

## Karbon Fiber/ZnO Fotokatalizörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Mustafa EROL \*1

<sup>1</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 35390, Buca, İzmir.  
(ORCID: 0000-0002-3257-4418)

(Alınış / Received: 22.01.2018, Kabul / Accepted: 18.06.2018  
Online Yayınlanma / Published Online: 15.09.2018

**Anahtar Kelimeler**  
ZnO,  
Karbon Fiber,  
Fotokatalitik,  
Sol-jel

**Özet:** Bu çalışmada farklı Zn<sup>2+</sup> derişimlerine sahip başlangıç çözeltileri sol-jel daldırma kaplama yöntemi ile ticari karbon fiberler üzerine kaplanmıştır. Yapının kristalinitesini artırabilmek ve ZnO film oluşumunu sağlamak amacıyla 300 °C 'de 1 saat süreyle ısıtım uygulanmıştır. Elde edilen karbon fiber/ZnO yapılar artan başlangıç çözeltisi derişimine bağılı olarak düzenli ve homojen morfolojik özellikler sergilemiştir. Başlangıç Zn<sup>2+</sup> derişimin artması, karbon fiber/ ZnO yapısının metilen mavisi sulu çözeltilerinin fotokatalitik parçalanmasında etkin rol oynamıştır. En yüksek fotokatalitik parçalanma hızı 25.10<sup>-4</sup>M Zn<sup>2+</sup> derişimine sahip çözelti kullanılarak üretilen karbon fiber/ZnO ile 1,39 sa<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

## Production and Characterization of Carbon Fiber/ZnO Photocatalyst

**Keywords**  
ZnO,  
Carbon Fiber,  
Photocatalysis,  
Sol-gel

**Abstract:** In this study, initial solutions with different Zn<sup>2+</sup> concentrations were deposited on commercial carbon fibers by the sol-gel dip coating method. Heat treatment was applied at 300 °C for 1 hour in order to improve the crystallinity of the structure and to provide ZnO film formation. The resulting carbon fiber/ZnO structures exhibited regular and homogeneous morphological properties due to the increased initial solution concentration. The increase of initial Zn<sup>2+</sup> concentration has played an active role in the photocatalytic degradation of aqueous solutions of methylene blue of carbon fiber/ZnO structure. The highest photocatalytic decomposition rate was obtained as 1.39 h<sup>-1</sup> with carbon fiber / ZnO produced using a solution with 25.10<sup>-4</sup> M Zn<sup>2+</sup> concentration.

\*Sorumlu yazar: mustafa-erol@outlook.com

## 1. Giriş

Fujishima ve Honda'nın 1972 yılında suyun fotolizi üzerine titanyum dioksit kullanarak gerçekleştirdikleri öncü çalışmadan günümüze fotokatalitik çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir [1]. Fotokataliz, bir ışık kaynağı ile uyarılan yarı iletkenin, foto uyarılmış elektron ve boşluklar sayesinde oluşturduğu oksitleyici yüzeyde organik ve toksik bileşenlerin yok edilmesi şeklinde tanımlanabilir [2].

Literatürde fotokatalitik aktivite gösteren birçok yarı iletken malzeme bulunmaktadır. Bunların başlıcaları, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO v.b. şeklinde sıralanabilir [3]. Bu fotokatalizörlerin arasında ZnO, düşük maliyeti, yüksek redoks potansiyeli, toksik olmayışı ve çevre dostu oluşu gibi özellikleri ile oldukça ilgi çekmiştir [4]. Buna karşın sahip olduğu geniş bant aralığı (3,37 eV), çinko oksitin aktivitesini görünür bölgede düşürmektedir. Bu nedenle birçok çalışmada metal ve metal olmayan katkılar ile bant aralığı düşürülmeye ve böyle görünür bölge aktivitesi artırılmaya çalışılmıştır. Yapıya giren katkı elemanı ZnO yapısını bozarak, iletim veya değerlik bandının konumunu değiştirmekte böylece aktiviteyi artırmaktadır [5].

