

Cu_xZn_(1-x)O Nanoparçacıklarıyla Dekore Edilmiş Kaolin Nanokompozitinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi

Eda Keleş Güner ^{1*}, Bülent Çağlar ²

1 Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Erzincan Türkiye,

²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Erzincan Türkiye,

Geliş / Received: 13/03/2020, Kabul / Accepted: 25/06/2020

Öz

Kaolin yüzeyine Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları dekore edilerek kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompoziti hazırlandı. Saf kaolinin, saf Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları ve hazırlanan bu kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitin fotokatalitik aktiviteleri UVA ışınları altında Rodamin B boyar maddesinin fotokatalitik bozunması incelenerek değerlendirildi. Bütün numuneler SEM-EDX, XRD, FTIR, ve termik analiz (TG / DTG, DTA) teknikleri kullanılarak karakterize edildi. SEM-EDX ve XRD verileri saf Cu_xZn_(1-x)O nanooksitlerin hekzagonal wurtzite yapısında kristallenmiş ve ZnO'in kristal örgüsünün içerisine bakır iyonlarının girmesiyle genişliği 100-250 nm arası çubuk ve içi boş tüp benzeri nano yapıların oluştuğunu göstermiştir. Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitinde de bu metal oksit nano yapıların aynı kristal ve morfolojide kaolinin tabakaları arasına sızmadan sadece kilin yüzeyinde dekore olduğu tespit edilmiştir. Kaolin ve Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları arasındaki sinerjik etkiden ötürü en iyi fotokatalitik bozunma aktivitesine kaolin- Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitinin sahip olduğu ve bozunmanın yalancı birinci dereceden kinetik izlediği belirlendi. Ayrıca bu fotokatalitik bozunmaya ait optimum pH ve katalizör miktarı değerleri tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Kaolin, Cu_xZn_(1-x)O, fotokatalitik aktivite, kinetik

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Cu_xZn_(1-x)O Nanoparticles Decorated Kaolinite Nanocomposite

Abstract

Kaolinite-Cu_xZn_(1-x)O nanocomposite was prepared by decoration of Cu_xZn_(1-x)O nanoparticles on the kaolinite surface. The photocatalytic activities of raw kaolinite, bare Cu_xZn_(1-x)O and kaolinite-Cu_xZn_(1-x)O nanocomposite were comparatively determined by using degradation of rhodamine B from wastewater under UVA irradiation. All samples were characterized by utilizing SEM-EDX, XRD, FTIR, and thermal analysis (TG / DTG, DTA) techniques. The SEM-EDX and XRD data showed that bare Cu_xZn_(1-x)O nanooxides formed as a rod and hollow tube-like nanostructures via copper ions have entered the ZnO lattice in the hexagonal wurtzite structure during the synthesis. These metaloxide nanoparticles were decorated on the kaolinite surface with same crystalline and morphology without intercalation into kaolinite layers. The synergetic effect between kaolinite and Cu_xZn_(1-x)O nanoparticles showed high activity and the degradation followed pseudo first order kinetics. In addition, the optimum pH and amount of catalyst were determined belong to the this photocatalytic reaction.

Keywords: kaolinite; Cu_xZn_(1-x)O; photocatalytic activity, kinetic

1. Giriş

Tekstil, boya, plastik, deri boyama, gıda, kağıt, baskı, ilaç ve kozmetik gibi sanayinin birçok dalında yaygın olarak kullanılan boyalar ve boyar maddeler çeşitli su kaynaklarının kirlenmesine sebep olmaktadır. (Shekofteh-Gohari, 2015; Amorim, 2013; Shekofteh-Gohari, 2016; Reemtsma, 2006; Biabani-Ravandi, 2012; Carabineiro, 2010; Abazari, 2016; Wang, 2015; Saravanan, 2013). Kanserojen etkiye sahip olduğu birçok çalışmada netleşen bu kirleticilerin sulardan giderilmesi için adsorpsiyon, ozonlama, gelişmiş oksidasyon, çöktürme, klorlama ve membran filtrasyonu gibi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Amorim, 2013; Chang, 2016; Fatimah, 2011; Zhou, 2012; Cottet, 2014; Kuşvuran, 2004; Rauf, 2011). Bununla birlikte bu yöntemlerin uygulanmasındaki bazı olumsuz etkilerden ötürü son zamanlarda heterojen fotokataliz işlemlerine olan ilgi git gide artmıştır. Heterojen fotokatalizde sudaki boyar maddenin giderimi için UV ışınları altında çeşitli metal, metal oksit ve karışık metaloksit nanoparçacıklar veya bu nanoparçacıklar ile kaplanmış karbon nanotüp, aktif karbon, silika, grafen, grafen oksit, zeolit ve kil nanokompozitleri fotokatalizör olarak kullanılmaktadır (Abazari, 2016; Wang, 2015; Chang, 2016; Fatimah, 2011). Metal ve metal oksit nanopartiküller küçük boyutları ve geniş yüzey alanlarının yanı sıra, yüzey yükleri, şekilleri, iletkenlikleri, erime ve donma noktaları arasındaki yüksek sıcaklık farkı gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellikleriyle de önem arz etmektedir (Roduner 2006). Fotokatalizör olarak çoğunlukla TiO₂, ZnO, CuO, NiO, demir oksitler, CeO₂ ve Al₂O₃ metal oksit nanopartikülleri kullanılmaktadır (Karlsson vd., 2008, Gusain vd., 2019). Bunlar arasında

TiO₂ en çok tercih edilen metal oksit olmasına karşın, elektrik ve fotokatalitik özelliğinden, kimyasal kararlılığından, toksik olmamasından, düşük maliyetinden ve geniş bant aralığından ötürü ZnO'ye olan ilgi de git gide artmaktadır (Li vd., 2019; Adeleke vd., 2018). Bununla birlikte hem ZnO'in hem de diğer metal oksitlerin gerek farklı ışınım alanlardaki kullanılabilirliğini geliştirme gerekse fotokatalitik aktivitesini artırmak için çeşitli metal ve yarı metal oksitlerle karışık oksitleri de hazırlanmaktadır (Ghosh vd., 2012; Fakhri vd., 2017). Bu materyaller arasında CuO, katkılı olduğu metal oksitin sadece fotokatalitik aktivitesini geliştirmekle kalmayıp aynı zamanda diğer özelliklerini de geliştiren önemli bir katkı malzemesidir. Hem ZnO hem de CuO nanoparçacıklarının fotokatalitik özellikleri daha önce birçok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır, ancak Cu katkılanmış ZnO (CuZnO)'ten hazırlanan ince filmler, nanorodlar ve toz formları gaz sensörleri ve güneş pilleri alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle, yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır (Shekofteh-Gohari, 2016; Reemtsma, 2006; Biabani-Ravandi, 2012; Carabineiro, 2010; Abazari, 2016; Wang, 2015; Saravanan, 2013). Ayrıca organik reaksiyonlarda CuZnO'in katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar olmasına rağmen fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır (Kumar vd., 2017; Mardani vd., 2015). Heterojen katalizörler; sanayi ve çevre uygulamalarında büyük hacimli karışımlardan basit bir şekilde ayrılması, düşük maliyetli, hızlı, tekrar kullanılabilirlik ve katalizörün kayıp olmadan geri kazanılması gibi önemli özelliklerinden ötürü tercih sebebidir. Buna ilaveten, nano metaloksit heterojen katalizörlerin kaybını, koagregasyonu önlemek ve sinerjik etki ile fotokatalitik aktivitesini geliştirmek için çeşitli platform malzemeleri kullanılmaktadır (Çağlar vd., 2018; Abazari vd., 2016;

