

Su Bazlı Metilen Mavisi Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması İçin $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Filmlerin Üretimi

Mustafa EROL^{1,2}, Çiğdem G. BAŞKURT¹, Gülek ÖNER^{2,4}, Ayşegül Pala İYİLİKÇİ^{4,5} ve Erdal ÇELİK^{1,3}

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir

² Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Buca, İzmir

³ Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM), Buca, İzmir

⁴ Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Buca, İzmir

⁵ Dokuz Eylül University, Çevre Araştırma ve Uygulama Merkezi (ÇEVMER), Buca, İzmir

e-posta: m.erol@deu.edu.tr

Geliş Tarihi:26.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Sol-jel;
Fotokataliz;
MM parçalanması

Tabakalı perovskit yapıdaki $K_2La_2Ti_3O_{10}$ nano parçacık fotokatalizörler soljelyöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Nano parçacıklar etanol içerisinde disperse edilerek metilen mavisi boyasını bozundurmaya üzere cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Filmlerin yapısal, mikroyapısal ve fotokatalitik özellikleri belirlenerek, parçalama yüzdeleri %99'a yakın olarak belirlenmiştir.

Synthesis of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Films for Photocatalytic Degradation of Aqueous Methylene Blue Solutions

Abstract

Key words

Sol-gel;
Photocatalysis;
MB Degradation

The layered perovskite $K_2La_2Ti_3O_{10}$ nanoparticle photocatalysts have been successfully synthesized by sol-gel method. Nanoparticles were dispersed in ethanol and deposited on glass substrates in order to degrade methylene blue dye. Structural, micro-structural and photocatalytic properties of the films were examined and degradation ratios were found to be close to 99 %.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte artan endüstriyel kitlesel üretim oranları ana ürün yanında atık ve yan ürünlerin de miktarında artışa sebep olmaktadır. Bu nedenle atık maddelerin bertaraf edilmesi konusu son zamanlarda üzerinde oldukça fazla araştırma yapılan çalışmalar arasında yer almaktadır. Bu atıkların arıtılması gerek çevre gerekse birey sağlığı açısından oldukça önemlidir (Hafızah, 2009). Endüstriyel atıkların temizlenmesinde hali hazırda bilinen; çeşitli filtreleme, kimyasal ajan ile yakalama gibi teknikler kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan su kaynaklarının, atmosferin ve yaşadığımız çevrenin kirlenmesi, en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Suyun sterilizasyonunda klor kullanımındaki artış sadece kanserojen bir kokunun

oluşmasına yol açmayıp, aynı zamanda kirletici maddeler ile klor arasında meydana gelen kimyasal tepkimenin yan ürünü olarak oluşan ve filtrasyon ya da absorpsiyon yöntemleri ile uzaklaştırılmayan, tri-halo-metan gibi kansere sebep olabilen kimyasal maddeler de ortaya çıkmaktadır. Fotokatalizör, ortamda bulunan organik bileşikler parçalayarak, yukarıda bahsedilen bir seri sorunun çözümünde etkili bir yol olarak ortaya çıkmıştır (Gökçen, 2003). Fotokatalizör, ultraviyole (UV) ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksidleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Yüzeye yapışan organik bileşikler ve bakteriler, bu yükseltgen toz yardımıyla kolaylıkla yok edilebilmektedir. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi

başlatır. Bir metal kompleksi, yarı iletken bir madde fotokatalizör olarak kullanılabilir. GaP, GaAs, CdS, SrTiO₃, ZnO, Fe₂O₃ ve WO₃ yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılan malzemelerdir. Uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan malzeme TiO₂ 'dir (Gökçen, 2003). Fotokatalitik malzemelerin yanı sıra son yıllarda perovskit tipi tabakalı yapıya sahip birçok malzemenin de yer aldığı ve bunların TiO₂'ye oranla daha aktif oldukları rapor edilmiştir. Perovskit tipi tabakalı yapılar, sahip oldukları geometri gereği iyon değişimlerini kolaylıkla sağlayabilmektedirler. Bunlara örnek olarak, K₄Nb₆O₁₇, KCa₂Nb₃O₁₀, K₂La₂Ti₃O₁₀, and KTiNbO₅ verilebilir. İyon değişimi sağlayan tabakalı yapıların bazı avantajları şu şekildedir; TiO₂ ve SrTiO₃'e göre yapıları gereği daha aktiftirler. Bu durum aydınlatılmak istenirse tabakalı olmayan yapılarda kirli su ayrıştırmada sadece dış yüzey kullanılırken, tabakalı yapılarda tabakalar arası reaksiyonlar sayesinde su ayrıştırma ve dolayısı ile organik parçalama işlemi daha etkili gelişmektedir (Kakihana, 2000).