Metal veya metal olmayan katkılara ek olarak son yıllarda çeşitli karbon yapılarla çinko oksitin bir araya getirildiği yüksek verimli katalizörler geliştirilmektedir. İletken özelliğe sahip karbon yapı, elektron geçişi için enerji basamağı oluşturarak foto elektron transferini hızlandırırken elektron boşluk birleşimini de yavaşlatmakta böylece katalitik etkinliği artırmaktadır [6]. Genellikle laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve yüksek maliyetli karbon türevlerinin kullanıldığı bu çalışmalarda, karbon nanotüp [7], grafen [8], karbon siyahı [9], grafit [10], karbon fiber [11] gibi karbon türevlerinin çinko oksit ile çeşitli üretim yöntemleri sayesinde bir araya getirilmesi ile verimi artırılmış fotokatalizörler geliştirilmektedir.

Literatür bilgileri ışığında bu çalışmada ise, düşük maliyetli ve genellikler kompozit malzemelerde mukavemet artırıcı takviye elemanı rolünü üstlenen ve ticari olarak temin edilebilen karbon fiberlerin üzerinde sol-jel yöntemi ile ZnO ince filmlerin farklı Zn<sup>2+</sup> derişime sahip başlangıç çözeltilerinin film oluşumuna etkileri ve geliştirilen karbon fiber/ZnO fotokatalitik özellikleri araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Karbon fiber/ZnO yapıların elde edilmesi için ilk olarak, üç farklı Zn<sup>2+</sup> derişimine sahip çözelti sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Bu amaçla, başlangıç malzemesi olarak Çinkoasetatdihidrat (Aldrich, % 99.998) çözelti Zn<sup>+</sup> derişimleri 1.10<sup>-4</sup> M, 5.10<sup>-4</sup>M ve 25.10<sup>-4</sup>M olacak şekilde 100 mL methanol (Aldrich, % 99.8) ve 3 mL propionik asit (Aldrich, % 99.5) içerisinde, sırasıyla manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyo kullanılarak yaklaşık 20 dakika süre ile homojen ve saydam çözeltiler elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Çözelti hazırlama işlemini takiben, ticari olarak temin edilen karbon fiberler (Aksaca, 12K A-42) 10 cm boyda kesilerek ultrasonik karıştırıcı ile methanol içerisinde temizlenmiştir ve ardından sıcak hava ile kurutulmuştur. Bir sonraki aşamada ise fiberler üzerine daldırma kaplama yöntemi ile ince filmler uygulanmıştır. Daldırma kaplama işleminde, çözelti içerisinde bekleme süresi 10 saniye olarak uygulanmıştır. Kaplama işleminin ardından elde edilen filmler etüv ortamında 150 °C'de 10 dakika kurutulmuştur. Bu işlem her üç derişim ve ilgili numuneler için 10 kez uygulanmıştır. Son kat kaplama işleminin ardında, çinko oksit yapının oluşabilmesi için 300 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış böylece filmlerin kristalinitesinin artırılması hedeflenmiştir.

Üretilen ince filmlerin yüzey ve kesit morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss-Sigma 300VP) ile

elde edilmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapıları X ışınları difraktometresi (XRD, Bruker, D2 Phaser ) ile 40 kV ve 36 mA değerlerinde  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılarak tespit edilmiştir.

Karbon Fiber/ZnO yapıların fotokatalitik parçalanma deneyleri başlangıç derişimi bilinen metilen mavisi sulu çözeltilerinin, sirküle hava soğutmalı bir fotokatalitik reaktörde Uv-vis ışık kaynağı (Osram, UltraVitalux E27) altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ışık kaynağının görünür bölge ortalama ışımaya şiddeti  $18 \text{ W/m}^2$ , UV-A  $0,004 \text{ W/m}^2$ , UV-B  $0,004 \text{ W/m}^2$  ve UV-C  $0,004 \text{ W/m}^2$  şeklindedir.