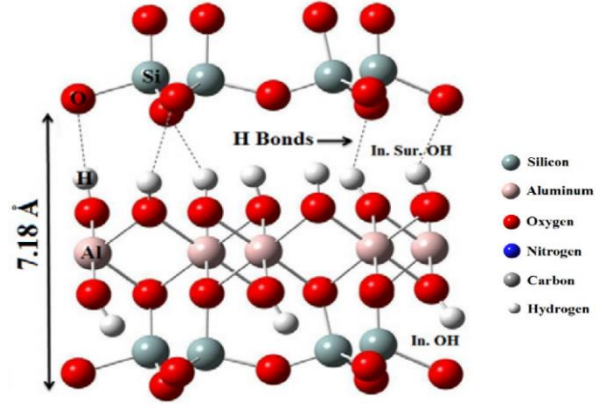
Kutláková vd., 2015; Dědková vd. 2016; Kutláková vd., 2019; Pandani vd., 2018; Ruiz-Hitzky vd., 2019). Bu nanokompozit katalizörlerin hazırlanmasında tipik katkı maddeleri olarak genellikle karbon nanotüpler, grafen ve killer kullanılmaktadır. Killer sulu alüminyum silikatlar olup ve kompozit malzeme üretiminde yoğun bir şekilde kullanılan, doğada düşük maliyetle bol miktarda bulunan, mekanik dayanımı yüksek ve kimyasal dirence sahip malzemelerdir. Bir tetrahedral tabaka üzerine bir oktahedral tabakanın yerleşmesiyle oluşan kaolin (Şekil 1), adsorpsiyon yeteneği, tabakalı silikat yapısı ve yüksek termal kararlılığından dolayı bu çalışmada nanooksitlere platform olarak seçilmiştir.

Bu çalışmada, ilk defa kaolin yüzeyine Cu_xZn_(1-x)O nano parçacıklarının dekore edilmesiyle yeni kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompoziti hazırlanmıştır. Bu yeni nanokompozitin, saf kaolinin ve sentezlenen saf Cu_xZn_(1-x)O nano parçacıkların yapısal ve morfolojik özellikleri SEM-EDX, XRD, FTIR, ve termik analiz (TG/DTG, DTA) teknikleri kullanılarak karşılaştırmalı olarak karakterize edilmiştir. Bunlara ilaveten, bütün numunelerin heterojen fotokatalitik aktivitesi, rodamin B'nin sulu çözeltiden (RhB) fotokatalitik parçalanması takip edilerek araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal:

Kaolin, bakır(II) nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂.3H₂O), çinko nitrat heksahidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O), amonyak çözeltisi (NH₃) (ağırlıkça% 32) ve Rodamin B (% 97 saflık) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca, deiyonize su kullanılmıştır.



Şekil 1. Kaolinin şematik yapısı (Çağlar, 2013).

2.2. Deneysel yöntem:

Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları, birlikte çökeltme metodu ile hazırlandı. 1:1 molar oranında Cu(NO₃)₂.3H₂O (2.41 g) ve Zn(NO₃)₂.6H₂O (2.95 g), 70 °C'de 30 dakika boyunca sürekli karıştırılarak üzerine 10mL etanol ve 40 ml su ilave edilerek çözüldü. Üzerine 5mL amonyak çözeltisi pH 9-10 olacak şekilde damla damla eklendi. Ardından 70 °C'de 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Sonra bu çözelti otoklava aktarıldı 120 °C'de 2 saat bekletildi. Katı madde santrifüjle ayrıldı, etanol ve su ile birkaç kere yıkandı. 60 °C'de kurutuldu. Daha sonra 450 °C'de 3 saat kalsine edildi.

Kaolin nanokompozit üzerine dekore edilmiş Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları, yukarıdaki prosedüre göre benzer olarak üretilmiştir. 1:1 molar oranında Cu(NO₃)₂.3H₂O (2.41 g) ve Zn(NO₃)₂.6H₂O (2.95 g), 70 °C'de 30 dakika boyunca sürekli karıştırılarak üzerine 10mL etanol ve 40 ml su ilave edilerek çözüldü. Daha sonra 3g kaolin ilave edilerek 70 °C'de 2 saat karıştırıldı. Üzerine 5mL amonyak çözeltisi pH 9-10 olacak şekilde damla damla eklendi. 70 °C'de 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Sonra kapatılıp otoklava aktarıldı 120 °C'de 2 saat bekletildi. Etüvden alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra sonra

santrifüjlendi, etanol ve su ile birkaç kere yıkandı. 60 °C'de kurutuldu. Daha sonra 450 °C'de 3 saat kalsine edildi.

2.3. Karakterizasyon teknikleri:

Örneklerin ATR-FTIR spektrumları Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile 4 cm⁻¹ çözünürlükte 4000–400 cm⁻¹ bölgesinde ölçülmüştür.

XRD profilleri ortam sıcaklıklarında PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrelenmiş CuK α radyasyonunu kullanarak ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$; 45 kV ve 40 mA) alınmıştır.

Numunelerin SEM / EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak yapılmıştır.

Termal analiz eğrileri (TG / DTG, DTA ve DSC) EXSTAR TG / DTA ve EXSTAR DSC 7020 cihazı kullanılarak dinamik hava atmosferinde (ısıtma oranı: 10 ° C min⁻¹, platin krozelerde, kütle ~10 mg ve kalsine α -alümina referans alınarak) aynı anda taranmıştır.

2.4. Fotokatalitik bozunma çalışması:

Sentezlenmiş nanokompozit katalizörün fotokatalitik aktivitesi RhB boyar maddesinin fotobozunması ile değerlendirilmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktivite testleri fotoreaktör cihazında (Luzchem, LZC-4X) 350 nm dalga boyunda UV lambası altında yapılmıştır.

Bütün testler sabit sıcaklıkta (25°C) gerçekleştirilmiştir ve tüm çözeltiler iyi dağıtılmış katalizör elde etmek için sabit hızda karıştırılmıştır. Nanokompozit katalizör miktarı 1-3 gL⁻¹ aralığında, RhB miktarı ise 50 mgL⁻¹ olarak alınmıştır. pH çalışmalarında,

başlangıç çözelti pH'sı NaOH (0,1 M) ve/veya HCl (0,1 M) ile ayarlanmıştır ve tüm parçalanma çalışmaları üç kez tekrarlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyon çözeltileri, katalizör yüzeyi üzerinde RhB moleküllerinin adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini elde etmek için 45 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu bu adsorpsiyon /desorpsiyon dengesi tamamlandıktan sonra çözeltilerden 1 mL alınıp absorbansı ölçülerek belirlenmiştir (C₀), ardından UVA lambası açılmıştır. Daha sonra RhB'nin fotobozunması değerlendirilmesi için UV-görünür spektrofotometresi kullanılarak belirlenen zaman aralıklarında 1 mL'lik kısımlar reaksiyon çözeltilerinden alınarak ve 554 nm dalga boyunda (RhB'nin maksimum dalgaboyu) absorbansları ölçülmüş ve Lambert-Beer eşitliğiyle konsantrasyonları belirlenmiştir. RhB'nin bozulması, Eşitlik (1)'e göre değerlendirilmiştir:

