

CuCoO₂ Parçacıkları ile Yeni Metal Oksit Kompozitlerin Üretimi ve Kirleticilerin Uzaklaştırılmasında Kullanılması

Sami DURSUN*¹

¹Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
42250, Konya, Türkiye

(Alınış / Received: 01.02.2022, Kabul / Accepted: 28.03.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2022)

Anahtar Kelimeler

Delafosfit,
Elektro-eğirme,
Fotokataliz,
Hidrotermal,
Metal oksit

Öz: Elektro-eğirme metodu ile sentezlenen metal oksit nanofiberleri üzerine hidrotermal yöntem ile sentezlenen delafosfit parçacıkları ağırlıkça farklı oranlarda dekore edilerek heteroyapılı fotokatalizörler elde edilmiştir. Kalay kaynaklı metal oksitin, bakır kaynaklı delafosfitin ve oluşturdukları heteroyapılı malzemelerin mikroyapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özellikleri karakterize edilmiş ve bu malzemelerin başarılı bir şekilde üretildiği tespit edilmiştir. Ayrıca farklı ağırlık yüzdelerinde delafosfit dekore edilen heteroyapıların aktiviteler sistematik olarak incelenmiş, en iyi sonucu veren numunenin Ağ.%0,40 delafosfit içeren metal oksit nanofiberi olduğu görülmüştür. Bu fotokatalizör kullanılarak görünür ışık ışıması altında 90 dk'da metilen mavisi (MM) boyasının neredeyse tamamına yakınının (%95,8) bozunduğu tespit edilmiştir. Metal oksit nanofiber fotokatalizörüne kıyasla delafosfit dekore edilmiş metal oksit fotokatalizörü MM boyasının bozunma hızında %58,5'lik bir artış sağlamıştır. Fotokatalitik aktivitedeki bu gelişme; metal oksit nanofiberinin dar bant aralığına sahip delafosfit parçacıkları ile oluşturduğu heteroyapının daha fazla ışığı soğurumu sayesinde daha fazla e^-h^+ çifti oluşturması ile ilişkilendirilebilir.

Production of New Metal Oxide Composites with CuCoO₂ Particles and Their Use in Pollutant Removal

Keywords

Delafossite,
Electrospinning,
Photocatalysis,
Hydrothermal,
Metal oxide

Abstract: Heterostructured photocatalysts were obtained by decorating delafossite particles synthesized by hydrothermal method on metal oxide nanofibers synthesized by electrospinning method at different weight ratios. Microstructural, morphological, optical and electrochemical properties of tin-sourced metal oxide, copper-derived delafossite and the heterostructured materials they formed were characterized and it was determined that these materials were produced successfully. In addition, the activities of heterostructures decorated with delafossite at different weight percentages were systematically examined, and it was seen that the best result was metal oxide nanofiber containing 0.40 wt.% delafossite. It was determined that almost all (95.8%) of the methylene blue (MB) dye was degraded in 90 min under visible light irradiation. Compared to the metal oxide nanofiber photocatalyst, the delafossite decorated metal oxide photocatalyst provided a 58.5% increase in the degradation rate of the MB dye. This improvement in photocatalytic activity; It can be associated with the heterostructure formed by the metal oxide nanofiber with the narrow band gap delafossite particles, forming more e^-h^+ pairs thanks to more light absorption.

1. Giriş

Organik kirleticilerin doğa tarafından ayrıştırılması veya yok edilmesi oldukça zordur ve çevreye verdikleri zararın yanı sıra insan sağlığı için de ciddi tehdit oluşturmaktadırlar [1, 2]. Örneğin, sularda bulunan kirlilikler, sulardaki canlıların biyolojik ve

fotokimyasal aktivitelerini engelleyebilir ve bu canlıların yaşamını önemli ölçüde etkiler [3, 4]. Ayrıca, boyaların büyük bir kısmı, oldukça toksik ve kanserojen özelliğe sahip olup insanlarda, karaciğer, böbrek ve hatta beyin hasarına bile neden olabilirler [3, 5]. Şimdiye kadar, boya içeren atık suların arıtılmasında; çöktürme, filtrasyon, adsorpsiyon gibi

metodlar kullanılmıştır [6]. Ancak, mikro kirleticileri parçalamak için özel olarak tasarlanmadıkları için ortaya çıkan kirleticilerin tamamen giderilmesinde yetersiz kalabilmektedirler [7, 8]. Son yıllarda, elektrokimyasal, sonoliz ve fotokataliz gibi organik kirleticilerin giderilmesi için birkaç gelişmiş oksidasyon prosesi kullanılmıştır. Bu proseslerden biri olan fotokataliz, kolay uygulanabilirliği, yüksek verimliliğe sahip oluşu, tekrarlanabilirliği, toksik olmayışı, uygulama esnasında sadece atmosferik oksijeni kullanması ve ekonomik olması nedeniyle organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça tercih edilmektedir [9, 10]. Fotokataliz tekniğinde ki en önemli iki unsur, UV veya güneş ışığı ve kullanılan fotokatalizördür. Fotokataliz tekniğinde fotokatalizör olarak yarı iletken metal oksitler oldukça tercih edilmektedir [11].