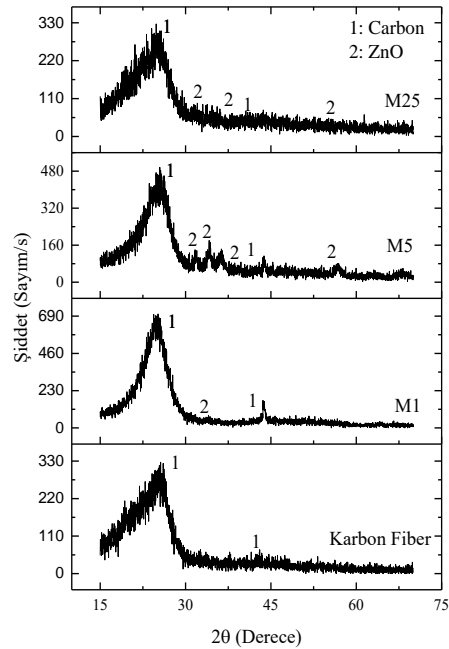
Metilen mavisi sulu çözeltileri 664 nm dalga boyunda belirgin bir optik soğurma piki vermektedir [12]. Bu pikin şiddetindeki fotokatalitik parçalanma sonucu zamana bağlı azalma spektrofotometre (UV-1240 Shimadzu UV/VIS) üzerinden tespit edilmiştir. Lambert Beer yasası bir çözeltinin derişimi ile belirli bir dalga boyundaki soğurma değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ifade etmektedir [13]. Bu ilişki sayesinde, 664 nm için ölçülen metilen mavisi soğurma değerleri derişim değerlerine dönüştürülebilir. Bir önceki çalışmada deneysel olarak belirlenen  $y=68254,54X$  ( $y:664\text{nm}$  soğurma,  $x$ : molarite) ilişkisini kullanarak ölçülen soğurma değerleri, derişimler hesaplanmıştır [14]. Böylece, zamana bağlı derişim değışimi eğrilerinden yararlanarak her bir katalizörün aktivitesi, tepkime hızları üzerinden tespit edilmiştir.

### 3. Bulgular

Kaplama ve ısıl işlem ardından ilk olarak üretilen filmlerin yapısal özelliklerinin ve faz tayini yapılması amacı ile XRD desenleri elde edilmiştir.

$1.10^{-4} \text{ M}$ ,  $5.10^{-4} \text{ M}$  ve  $25.10^{-4} \text{ M}$  derişimli çözeltilerden elde edilen kaplamalara ait numuneler sırasıyla M1, M5 ve M25 olarak kodlanmıştır.

Şekil 1.'de filmlere ait desenler yer almaktadır. Altlık etkisinin gösterilebilmesi için ayrıca kaplamasız fibere ait desen de şekilde görülmektedir. Her üç numuneye ait XRD desenlerinde görüldüğü gibi, ince filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Karbon Fiber/ZnO şeklindeki yapı karbon ve ZnO ikilisine ait JCPDS: 01-073-5918 ve JCPDS: 00-036-1451 kırınım pikleri ile tam uyum sergilemiştir.



Şekil 1. Karbon Fiber/ZnO numunelerin XRD desenleri.

Numunelere ait taramalı elektron görüntüleri Şekil 2.'de verilmiştir. Başlangıç çözeltisinin derişimin artması ile birlikte, kaplanan bölge yoğunluklarındaki artış göze çarpmaktadır. En yoğun ve düzenli yapıya sahip kaplama M25 kodlu numunede elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların fiber boyuna ve kesit morfolojileri dikkate alındığında, tüm numunelerde küresel adacıklı yapıların elde edildiği belirtilebilir.

Üretilen filmlerin fotokatalitik aktivitetlerinin tespit edilebilmesi için, zaman bağlı derişim değışimleri UV-vis spektrofotometre kullanılarak tespit edilmiştir. Her üç film için de 30 mL hacimde, başlangıç derişimi  $2,28 \cdot 10^{-6}$  M. olan metilen mavisi çözeltileri fotokatalitik reaktörde parçalanmış ve zamana bağlı derişim değışimi tespit edilmiştir.

