bir karışım elde edebilmek için 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından, oksitleyici ajan olan potasyum permanganat (KMnO₄) kontrollü şekilde karışıma ilave edilmiş ve karıştırılmaya bırakılmıştır. İkinci oksidasyonu başlatmak üzere çözelti tekrar buz banyosuna alınmış ve saf su damla damla eklenmiştir. Bu karışım, önceden ısıtılmış silikon yağı banyosuna aktarılmış ve 1 saat süreyle burada tutulmuştur. Reaksiyon sonunda, hidrojen peroksit (H₂O₂) ve saf su ilavesiyle reaksiyon sonlandırılmış, oluşan renk değişimi sonrası karışım bir gece dinlendirilmiştir. Elde edilen GO süspansiyonu HCl çözeltisi ve saf su ile santrifüjlenerek yıkanmış ve arıtılmıştır. Son olarak, numune petri kaplarında yağ banyosunda kurutulmuş ve etiketlenmiştir.



Şekil 2. a) Grafit tozu, b) Oksidasyon aşaması, c) Santrifüj tüpleri, d) Kurutması sonrası son ürün, e) Etiketlenmiş GO

Kompozit üretim sürecinin ilk adımında, farklı oranlarda grafen oksit, saf su ve etanol kullanılarak çözelti hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından, daha homojen bir yapı elde edilebilmesi amacıyla çözeltilere sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Sonikasyon sonrası her bir çözeltiye 0,2 g WO₃ (tungsten oksit) toz hâlinde ilave edilerek yeniden manyetik karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışımlar, teflon kaplı otoklav kaplar içerisinde, 180 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle hidrotermal sentez işlemine tabi tutulmuştur. Nihai ürünler, 45 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuş ve ardından havanda öğütülerek ince toz hâline getirilmiştir.



Şekil 3. WO₃/GO kompozit malzemelerinin üretim akış şeması

GERÇEKÇİ KISITLAR

Çevresel Etkiler ve Sürdürülebilirlik: Sentetik kimyasalların kullanımına dayalı üretim süreçleri, çevresel etkilerin artmasına ve atık yönetimiyle ilgili problemlerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Bu bağlamda, sürdürülebilir üretim hedefleri doğrultusunda, yeşil kimya prensiplerine uygun reaksiyon koşullarının benimsenmesi ve çevre dostu çözümlerin tercih edilmesi önem arz etmektedir.

Üretebilirlik ve Ekonomik: Malzeme üretiminde kullanılan hammaddelerin tedarik edilebilirliği ve ekonomik erişilebilirliği, üretim süreçlerinin teknik ve ekonomik açıdan sürdürülebilirliğini belirleyen temel etmenler arasında yer almaktadır.

Sağlık ve Güvenlik: Yüksek sıcaklık uygulamaları ve sentetik kimyasal maddelerin kullanımı, proses güvenliği ve çalışan sağlığı açısından çeşitli riskleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, üretim esnasında açığa çıkabilecek toksik ve zararlı gazların etkin bir şekilde izlenmesi, kontrol edilmesi ve uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi büyük önem taşımaktadır.

TEŞEKKÜR veya DESTEK VERENLER

Danışmanımız Doç. Dr. Işıl BİRLİK'e,, proje danışmanlarımız Dr. Öğr. Üyesi Oylum ÇOLPANKAN GÜNEŞ ve Doç. Dr. Esra DOKUMACI ALKAN'a, bölümdeki tüm hocalarımıza, Arş. Gör. Kürsat KANBUR'a, EMUM çalışanlarına ve 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında projemizi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