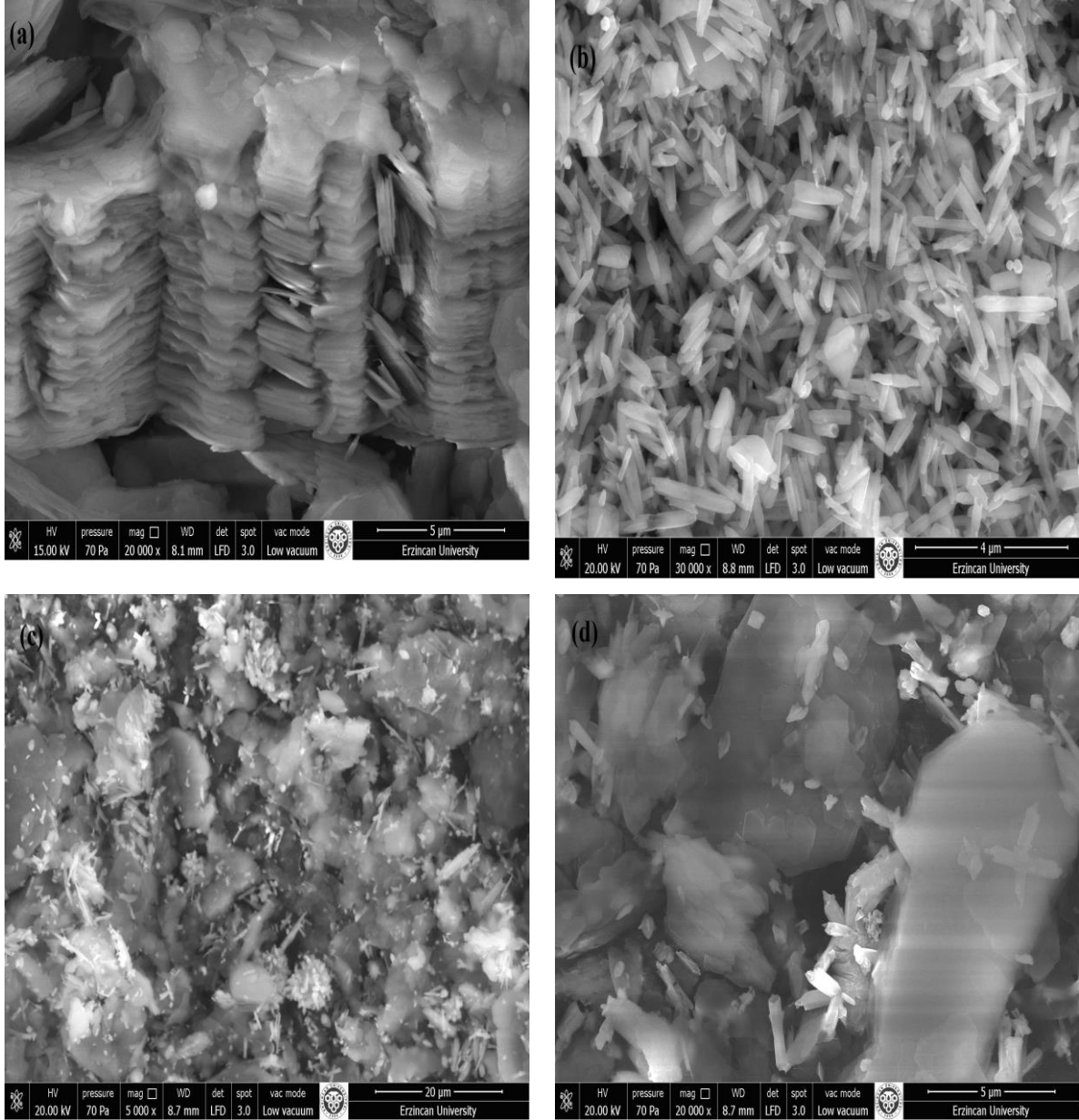
$$\text{Bozulma (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

burada C₀ ve C_t, sırasıyla başlangıç ve tanımlanan zaman aralığında RhB'nin konsantrasyonlarıdır.

3. Bulgular

3.1. Numunelerin SEM görüntülerinin değerlendirilmesi

Numunelerin yüzey morfolojilerini, parçacık boyutlarını ve nanoyapısını incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 2 a,b,c,d). SEM görüntüleri, kaolinin tipik altıgen yapıli plakalarına sahip tabakalı bir yapıda olduğu görülmektedir. Her bir tabaka birbiri üzerine istiflenmiş şekilde dizilmiştir ve özellikle araya-sızma işlemlerinde bu tabakalar açılmaktadır (Çağlar, 2012).



Şekil 2. Numunelerinin SEM görüntüleri (a) Saf kaolin, (b) saf Cu_xZn_(1-x)O ve (c,d) Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompoziti

Saf Cu_xZn_(1-x)O'nin SEM görüntülerinde, metal oksitlerin genişliği 100-250nm arası çubuk ve içi boş tüp benzeri nanoyapılar şeklinde büyüdüğü görülmektedir. Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları kaolin yüzeyi üzerine başarılı bir şekilde dekore edilmiştir ve hem kilin hem de Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları yapısının morfolojik görünümü değişmemiştir (Şekil 2). Metal oksit nanoyapılar kil yüzeyine aynı kristal örgüde dekore olduğu ve kilin tabakaları arasına sızmadığı görülmüştür. Saf

kaolin, Cu_xZn_(1-x)O ve kaolin-Cu_xZn_(1-x)O numunelerinin kimyasal bileşimlerini (% atomik olarak) ve mineralojik yapılarını belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri yapılmış ve elde edilen veriler Tablo 1'de özetlenmiştir. Kaolinin EDX analizinde kil mineralleri için karakteristik olan Si, Al, O ve K elementleri tespit edilmiştir. Si/Al'un sitokiyometrik oranı yaklaşık 1'dir ve bu durum 1:1 kaolin grubu ile uyumludur. Si ve Al atomları

sırasıyla tetrahedral ve oktahedral tabakalarda yer alırken, K çok az miktarda tabakalar arasında yer almaktadır (kaolinin katyon değişim kapasitesi çok azdır) ve bu durum literatürle uyum içerisindedir. Saf Cu_xZn_(1-x)O'in EDX analizlerinde Zn, Cu ve O atomları tespit edilmiştir. Cu+Zn/O oranının yaklaşık olarak 1 olması Cu_xZn_(1-x)O'in başarıyla sentezlendiğini gösterirken, x değeri 0,416 olarak tespit edilmiştir. Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O'in EDX analizlerinde hem kilin karakteristik elementleri (Si, Al, O ve K) hem

de Cu_xZn_(1-x)O'in karakteristik elementleri (Cu, Zn ve O) tayin edilmiştir. Bilhassa K elementinin varlığı Cu_xZn_(1-x)O nanoyapılarının K⁺ iyonlarıyla yer değiştirmediklerini, kilin tabakaları arasına girmeyerek ve sadece kilin yüzeyine dekore olduğunu göstermektedir. Hem saf Cu_xZn_(1-x)O ve hem de kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanoyapılarında Cu/Zn oranlarının yaklaşık olarak aynı değerde olması ise metal oksitlerin aynı kristal yapıda olduklarına işaret etmektedir.