Tabakalı yapılardan biri olan lantan-titanatlar üzerine literatürde araştırmalar sürmektedir. Yapıları Ln₂Ti₃O₁₀²⁻ oktahedral perovskit tabakaları ve aralarındaki yer alan K iyonlarından oluşmaktadır. Bu yapıları sayesinde UV ışık altında sulu çözeltilerde hatta sadece nemli ortamlarda bile kolay bir şekilde hidratize olurlar ve bu sayede yüksek fotokatalitik aktivite sergilerler (Takata, 1997).

Literatürde konu ile ilgili çalışmalar incelenecek olursa genellikle, toz ya da kitlesel formda üretim üzerine çalışmalar yer almaktadır. W. Yuelin (2009) ve arkadaşları yüksek sıcaklık katı hal sinterlemesi ile ürettikleri K_{2-x}La₂Ti_{3-x}Ta_xO₁₀ (x=0.1-1.0) stokiyometrilere sahip yapılardaki Ta ilavesinin etkisini incelemişlerdir (Yuelin, 2009). Çalışmaları sonucunda artan Ta oranı ile fotokatalitik etkide de artış saptadıklarını rapor etmişlerdir. Y. Hui ve arkadaşları (2009) K₂La₂Ti₃O₁₀ yapısına B katkılandırmışlar ve B ilavesi ile oluşan yapısal ve fotokatalitik değişiklikleri incelemişlerdir (Hui, 2009). Sonuçlar ışığında B ilavesi ile fotokatalitik etkinin arttığı belirtilmiştir.

Gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda K₂La₂Ti₃O₁₀ yapısının genellikle katı hal sinterlenmesi, polimerize kompleks metod ve sol gel yöntemi ile üretildiği belirtilmiştir. Perovskit yapıdaki lantan titanatlardan filmlerin cam altlıklar üzerine üretimi literatürde yapılmamıştır.

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak K₂La₂Ti₃O₁₀ tozları üretilmiş ve bu tozlar cam altlıklar üzerine kaplanması hedeflenmiştir. Böylelikle genellikle toz kullanılarak gerçekleştirilen parçalama işlemlerinde ortaya çıkan katalizör kayıplarının önüne geçilerek yapısını koruyan filmlerin üretimi hedeflenmiştir. Üretilen filmler ile organik içeriğe sahip ve iyi bir indikatör olan metilen mavisinin fotokatalitik parçalanması incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Hedeflenen kristalin yapı olan K₂La₂Ti₃O₁₀ üretilebilmesi için Potasyum nitrat, Lantanyum nitrat hexahidrat, Titanyum (IV) izopropoksit stokiyometrik oranlarda etanol ve glasiyel asetik asit ortamında çözülmüştür. Elde edilen homojen çözelti manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 200°C 'de kurutulmuş kserojel elde edilmiştir. Bu kserojel diferensiyel termal analiz cihazı (Shimadzu DTG-60H) ile sıcaklığa bağlı yapısal değişikliklerin belirlenebilmesi amacıyla üretilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar doğrultusunda filmler belirlenen ısı işlem şartlarında sinterlenmiştir.

Üretilen filmlerin sırasıyla yapısal ve mikroyapısal özellikleri X-ışını difraktometresi (Rigaku D/MAX-2200/RC) ve taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM-6060) kullanılarak elde edilmiştir. K₂La₂Ti₃O₁₀ filmlerin fotokatalitik özelliklerinin belirlenebilmesi için iyi bir indikatör olan metilen mavisinin kullanılmıştır. Metilen mavisinin thiazin boya serisinin bir cinsi olup endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir. Metilen mavisinin (MM) aromatik heterosiklik kimyasal bileşimindedir ve kimyasal formülü C₆H₁₈ClN₃S şeklindedir (Wang, 2010). Deneysel için seçilen MM'nin 10⁻⁵ M derişiminde 20 ml'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti içerisine yerleştirilen fotokatalitik film üzerine UV ışık kaynağı (Philips TUW) yerleştirilerek parçalanma işlemi sağlanmıştır. Parçalanma performansının kontrolü