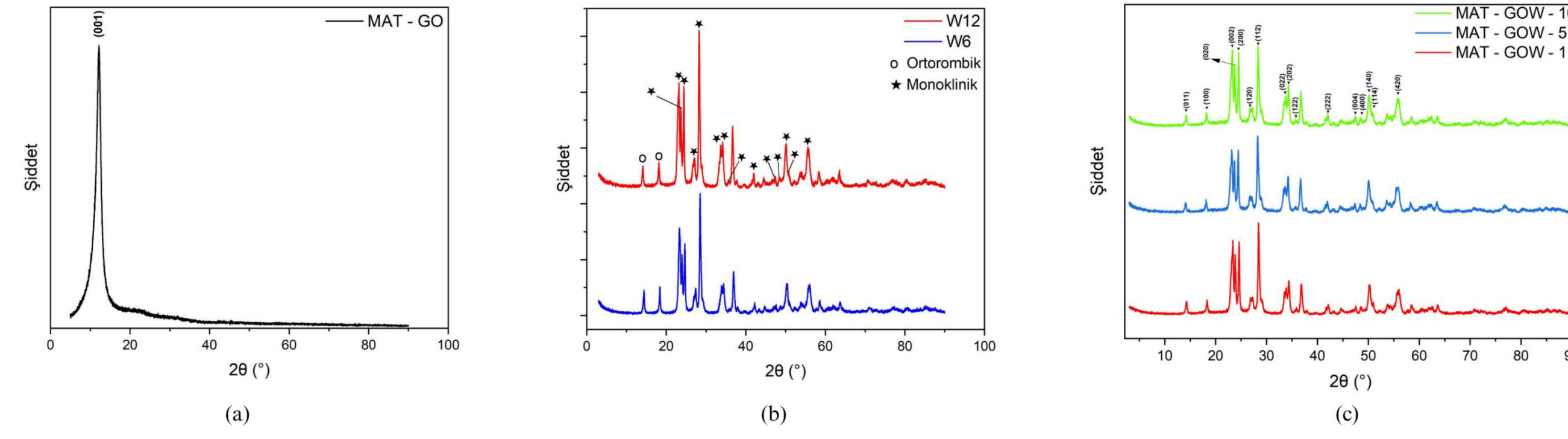
GİRİŞ

WO₃, düşük bant aralığı sayesinde görünür ışık altında yüksek ışık absorpsiyonu sunmakta; kimyasal kararlılığı ve toksik olmaması ile dikkat çekmektedir. Ancak, saf WO₃'te gözlenen hızlı elektron-boşluk rekombinasyonu fotokatalitik verimi sınırlamaktadır. Öte yandan, grafen oksit (GO), yüksek yüzey alanı ve iyi iletkenliği sayesinde yük taşıyıcıların etkin ayrılmasını sağlayarak bu sınırlamayı ortadan kaldırmaktadır. Bu çalışmada, WO₃ ve GO'nun ayrı ayrı fotokatalitik özelliklerinin yanı sıra, bu iki malzemenin nanokompozit ürünlerinin fotokatalitik performansları karşılaştırılmış ve GO katkısının WO₃ üzerindeki iyileştirici etkisi deneysel olarak ortaya konmuştur.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

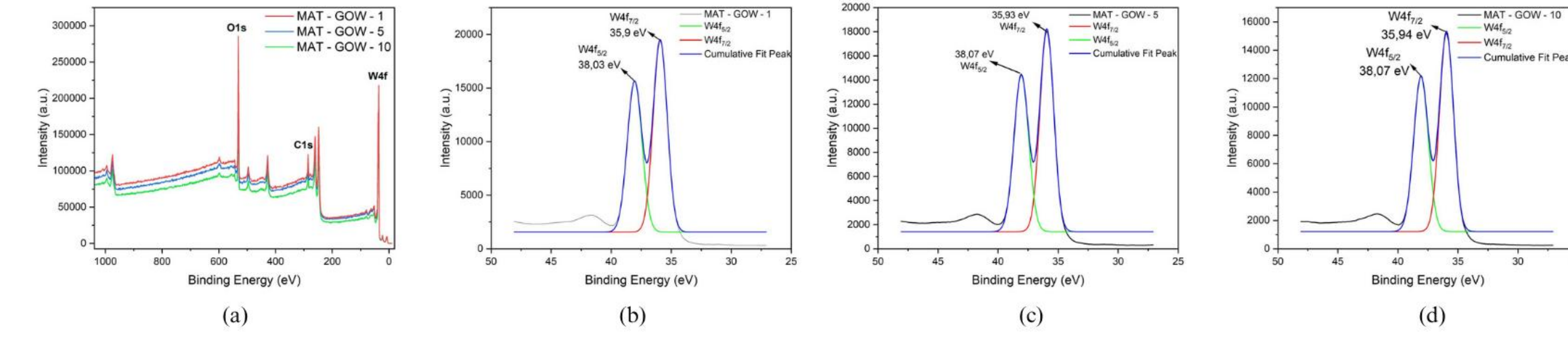
Saf W-6 ve W-12 numunelerinin XRD analizinde ortorombik ve monoklinik fazlara rastlanmıştır.