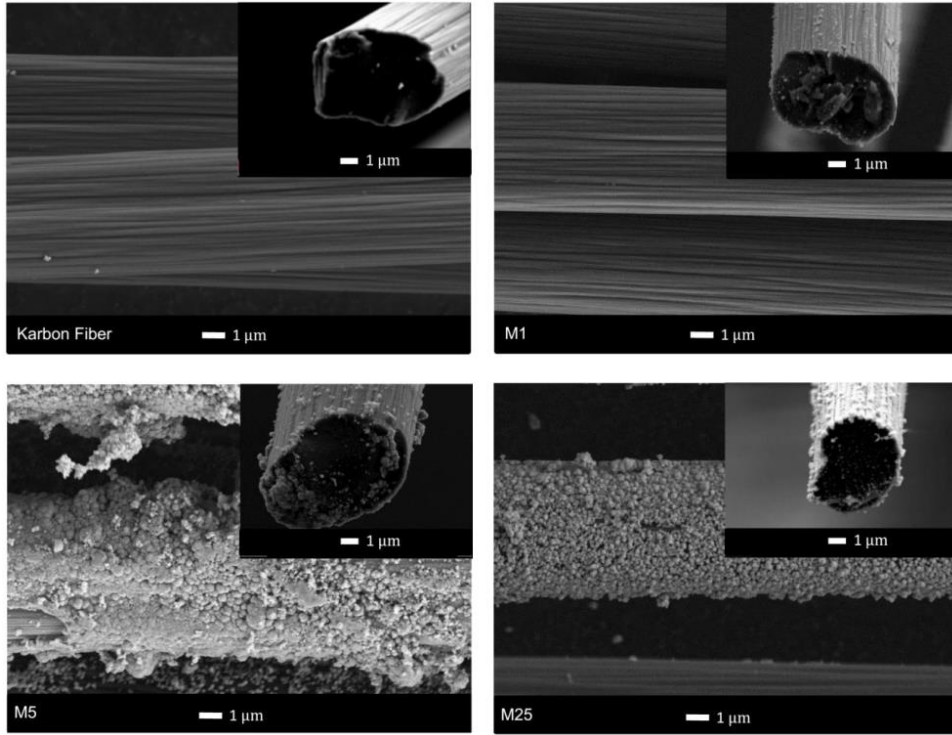
Tüm numuneler için zamana bağlı derişim değışimleri Şekil 3.'de yer almaktadır. Elde edilen doğrusal değışimden de anlaşılacağı gibi gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar 1. derece reaksiyon kinetiğine sahiptirler ve bu doğruların eğimleri parçalanma hızlarını vermektedir. Tablo 1.'de kinetik eğrilerinden elde edilen reaksiyon hızları listelenmiştir.

Elde edilen fotokatalitik sonuçlar, XRD ve SEM sonuçları ile büyük ölçüde örtüşmektedir. En iyi kristalinite ve en homojen kaplama özelliklerine sahip yapı olan M25 kodlu fotokatalizör en iyi aktiviteyi sergilemiştir.

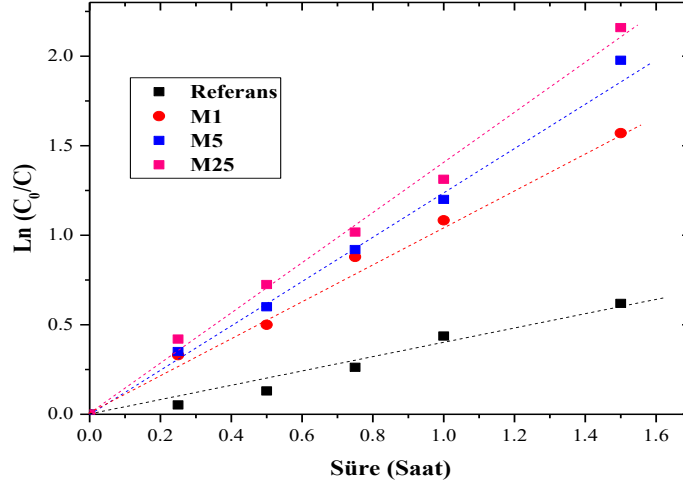
M25 kodlu katalizör bulunmadan gerçekleşen (referans) parçalanma ile karşılaştırıldığında geliştirilen katalizörün tepkime verimini yaklaşık olarak 3,6 kat artırdığı tespit edilmiştir.

**Tablo 1.** Fotokatalitik tepkime kinetikleri

Numune	Hız Sabiti, $k$ , ( $\text{sa}^{-1}$ )	$R^2$
Referans	0,39	0,964
M1	1,07	0,992
M5	1,27	0,994
M25	1,39	0,995



**Şekil 2.** Karbon Fiber/ZnO numunelerin boyuna ve kesit morfolojileri.



Şekil 3. Karbon Fiber/ZnO numunelerin fotokatalitik tepkime kinetikleri.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, karbon fiber/ZnO fotokatalizörler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Başlangıç çözelti molaritesinin film morfolojisi, kristal yapı ve fotokatalitik özelliklere etkisi incelenmiştir. Her üç derişimde de kristal yapı ZnO filmler karbon fiber üzerinde elde edilmiştir. Başlangıç çözelti molaritesi arttıkça, film yoğunluğu ve homojenitesi artmıştır. Derişimin artması sürekli film üretimini sağladığı gibi fotokatalitik reaksiyon hızlarının da artmasını sağlamıştır.