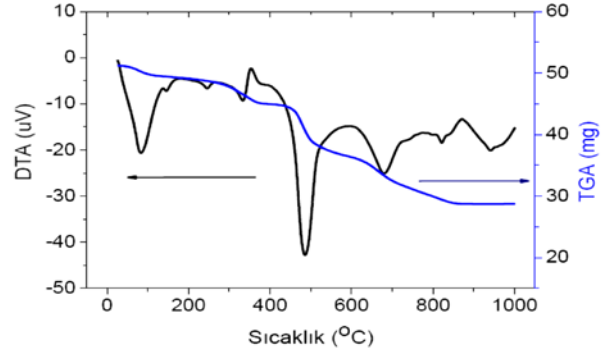
ise UV-Vis spektrofotometre (JASCO V-530) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

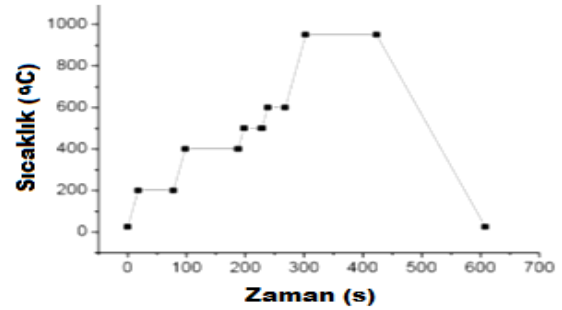
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ yapısının elde edilebilmesi için ilgili kristalin yapının termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık belirlenmelidir. Bu doğrultuda gerçekleştirilen DTA-TG analiz sonuçları Şekil 1’de görülmektedir. KLTO kserojelinin termal davranışları Şekil 1’de verilmiştir. DTA/TG eğrileri göstermektedir ki, analiz için seçilen 25°C ve 1000°C sıcaklık aralığında ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar meydana gelmektedir. Farklı çözeltilerden hazırlanan her bir kserojelde, temel olarak dört termal davranış gözlenmiştir. İlk adımda, uçucu organik bileşenlerin endotermik buharlaşma reaksiyonu meydana gelmiştir. İkinci adımda, başlangıç maddelerinin, çözücü metil alkol, etanol ve şelat ajanı glasiyel asetik asidin yapısında bulunan karbon temelli malzemelerin ekzotermik yanma reaksiyonu meydana gelmiştir. Üçüncü adımda, seramik oksitlerin endotermik oluşum reaksiyonu meydana gelmiştir. Son adımda, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ fazı oluşumuna ait endotermik faz dönüşüm reaksiyonu meydana gelmiştir.

DTA/TG analizine göre; uçucu bileşenler ve su sırasıyla 83°C - 100°C ve 100 - 145°C sıcaklık aralıklarında yapıdan uzaklaşmıştır. Bunları takiben çözücü ve başlangıç maddeleri bünyesinde bulunan karbon içerikli bileşikler ile organik yapıların yanma reaksiyonları 320 - 343°C ve 343 - 373°C sıcaklık aralıklarında meydana gelmiştir. Yanma reaksiyonlarını takiben oluşan topotektik reaksiyonlar sonucu 400 - 536°C , 612 - 721°C ve, 808 - 836°C sıcaklık aralıklarında ortaya çıkmıştır. Son olarak ise literatürde birçok yayında da belirtildiği gibi $K_2La_2Ti_3O_{10}$ kararlı faz oluşum reaksiyonu 841°C ’de başlamış ve 950°C ’de son bulmuştur. TG analizleri dikkate alınacak olursa; oda sıcaklığından 1000°C ’ye kadar sürekli olarak ağırlık kaybı söz konusudur. Başlangıçta uçucuların uzaklaşması, organiklerin yanması ve süblimleşme etkenleri ile 840°C ’ye kadar sürekli azalan ağırlık, 840°C ’den büyük sıcaklıklara gelindiğinde sabitleşmiştir. Bu durum fazın oluşmaya başladığını ve kararlı bir oksit yapıya kavuşulduğunu göstermektedir. Bu

sonuçlardan yola çıkılarak tespit edilen tüm reaksiyonların gerçekleşebilmesine de imkan verebilmek adına Şekil 2’de görülen ısı işlem rejimi uygulanmıştır.

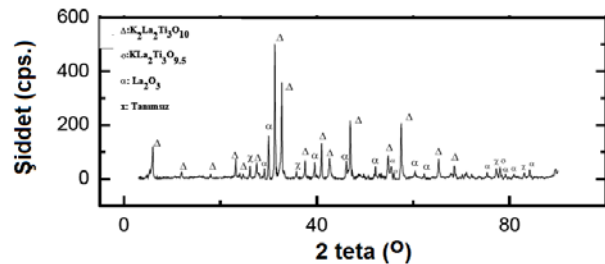


Şekil 1. $K_2La_2Ti_3O_{10}$ kserojeline ait DTA/TG eğrisi.