Tablo 1. Numunelerin EDX analizleri (% atomik)

Numune	O	Si	Al	K	Zn	Cu
Kaolin	70,81	14,40	14,18	0,61	---	---
Cu _x Zn _(1-x) O	50,40	---	---	---	28,94	20,66
Kaolin-Cu _x Zn _(1-x) O	65,49	14,99	14,70	0,61	2,45	1,76

3.2. Numunelerin toz XRD verilerinin değerlendirilmesi

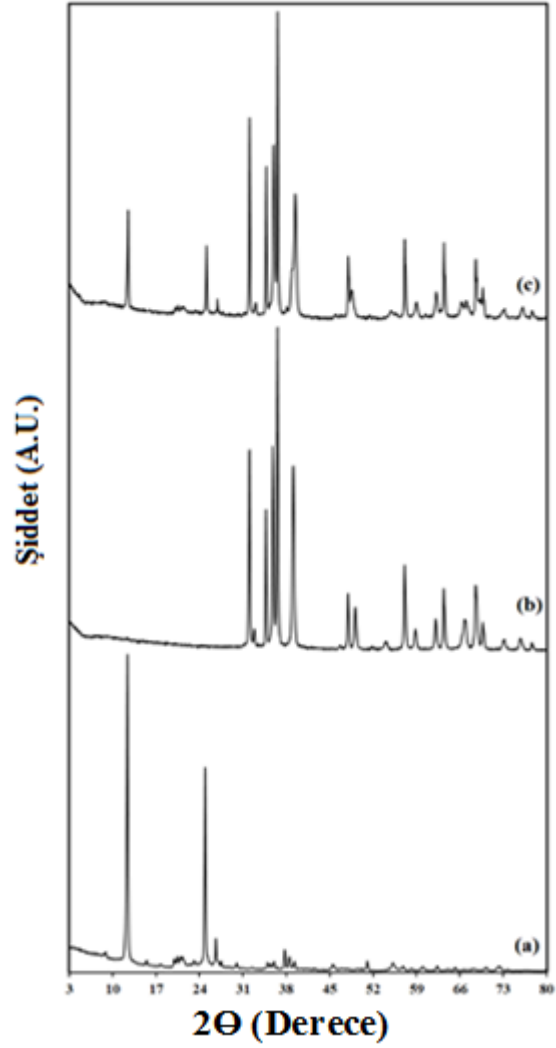
Şekil 3a-c'de saf kaolin, saf Cu_xZn_(1-x)O ve kaolin-Cu_xZn_(1-x)O numunelerinin toz XRD kırınım desenleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Saf kaolinin 12.35, 19.89, 20.35, 21.15, 21.21 ve 24.84 (2θ) açılarında 7,16, 4,46, 4,36, 4,19, 4,20 ve 3,57 Å değerlerine sahip (001), (020), (1-10), (11-1), (1-1-1) ve (002) kırınımına karşılık gelen pikler gözlenmiştir (Çağlar, 2012; Çağlar vd., 2013). Bununla birlikte kil-dışı bileşenlerine ait kırınım piklerinin tespit edilmemesi, kaolinin tamamıyla saf olduğunu göstermektedir. Saf Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının toz XRD kırınımında hem ZnO kristaline hem de CuO kristaline ait karakteristik XRD pikler gözlenmiştir. 31,89, 34,56, 36,38, 47,67, 56,71, 62,99, 66,46, 68,07, 69,20 ve 72,69 (2θ) açılarında ZnO

kristalinin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), ve (004) kırınımına ait XRD piklerinin gözlenmesi; Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının içerisinde ZnO'nün hekzagonal wurtzite yapısında kristallendiğini göstermektedir (JCPDS No:80-0074). Buna ilaveten, 32,78, 35,71, 39,02, 48,44, 54,17, 58,49, 61,67 ve 65,94(2θ) açılarında, CuO'nin (110), (-111), (111), (-202), (020), (202), (-113) ve (022) kırınımına karşılık gelen nispeten zayıf pikler gözlenmiştir (JCPDS No:89-5895). Saf Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının toz XRD kırınımında CuO'e ait piklerin zayıf, ZnO ait piklerin ise kuvvetli oluşu; ZnO kristal örgü içerisinde bakır iyonlarının girdiğini göstermektedir ve bu durum EDX verileriyle de uyum içerisindedir (Li vd., 2019). Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O'in toz XRD spektrumunda hem kaolin hem de Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarından kaynaklanan karakteristik kırınım pikleri gözlenmiştir. Kaolinin d₀₀₁ temel pikinin ve Cu_xZn_(1-x)O'e

ait piklerin pozisyonlarında değişikliklerin olmaması sırasıyla Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının kaolinin tabakaları arasına girmediğini ve bunların aynı kristal yapıda kaolin yüzeyine dekore olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD piklerinin keskin oluşu ise Cu_xZn_(1-x)O'nin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu gösterir ki bu bulgu SEM-EDX ölçümleriyle de doğrulanmıştır (Çağlar vd., 2018).

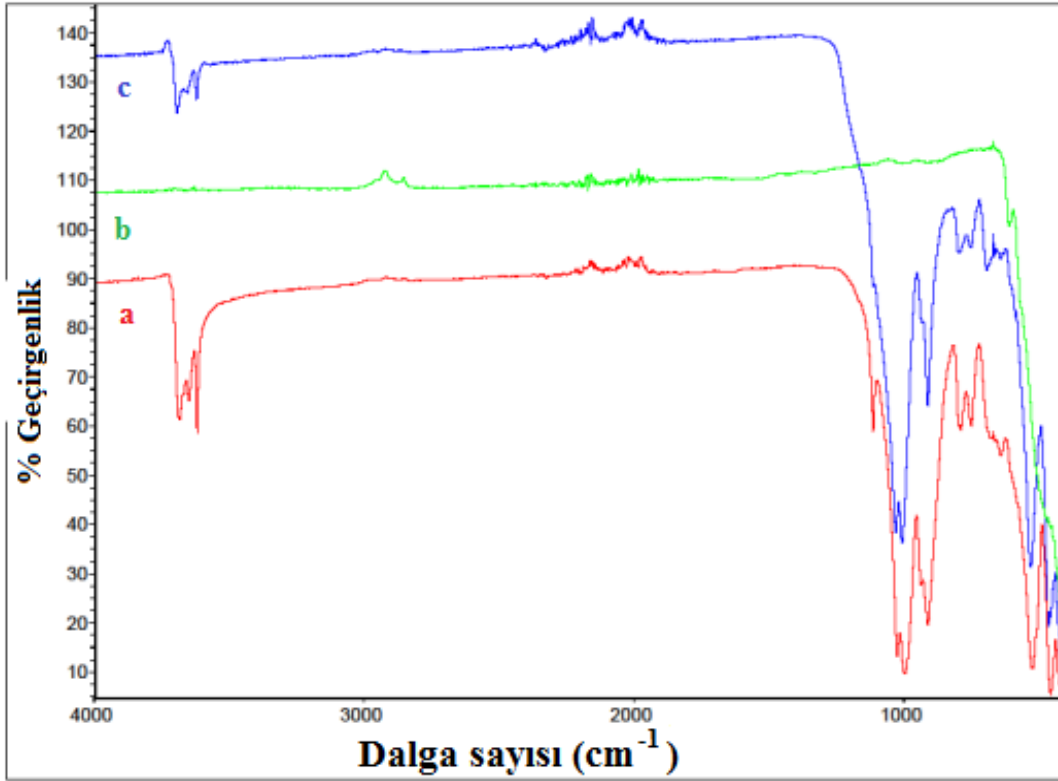
3.3. Numunelerin FTIR verilerinin değerlendirilmesi