GO/WO₃ Hibrit Yapılarının XRD analizine baktığımızda ortorombik ve monoklinik WO₃ fazlarının korunduğu görülmektedir.



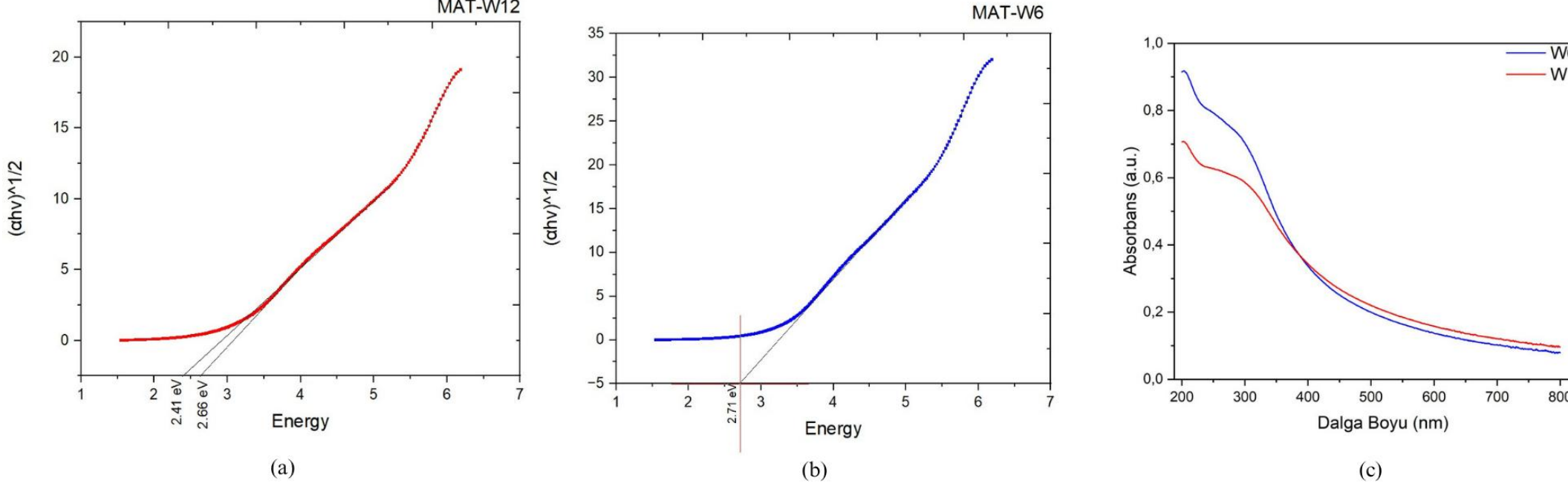
Şekil 3. a) GO, b)W6 ve W12, c)MAT-GOW(1,5,10) XRD analizi.

W4f, O1s ve C1s pikleri gözlemlenmiştir, Bu durum, WO₃/rGO heteroyapılarının başarıyla sentezlendiğini gösterir. W4f spektrumunda W4f_{7/2} ≈ 35,93 eV , W4f_{5/2} ≈ 38,07 eV gözlemlenmiştir, Bu değerler, tungstenin W⁶⁺ oksidasyon durumunu koruduğunu gösterir. Kristal yapının kimyasal kararlılığı sürdürülmüştür.