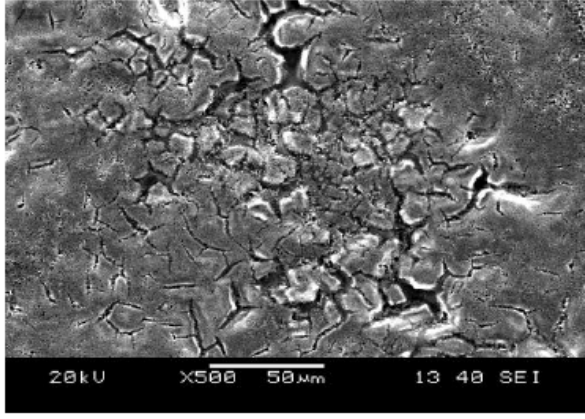


Şekil 2. DTA-TG verilerine göre belirlenen ısı işlem rejimi.

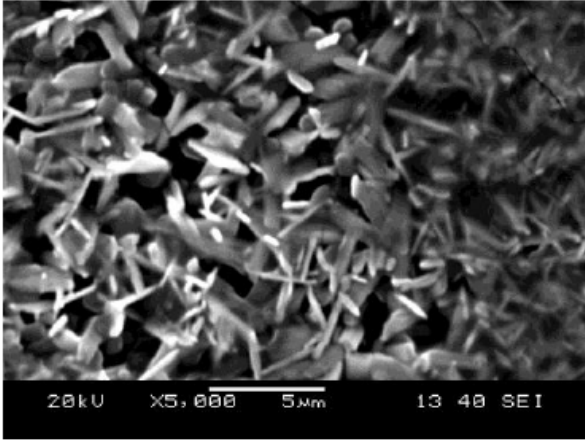
DTA-TG verileri ile belirlenen ısı işlem rejimi uygulanarak üretilen filmlerin yapısal karakterizasyonu sonucu elde edilen XRD desenleri Şekil 3’de görülmektedir. Yapısal karakterizasyon sonuçları incelendiğinde hedef yapı olan $K_2La_2Ti_3O_{10}$ bir miktar safsızlıkla birlikte elde edilmiş olduğu söylenebilir. Fotokatalitik yüzey olarak kullanılacak bir filmin yüzey morfolojisi büyük önem taşımaktadır. Bir fotokatalizörün toplam yüzey alanı parçalanma hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Bu doğrultuda üretilen filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 3. Sol-jel yöntemiyle üretilen $K_2La_2Ti_3O_{10}$ tozların XRD desenleri



(a)

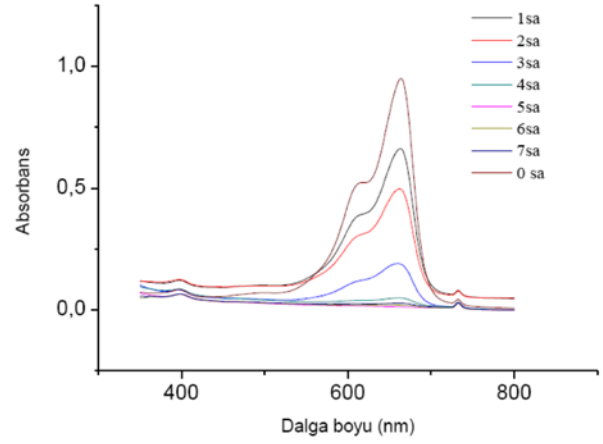


(b)

Şekil 4. (a) 500 ve (b) 5000 büyütmelede $K_2La_2Ti_3O_{10}$ filmlerin mikroyapıları

Mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde ortalama çapları $25 \mu\text{m}$ 'den büyük olan kaplama adacıkları görülmektedir. Bunun yanı sıra $1-5 \mu\text{m}$ arası genişliklerde adaların arasında kanallar yer almaktadır. Detay mikroyapı incelendiğinde ise yüzeyin iğnemi kristallerden oluştuğu görülmektedir. Bu durum ise toplam yüzey alanını artıracığından etkili yüzeyler bu yöntemle başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Önceki bölümlerde anlatılan fotokatalitik deney düzeneği kullanılarak MM parçalanması sağlanmıştır. Katalizör olmadan MM parçalanma değerlerinin belirlenebilmesi için toplam deney süresi boyunca katalizörsüz şahit numune de UV ışık kaynağı altına yerleştirilmiştir. Bu doğrultuda katalizör içeren MM çözeltisinden 1 saat arayla numuneler alınarak dalga boyuna bağlı olarak absorbans ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 5. $K_2La_2Ti_3O_{10}$ filmlerin fotokatalitik parçalanma sonuçları