Numunelerin FTIR spektrumları Şekil 4'de gösterilmiştir. Saf kaolinin FTIR spektrumunda 3700-3200 cm⁻¹ aralığında yapısal OH gerilmeleri yer alırken 1200-440 cm⁻¹ aralığında ise Si-O gerilmeleri ve yapısal OH eğilmeleri yer almaktadır (Şekil 4a). 3688, 3648 ve 3618 cm⁻¹'deki IR bandları yapısal hidroksillerin gerilmesinden kaynaklanırken, 935, 910 ve 788 cm⁻¹'deki IR bandları ise yapısal hidroksillerin eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. Si-O-Si gerilmeleri 1024 ve 996 cm⁻¹'de güçlü IR bandları şeklinde gözlenirken, Si-O dikey titreşimleri 750 ve 641 cm⁻¹'de, Al-O-Si ve Si-O-Si eğilme titreşimleri ise sırasıyla 523 ve 456 cm⁻¹'de yer almaktadır (Çağlar, 2012; Çağlar vd., 2013). Saf Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının FTIR spektrumunda karakteristik metal-oksijen bandı 475 cm⁻¹'de yer almaktadır (Şekil 4b). Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitin FTIR spektrumunda hem kaoline ait karakteristik IR bandları hem de Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarından kaynaklanan metal-oksijen IR bandı gözlenmiştir.



Şekil 3. Numunelerinin toz XRD kırınım desenleri (a) saf kaolin, (b) saf Cu_xZn_(1-x)O ve (c) kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompoziti

Bu IR bandı kaolinin 456 cm⁻¹ deki bandını sola kaydırarak omuz şeklinde 470 cm⁻¹'de gelmiştir (Şekil 4c). Kaoline ait IR bandlarının yer değiştirmemesi ve yeni IR bandlarının gözlenmemesi Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının kil ile bağ yapmadan kil yüzeyine ve ilgili boşluklara dekore olduğunu göstermektedir ve bu veriler diğer tekniklerle de desteklenmiştir.



Şekil 4. Numunelerinin FTIR spektrumları (a) saf kaolin, (b) saf Cu_xZn_(1-x)O ve (c) kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit

3.4. Numunelerin termik analiz verilerinin değerlendirilmesi

Numunelerin TG/DTG ve DTA verileri Tablo 2’de verilmiştir. Saf kaolinin TG eğrisinde 30-120 °C ve 380-688 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla adsorbe suyun uzaklaşmasından ve dehidroksilasyon işlemiyle metakaolinin oluşumundan kaynaklanan % 0,6 ve % 11,0’lık kütle kayıpları gözlenmiştir. Dehidroksilasyon basamağı DTG eğrisinde 520 °C merkezli gözlenirken, DTA eğrisinde de aynı sıcaklıkta endotermik bir proses olarak kaydedilmiştir (Cheng vd., 2012; Ptacek vd., 2010; Yang vd., 2012). Saf Cu_xZn_(1-x)O’in TG eğrisinde ise 30-70 °C ve 700-882 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla % 0,05 ve % 4,5’lık kütle kayıpları gözlenmiştir. Bu kütle azalmaları sırasıyla nem ve yapıdaki

bazı oksijenlerin uzaklaşmasından kaynaklanır ve DTA eğrisinde de sırasıyla 59 °C ve 859 °C’de endotermik pik şeklinde gözlenmiştir. Son prosesten sonra 1000 °C’ye kadar hafif kütle artışı ise numunenin oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitinin termik analizinde hem kaolin hem de Cu_xZn_(1-x)O’den kaynaklanan kütle kayıpları gözlenmiştir. TG eğrisinde 380-688 °C ve 750-820 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla % 4,7 ve % 0,2’lık bu kütle kayıpları, DTG eğrisinde 550 ve 791 °C merkezli olarak kaydedilmiştir.

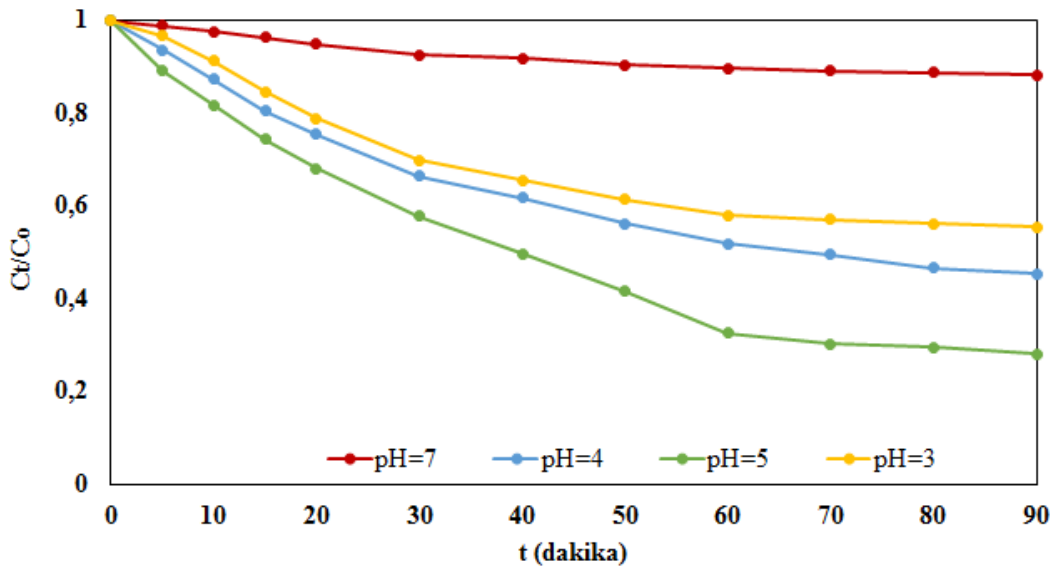
Tablo 2. Numunelerin TG/DTG ve DTA verileri

Numune	TG (°C)	% Kütle	DTG _{max} (°C)	DTA _{max} (°C)
	Sıcaklık Aralığı	Azalması		
K	30-120	0,6	40	41 (endo)
	380-688	11,0	520	521 (endo)
Cu _x Zn _(1-x) O	30-70	0,05	58	59 (endo)
	700-882	4,5	858	859 (endo)
Kaolin-Cu _x Zn _(1-x) O	380-688	4,7	550	551 (endo)
	750-820	0,2	791	793 (endo)