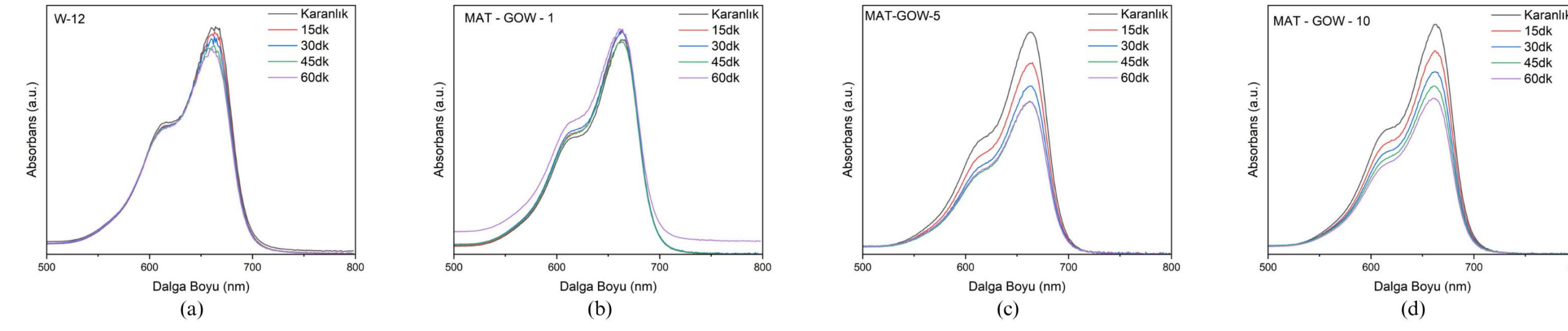
Şekil 4. a) Survey XPS, b) MAT-GOW-1, c) MAT-GOW-5, d) MAT-GOW-10 W4f bandının elemental XPS analizi

W6 ve W12 numuneleri, UV bölgede yüksek absorpsans göstermiştir. 400–800 nm (görünür bölgede) absorpsans azalmıştır. W12 numunesi, görünür ışığı W6'ya kıyasla daha iyi absorbe etmiştir ve bant aralığı daha dardır Bu durum, W12'nin fotokatalitik açıdan daha etkili olabileceğini göstermektedir.



Şekil 5. a) W12'ye ait Tauc eğrisi, b)W6'ya ait Tauc eğrisi, c)W6 ve W12 numunelerine ait UV-Vis analizi.

Karanlık adsorpsiyon denge aşamasında, GO içeren kompozitlerde daha yüksek düzeyde kirletici adsorpsiyonu gözlemlenmiştir. Zaman-bağımlı absorpsans eğrileri, MAT-GOW-5 numunesinin en yüksek fotokatalitik bozunma hızına ulaştığını ortaya koymuştur.



Şekil 6. a) W12, b) MAT-GOW-1, c) MAT-GOW-5, d) MAT-GOW-10 numunelerinin metilen mavisi (MB) bozundurma eğrileri.

GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, WO₃/GO kompozitleri hidrotermal sentez ile üretilmiştir. XRD analizinde WO₃ kristallerinin ortorombik ve monoklinik yapıda olduğu görülmektedir. UV-Vis analizi ve Tauc eğrisi sonuçları, görünür bölgedeki en yüksek absorpsans değerine ve en dar bant aralığına W-12 numunesinin sahip olduğunu göstermiştir. XPS analizinde W4f, O1s ve C1s bölgelerine ait karakteristik piklerin gözlemlenmesi ile birlikte W4f_{7/2} (35,93 eV) ve W4f_{5/2} (38,07 eV) bağlanma enerjilerinin tespiti, WO₃/rGO yapılarının başarıyla sentezlendiğini, rGO'nun yapıya entegre olduğunu ve tungsten atomlarının W⁶⁺ oksidasyon durumunu koruyarak yapının kimyasal kararlılığını sürdürdüğünü ortaya koymaktadır. Fotokatalitik bozunma testleri, GO içeren kompozitlerin yüksek yüzey alanı sayesinde daha fazla kirletici adsorpladığını, optimum GO içeriğine sahip MAT-GOW-5 numunesinin en yüksek bozunma hızını gösterdiğini ve aşırı GO yüklemesinin ışık gölgeleme etkisiyle aktiviteyi azalttığını ortaya koymuştur. Önerilen iyileştirmeler arasında GO katkısının ağırlıkça %5 seviyelerinde tutulması yer almaktadır.

KAYNAKLAR