Elde edilen eğrilerden de anlaşıldığı gibi MM'nin 664 nm dalgaboyunda karakteristik bir absorbans bandı bulunmaktadır. Bu durum MM yapısındaki kromoforlardan kaynaklanmaktadır. Fotokatalitik oksidasyonla birlikte kromoforlar parçalanmakta ve renk değişimi meydana gelmektedir. Lambert-Beer yasasında da belirtildiği gibi bir maddenin ışık ile etkileşimi neticesinde absorbe ettiği ışık miktarı onun derişimi ile doğru orantılıdır (Chen, 2010). Bu yasadan yararlanılarak parçalanma verimi hesaplanabilir. Başlangıç absorbans değeri A_0 , herhangi bir saatteki absorbans değeri ise A_i olarak tanımlanacak olursa % verim $[(A_0 - A_i)/A_0]$, şeklinde hesaplanabilir. Elde edilen sonuçlar ışığında zaman bağlı olarak sürekli artan verim 7 saat sonunda % 97.02 olarak belirlenmiştir. Katalizörsüz olarak kullanılan şahit numune de ise bu süreç boyunca sadece % 3.2 olarak tespit edilmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışma sonucunda $K_2La_2Ti_3O_{10}$ filmler cam altlıklar üzerine üretilmiş ve metilen mavisi çözeltisi başarılı bir şekilde parçalanmıştır.

Yapısal analiz sonuçları dikkate alındığında büyük oranda saf $K_2La_2Ti_3O_{10}$ yapısı düşük miktarda kirlilik fazları ile birlikte elde edilmiştir. Üretilen filmlerin morfolojisi fotokatalitik uygulamalarda tercihe edilen yüksek yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Üretilen filmlerin fotokatalitik özellikleri incelendiğinde bu filmlerin organik kirliliklerin gideriminde kullanılabilirliğinin yüksek

potansiyelde olduğu söylenebilir.

Teşekkür

Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü mezunlarından Ali PEKGÜZEL, Ahmet Lütfi COŞAR ve Erşan BEHZATOĞLU'na, Çevre Mühendisliği mezunu Zeynep Nimetoglu'na katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Kakihana, M. and Domen K., 2000. The synthesis of photocatalysts using the polymerizable-complex method. *MRS Bulletin*, 27-31.
- Chen, M.L. and Oh, K.Y.C.W.C., 2010. Synthesis and photocatalytic behaviors of Cr_2O_3 -CNT/ TiO_2 composite materials under visible light. *J Mater Sci.*, **45** 6611-6616.
- Hafizah, N. and Sopyan, I., 2009. Nanosized TiO_2 photocatalyst powder via sol-gel method:effect of hydrolysis degree on powder properties. *Int J Photoenergy*, **1**, 1-8.
- Takata, T., Shinohara, K., Tanaka, A., Hara, M., Kondo, J.N. and Domen, K., 1997. A highly active photocatalyst for overall water split-ting with a hydrated layered perovskite structure. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **106**, 45-49.
- Yuelin, W., Yunfang, H., Haiting C. and Jihuai, W., 2008. Effect of tantalum substitution for titanium in layered perovskite type $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalytic property. *Chinese Journal of Materials Research*, **22**, 20-24.
- Hui, Y.Y., Qiyuan, C. and Jie, L., 2009. Photocatalytic activity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with boron for hydrogen production from water splitting. *Chinese Journal of Catalysts*, 147-153.
- Yao, J. and Wang, C., 2010. Decolorozation of methylene blue with TiO_2 sol via UV irradiation photocatalytic degradation. *International Journal of Photoenergy*, 22-26.
- Yuelin, W., Yunfang, H., Haiting, C. and Jihuai, W., 2008. Effect of tantalum substitution for titanium in layered perovskite type $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalytic property. *Chinese Journal of Materials Research*, **22**, 20-24.
- Zeki, G., 2003, Antibakteriyel uygulamalar için Cu katkılı TiO_2 ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, D.E.U Metalurji ve Malzeme Müh. Bitirme Tezi, İzmir, 82s.