3.5. Numunelerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi:

Fotokataliz tepkimelerinde boyar madde çözeltisinin başlangıç pH'sının, boyarmaddenin fotobozunmasında önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu sebeple Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O yüzeyinde RhB boyarmaddesinin bozunması çözeltinin ilk pH'sı 3-7 aralığında incelenmiştir (Şekil 5). pH 3,4, 5 ve 7 de RhB'nin fotobozunmaları 90 dakika içerisinde sırasıyla % 45,0; 55,0; 72,1 ve 11,8 olarak tespit edilmiştir. Boyar maddenin pH 5 deki bozunması pH 3 ve 4'teki bozunmasına göre daha fazla olmuştur. Bu durum düşük pH'larda Cu_xZn_(1-x)O

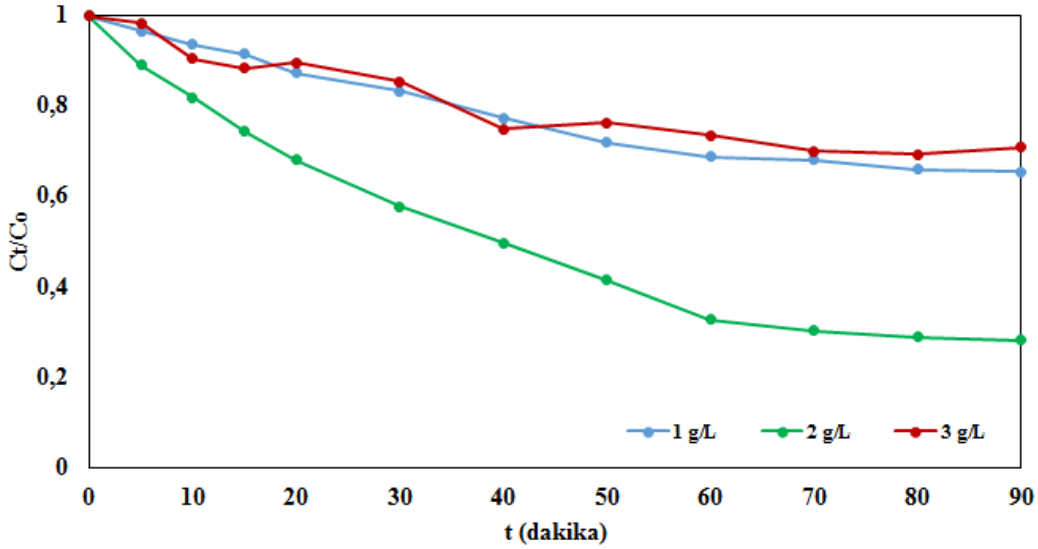
nanoparçacıklarının çözünmesinin daha fazla olması ve katalizörün fotokatalitik etkisinin azalmasıyla açıklanabilir (Gayaa, 2009). Çözeltisinin pH'sı 5 ten 7'ye artırıldığında ise RhB'nin fotokatalitik bozunmasında azalma olmuştur. Bu durum ise artan pH ile dipolar iyon yapısına (zwitterion) sahip olan RhB'nin dimer yapı oluşturarak katalizör yüzeyine tutunmasının azalması ve kil yüzeyindeki Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının da yüzey pozitifliğinin artmasıyla ilişkilidir. Çalışmamızda en fazla bozunmanın pH 5 olmasından ötürü diğer çalışmalar bu pH'da gerçekleştirilmiştir. (Çağlar vd., 2018; Gan vd., 2013; Gayaa vd., 2009).



Şekil 5. pH değerinin RhB'nin fotobozunması üzerine etkisi (Katalizör miktarı: 2g^L⁻¹)

Fotokatalitik bozunma reaksiyonunda uygun katalizör miktarını belirlemek için; RhB'nin bozunması kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit miktarı 1, 2 ve 3 g L⁻¹ olmak üzere üç farklı miktarda alınarak pH 5 ve oda sıcaklığında çalışıldı (Şekil 6). Saf RhB çözeltisi bu şartlarda UVA ışınları altında fotobozunmaya uğramaz iken katalizör katıldığında fotobozunmanın önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Katalizör varlığındaki reaksiyonda, UV ışınlarının kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit yüzeylerindeki metal oksitler tarafından absorplanmasıyla değerlik bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına uyarılması gerçekleşir ve böylece geride (değerlik bandında) de boşluk bırakarak elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasını sağlar. Bu oluşan boşluklar yüzeydeki su molekülleriyle tepkimeye girerek ·OH

radikallerinin oluşmasını sağlarken, elektronlar ise yüzeydeki oksijen molekülleriyle tepkimeye girerek süperoksit radikallerin oluşmasını sağlar. Neticesinde oluşan bu reaktif oksijen türleri bilhassa hidroksil radikalleri boyar madde ile reaksiyona girerek onun daha zararsız kimyasal türlere parçalanmasını gerçekleştirir (Bozkurt Çırak, 2019 ve Çağlar, 2018). Şekil 6'da görüldüğü gibi katalizör miktarı 1 gL⁻¹'den 2.0 gL⁻¹'e arttırıldığında fotobozunmanın %34,6'dan %72,1'e arttığı görülmüştür. Bu durum artan katalizör miktarı ile daha fazla hidroksil radikallerinin üretilmesine sebep olması yanında ayrıca katalizördeki aktif merkezlerin sayısının artmasıyla daha çok miktarda RhB boyar maddesinin yüzeye tutunmasına imkan sağlamasıyla ilişkilidir.



Şekil 6. Katalizör miktarının RhB'nin fotobozunma üzerine etkisi (pH=5)

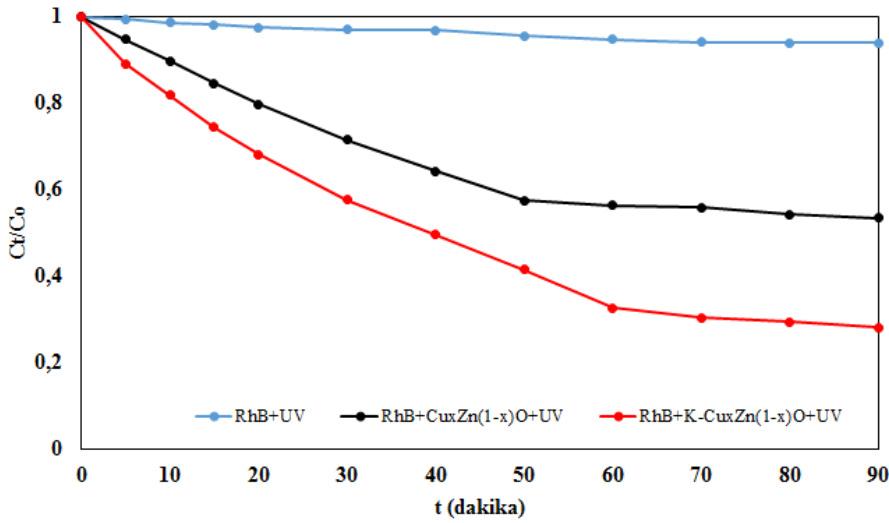
Böylece üretilen hidroksil radikallerinin yüzeye tutunan boyar maddeye ulaşması daha kolay ve daha sıklıkla gerçekleşerek fotokatalitik bozunmanın artmasını sağlamıştır. Buna karşın katalizör miktarı 2.0 gL⁻¹'den 3.0 g L⁻¹'e arttırıldığında, çözeltide kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitin

aggregasyonunun artmasıyla UV ışınlarının çözeltiye nüfusunun ve etkisinin azaltılmasına sebep olması da fotokatalitik bozunmayı azaltmıştır. (Çağlar, 2018; Navalon vd., 2010; Li vd., 2016; Abazari vd., 2016). Çalışmada en fazla fotokatalitik bozunmanın 2g L⁻¹ kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit miktarında

olduğu tespit edilmiştir ve bundan sonraki çalışmalar için katalizör miktarı bu değer olarak belirlenmiştir.