Son olarak, geliştirilen yapı esnek karbon fiber altlık sayesinde pratik birçok fotokatalitik uygulamada umut vadeden bir malzeme olarak değerlendirilebilir. Bu yapının farklı modifikasyonları ve yüzey morfolojilerinin geliştirilmesi gelecekte daha etkin katalizörlerin üretilmesi açısından önerilebilir.

#### Teşekkür

Bu çalışmanın deneysel ve karakterizasyon aşamalarındaki yardım ve desteklerinden dolayı Dr. Metin Yurddaşkal ve Saadet Güler'e teşekkür ederim.

#### Kaynakça

- [1] Fujishima A., Honda K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, Cilt. 238, s.37-38. DOI: 10.1038/238037a0
- [2] Alessandro D. M., Maria E. F., Vittorio P., Giuliana I., 2017. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt. 69, s. 44-51, DOI:10.1016/j.mssp.2017.03.029.
- [3] Yun Z., Zhiming P., Xinchun W., 2013. Advances in photocatalysis in China, *Chinese Journal of Catalysis*, Cilt. 34, s.1872-2067. DOI:10.1016/S1872-2067(12)60548-8.
- [4] Kezhen Q., Bei C., Jiaguo Y., Wingkei H., 2017. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 727, s. 792-820. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.08.142
- [5] Asma T., Wiem B., Brigitte S., Ahmed A., Habib E., Mokhtar F., Rabah B., 2017. Structural and optical

- properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis, *Applied Surface Science*, Cilt 396, s. 1528-1538. DOI: 0.1016/j.apsusc.2016.11.204. DOI:10.1016/j.mssp.2017.03.029.
- [6] Huan W., Xueqing Q., Ruisheng Z., Fangbao F., Yong Q., Dongjie Y., 2017. One-pot in-situ preparation of a lignin-based carbon/ZnO nanocomposite with excellent photocatalytic performance, *Materials Chemistry and Physics*, Cilt. 199, s.193-202. DOI:10.1016/j.matchemphys.2017.07.009.
- [7] Migyeong K., Wan K. J., 2017. Purification of aromatic hydrocarbons using Ag-multiwall carbon nanotube-ZnO nanocomposites with high performance, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 47, s.94-101, DOI:10.1016/j.jiec.2016.11.018.
- [8] Seongpil A., Bhavana N. J., Min W. L., Na Y. K., Sam S. Y., 2014. Electrospun graphene-ZnO nanofiber mats for photocatalysis applications, *Applied Surface Science*, Cilt. 294, 2014, s. 24-28 DOI:10.1016/j.apsusc.2013.12.159.
- [9] Darvishi C. S., Rezaee A., Khataee A.R., Safari M., 2014. Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 20, s. 1861-1868, DOI:10.1016/j.jiec.2013.09.003.
- [10] Yanru Z., Jianzhong M., Junli L., Yan B., 2017. Synthesis of fireworks-shaped ZnO/graphite-like carbon nanowires with enhanced visible-light photocatalytic activity and anti-photocorrosion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Cilt 518 s. 57-63, DOI:10.1016/j.colsurfa.2016.12.050.
- [11] Junfeng M., Wenfeng F., Yongqiang M., Zhiqiang Y., Shan C., Bingbing N., 2016. Electrochemical growth of ZnO coating on carbon fiber, *Materials Chemistry and Physics*, Cilt 171, s. 22-26, DOI:10.1016/j.matchemphys.2015.12.068.
- [12] Demirci S., Yurddaskal M., Dikici T., Sarioğlu C., 2018. Fabrication and characterization of novel iodine doped hollow and mesoporous hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles derived from sol-gel method and their photocatalytic performances, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 345, s. 27-37, DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.11.009.
- [13] Dikici T., Demirci S., Erol M., 2017. Enhanced photocatalytic activity of micro/nano textured TiO<sub>2</sub> surfaces prepared by sandblasting/acid-etching/anodizing process, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 694, s. 246-252, DOI:10.1016/j.jallcom.2016.09.330.
- [14] Dikici T., Yildirim S., Yurddaskal M., Erol M., Yigit R., Toparli M., Celik E., 2015. A comparative study on the photocatalytic activities of microporous and nanoporous TiO<sub>2</sub> layers prepared by electrochemical anodization, *Surface and Coatings Technology*, Cilt 263, s.1-7, DOI:10.1016/j.surfcoat.2014.12.076.