UVA ışınları altında saf kaolin, Cu_xZn_(1-x)O ve kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit numuneleri üzerinde RhB boya çözeltisinin fotobozunması karşılaştırmalı olarak pH 5'te 2 gmL⁻¹ katalizör miktarı alınarak incelenmiştir (Şekil 7). Yukarıda bahsedildiği gibi bu optimum şartlarda saf RhB boyar maddesi UV ışınları altında fotobozunması ihmal edilecek miktardadır. Buna ilaveten saf kaolin, saf Cu_xZn_(1-x)O ve kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit katalizörlüğündeki reaksiyonlarda RhB'nin fotobozunmaları sırasıyla 17,7; 46,6 ve 72,1 olarak belirlenmiştir. Saf kaolin katalizörlüğündeki % 17,7'lik bozunmadan kilin yapısında bulunan metal, metal oksit ve yüzey

hidroksilleri sorumludur (Çağlar, 2013; Li 2016; Wan 2015; De León 2015 ve Wan 2017). Kaolin ve üzerine dekore edilen Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının sinerjik etkisinden ötürü; kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozit katalizörlüğündeki RhB'nin fotokatalitik bozunması saf Cu_xZn_(1-x)O kullanılan reaksiyona göre yaklaşık 1,5 kat daha fazladır. Bu durum Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıklarının platform olarak kullanılan kilin yüzeyinde dekore olması ve UV ışınları ile daha verimli etkileşerek daha fazla reaktif oksijen türlerini oluşturmasından kaynaklanmasına ilaveten yukarıda bahsedildiği gibi kilin RhB boyarmaddeleri adsorplayarak, tutunan RhB moleküllerine daha rahat ulaşım boyar maddeyi daha kolayca parçalanmasından da kaynaklanmaktadır.



Şekil 7. RhB'nin fotobozunması (pH 5, katalizör miktarı: 2gL⁻¹)

RhB boya maddesinin sulu çözeltideki bozunma kinetiğini tanımlamak için yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli kullanılmış ve deneysel veriler bu kinetik modele göre değerlendirilmiştir (Şekil 8).

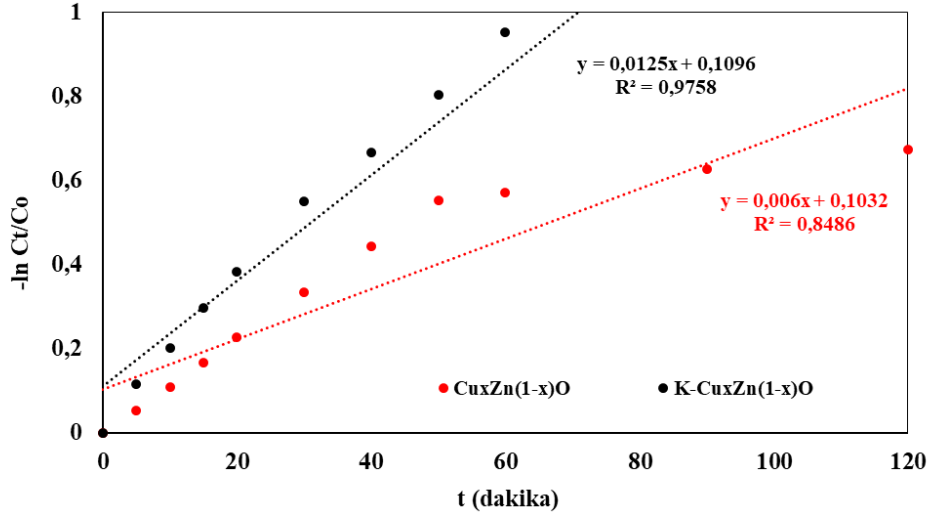
Yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetik aşağıdaki eşitlik (2) ile ifade edilebilir:

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{göz} \times t \quad (2)$$

Burada; C₀, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden hemen sonra (dark çalışmasından sonra) ve UV ışınları verilmeden önceki RhB'nin başlangıçtaki konsantrasyonu, C_t, t ışınlama zamanındaki RhB konsantrasyonu, K_{göz} gözlenen yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak⁻¹) ve t ışınlama süresidir (dak). K_{göz} sabitleri, ln (C₀/C_t)'ye karşı zaman (t) grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanmıştır. Gözlenen

birinci derece hız sabitleri ve karşılık gelen korelasyon katsayıları saf Cu_xZn_(1-x)O ve kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompoziti için

sırasıyla 0.006 (R²=0,8486), ve 0,0125 dak⁻¹ (R²=0,9758) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8. RhB'nin parçalanması için yalancı-birinci dereceden kinetik grafiği

Bu verilere göre kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitin katalizörlüğünde RhB boyarmaddesinin sulu çözeltide fotokatalitik bozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik izlediği görülmektedir.

4. Sonuç

Kaolin tabakaları üzerine yaklaşık 100-250nm genişliğe sahip Cu_xZn_(1-x)O nanoparçacıkları dekore edildi ve elde edilen kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitin yapısı çeşitli analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Bu nanokompozitin katalizör olarak kullanıldığı RhB'nin UV ışınları altında fotokatalitik bozunması pH 5'te 90 dakika içerisinde %72,1 verimle gerçekleşti.

Kaolin-Cu_xZn_(1-x)O nanokompozitin kullanıldığı bozunma reaksiyonu saf Cu_xZn_(1-x)O'a nispeten daha büyük hız sabiti ve korelasyon katsayısına sahip olarak birinci dereceden kinetiği takip etti. Çevre dostu, kolay uygulanabilirlik ve yüksek verim gibi özelliklere sahip olan bu nanokompozitin sulardan boyar maddelerin ve/veya diğer kirleticilerin temizlenmesi için

heterojen katalizör olarak kullanımı çalışılabilir.

5. Kaynaklar

Abazari R., Mahjoub A.R., Sanati S., 2016. "Magnetically recoverable Fe₃O₄-ZnO/AOT nanocomposites: synthesis of a core-shell structure via a novel and mild route for photocatalytic degradation of toxic dyes", *J. Mol. Liq.* 223,1133-1142.

Adeleke, J.T., Theivasanthi T., Thiruppathi M., Swaminathan M., Akomolafe T., Alabi A.B., 2018. "Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles", *Applied Surface Science*, 455, 195-200.

Amorim, C.C., Leão, M.M.D. Moreira, R.F.P.M., Fabris, J.D., Henriques, A.B., 2013. "Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-fentonlike processes", *Chem. Eng. J.* 224, 59-66.

Biabani-Ravandi A., Rezaei M., 2012. "Low temperature CO oxidation over Fe-Co mixed

- oxide nanocatalysts”, *Chem. Eng. J.* 184, 141–146.
- Bozkurt Çırak B., Çağlar B., Kılınç T., Morkoç Karadeniz S., Erdoğan Y., Kılıç S., Kahveci E., Ekinci A.E., Çırak Ç., 2019. “Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity”, *Materials Research Bulletin* 109, 160-167.
- Carabineiro S.A.C., Bastos S.S.T., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., Delgado J.J., Figueiredo J.L., 2010. “Carbon monoxide oxidation catalysed by exotemplated manganese oxides”, *Catal. Lett.* 134,217–227.
- Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D, Qiao N., Hu M., Ma H., 2016. “Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite”, *Appl. Clay Sci.* 119, 132–140.
- Cheng H., Liu Q., Yang J., Ma S., Frost R.L., 2012. “The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review” *Thermochim. Acta*, 545, 1-13.
- Cottet L., Almeida C.A.P., Naidek N., Viante M.F., Lopes M.C., Debacher N.A., 2014. “Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media”, *Appl. Clay Sci.* 95,25–31.
- Çağlar B., 2012. “Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite”, *Journal of Molecular Structure*, 1020, 48–55.
- Çağlar B., Çırak Ç., Tabak A., Afşin B., Eren E., 2013. “Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers”, *Journal of Molecular Structure*, 1032, 12–22.
- Çağlar, B., Keleş Güner, E., Keleş, K., Özdokur, K.V., Çubuk, O., Çoldur, F., Çağlar, S., Topcu, C., Tabak, A., 2018. “Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities”. *Solid State Sci.* 83, 122–136.
- Dědková K., Kutláková K., Mamulová M., Kukutschová J., 2016. “The Study of the Antibacterial Activity of Kaolinite/ZnO Composites”, *Advanced Science Letters*, 22, 3, 695-698.
- De León M.A., Sergio M., Bussi J., 2013. Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique, *React. Kinet. Mech. Catal.* 110, 101–117.
- Fakhri A., Azad M., Tahami S., 2017. “Degradation of toxin via ultraviolet and sunlight photocatalysis using ZnO quantum dots/CuO nanosheets composites: preparation and characterization studies”. *J Mater Sci Mater Electron* 28 (21), 1–6.
- Fatimah I., Wang S., Wulandari D., 2011. “ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue”, *Appl. Clay Sci.* 53, 553–560.
- Gan P.P., Li S.F.Y., 2013. “Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process”, *Chem. Eng. J.* 229, 351–363.
- Gayaa U.I., Abdullah A.H., Zainal Z., Hussein M.Z., 2009. “Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions”, *Journal of Hazardous Materials* 168, 57–63.
- Ghosh S., Goudar V.S., Padmalekha K.G., Bhat S.V., Indi S.S., Vasan H.N., 2012. “ZnO/Ag nanohybrid: synthesis, characterization, synergistic antibacterial activity and its mechanism”. *Rsc Adv* 2(3):930–940.
- Gusain, R., Gupta K., Joshi P., Khatri O.P., 2019, “Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009.
- Karlsson H.L., Cronholm P., Gustafsson J., Möller L., 2008. “Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A

- Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes”, *Chem. Res. Toxicol.*, 21, 9, 1726-1732.
- Kumar P., Joshi C., Barras A., Sieber B., Addad A., Boussekey L., Szunerits S., Boukherroub R., Suman L.J., 2017. “Core-shell structured reduced graphene oxide wrapped magnetically separable rGO@CuZnO@Fe₃O₄ microspheres as superior photocatalyst for CO₂ reduction under visible light”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 654-665.
- Kuşvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O.M., Yavuz H.I., Erbatur O., 2004. “Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution”, *J. Hazard Mater.* 109, 85–93.
- Kutláková K.M., Jonáš T., Peikertová P., 2015. “Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 392-400.
- Kutláková, K.M., Peikertová, P., Hroch, D., Herman, L., Tokarský J., 2019. “Photoactive and Non-Hazardous Kaolinite/ZnO Nanocomposite: Characterization and Reproducibility of the Preparation Process”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 5, 2862-2868.
- Li, W. Wan D., Wang, Chen G. K., Hu Q., Lu L., 2016. “Heterogeneous Fenton degradation of Orange II by immobilization of Fe₃O₄ nanoparticles onto Al-Fe pillared bentonite”, *Kor. J. Chem. Eng.* 33, 1557–1564.
- Li X., Che Y., Lv Y., Liu F., Wang Y., Zhao C., Liu C., 2019. “Synthesis and characterization of CuZnO@GO nanocomposites and their enhanced antibacterial activity with visible light”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89, 672–684.
- Mardani H.R., Forouzani M., Ziari M., Biparva P., 2015. “Visible light photo-degradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 27-33.
- Navalon S., Alvaro M., Garcia H., 2010. “Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites”, *Appl. Catal. B Environ.* 99, 1–26.
- Pandian L., Rajasekaran R. and Govindan, P., 2018. “Synthesis, characterization and application of Cu doped ZnO nanocatalyst for photocatalytic ozonation of textile dye and study of its reusability”, *Materials Research Express*, 5, 11.
- Ptacek P., Kubatova D., Havlica J., Branstetr J., Soukal F., Opravil T., 2010. *Powder Technol.* 204, 222.
- Rauf M.A., Meetani M.A., Hisaindee S., 2011. “An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals”, *Desalination* 276, 13–27.
- Reemtsma, T., Jekel, M., 2006. “Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence”, *Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds*.
- Roduner, E. 2006. “Size matters: why nanomaterials are different”. *Chem. Soc. Rev.* 35(7), 583–592.
- Saravanan R., Karthikeyan S., Gupta V.K., Sekaran G., Narayanan V., Stephen A., 2013. “Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination”, *Mater. Sci. Eng. C* 33, 91–98.
- Shekofteh-Gohari M., Habibi-Yangjeh A., 2015. “Ternary ZnO/ Ag₃VO₄/ Fe₃O₄/ nanocomposites: novel magnetically separable photocatalyst for efficiently degradation of dye pollutants under visible-light irradiation”, *Solid State Sci.* 48, 177–185.
- Shekofteh-Gohari M., Habibi-Yangjeh A., 2016. “Fabrication of novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts through photosensitization of Fe₃O₄/ZnO with CuWO₄”, *J. Ind. Eng. Chem.* 44, 174–184.
- Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q., 2015. “Adsorption and heterogeneous

degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material”, *Appl. Surf. Sci.* 349, 988–996.

Wan D., Wang G., Li W., Wei X., 2017. “Investigation into the morphology and structure of magnetic bentonite nanocomposites with their catalytic activity”, *Appl. Surf. Sci.* 413, 398–407.

Wang W., Tadé M.O., Shao Z., 2015. “Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment”, *Chem. Soc. Rev.* 44, 5371–5408.

Yang S., Yuan P., He H., Qin Z., Zhou Q., Zhu J., Liu D., 2012. *Appl. Clay Sci.* 62–63, 8.

Zhou C.H., Zhang D., Tong D.S., Wu L.M., Yu W.H., Ismadji S., 2012. “Paper-like composites of cellulose acetate-organo-montmorillonite for removal of hazardous anionic dye in water”, *Chem. Eng. J.* 209, 223–234.

Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Akkari M., Khaorapapong N., and Ogawa M., 2019. “Photoactive nanoarchitectures based on clays incorporating TiO₂ and ZnO nanoparticles”, *Beilstein J. Nanotechnol.* 10, 1140–1156.