Yarı iletken metal oksitler, organik kirleticilerin giderilmesi için dikkate değer bir fotokatalitik aktivite sergilerler [3]. Titanyum dioksit (TiO₂), kalay dioksit (SnO₂) ve çinko oksit (ZnO) yarı iletken metal oksitler arasında en çok dikkat çeken yarı iletken fotokatalizörlerdir. Bu malzemeler genellikle yüksek fotokatalitik aktivite sergilerler. Ayrıca bu malzemeler, yüksek fotokararlılık gösteren, düşük toksisiteli, ekonomik malzemelerdir. Özellikle TiO₂, son zamanlarda fotokataliz uygulamalarında hem araştırma hem de endüstriyel açıdan oldukça ilgi çekmektedir [12, 13]. SnO₂'de, TiO₂'ye benzer fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikler sergilemesiyle, fotokatalizör olarak kullanılmaya elverişli bir yarı iletken [14-18]. SnO₂ yüksek kimyasal ve termal kararlılığı sahiptir [19]. Ek olarak SnO₂, ikincil bir kirlilik oluşturmamaktadır [20]. Ancak, SnO₂'nin fotokataliz uygulamalarda kullanılmasının diğer birçok yarı iletken olduğu gibi bazı önemli sınırlamaları mevcuttur. Bu sınırlamalardan ilki, SnO₂'nin, geniş bant aralığı sahip olması nedeniyle güneşten gelen ışığın büyük bir kısmı kullanamamasıdır. Bir diğer sınırlama ise, diğer yarı iletkenlerde olduğu gibi SnO₂ yarı iletkeninde de, elektron-boşluk (e^-h^+) çiftlerinin rekombinasyon eğiliminde olması fotokatalitik aktiviteyi düşürebilir. Son sınırlama ise, yarı iletkendeki yük taşıyıcıların zayıf ayrılma isteği sergilemesidir [21]. Bahsi geçen bu sınırlamaları gidermek için kullanılan yöntemlerden birisi, dar bant aralığına sahip p-tipi delafositlerin kullanılmasıdır [22].

Şimdiye kadar ki çalışmalar delafositlerin hem kendilerinin hem de n-tipi bir malzeme ile oluşturdukları p-n heteroyapılı bileşiklerinin, boya kirleticilerinin giderilmesi gibi uygulamalarda oldukça önemli olduğunu ortaya koymuştur [23, 24]. Delafositler, birlikte kullanıldıkları malzemenin yük taşıyıcıların yüksek mobilitate göstermesini sağlar. Delafositler ayrıca, malzemedeki e^-h^+ çiftlerinin ayrılmasını kolaylaştırır. Bu özellikler araştırmacıları, delafositleri fotokatalizör olarak kullanma düşüncesine teşvik etmiştir [25, 26]. Delafositlerin,

gaz sensörü, fotokatalizör ve güneş pili olarak kullanıldığı çalışmalar [24, 25, 27, 28]. CuCo₂ delafositi, etkinliği, kimyasal ve elektrokimyasal stabilite, yüksek katalitik aktivitesi ve iyi korozyon direnci sergilemesi nedeniyle oldukça dikkat çekmiştir [29]. CuCo₂ delafositi, termo-elektrik malzemesi ve süper kapasitör v.b olarak çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır [30, 31]. Ayrıca, bir çalışmada CuCo₂, BiVO₄ filminin yük ayrımını ve transfer verimliliğini artırmak için yardımcı fotokatalizör olarak da kullanılmıştır [32]. Şu ana kadar CuCo₂ ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur ve bildiğimiz kadarıyla CuCo₂'nin fotokatalitik özellikleri ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada, literatürde ilk defa bakır kaynaklı delafosit (CuCo₂) parçacıkları, metal oksit (SnO₂) ile birlikte fotokataliz çalışmasında kullanılmıştır. CuCo₂ delafositleri hidrotermal yöntemle parçacık formunda üretilmiştir. CuCo₂ parçacıkları, elektro-eğirme yöntemiyle üretilen SnO₂ nanofiberleri üzerine dekore edilmiş ve yeni bir p-n heteroyapılı fotokatalizör elde edilmiştir. CuCo₂'nin ve SnO₂ ile oluşturdukları heteroyapıların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisinin (MM) görünür ışık ışınması altında fotodegradasyon çalışmaları yapılmış ve karakterizasyon sonuçları ile fotodegradasyon özelliği arasındaki ilişki ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Ayrıca fotokatalizörlerin bant yapısı ve aktif tür tespiti gerçekleştirilmiştir.

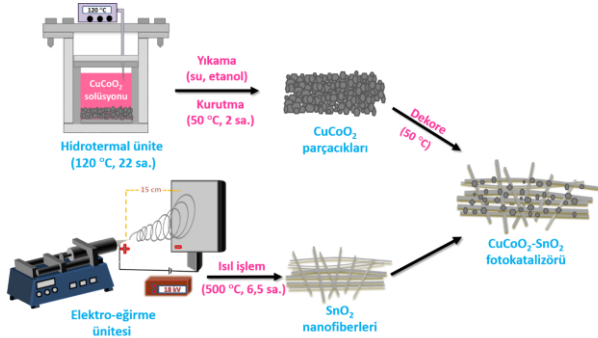
2. Materyal ve Metot

2.1. CuCo₂ parçacıklarının ve SnO₂ nanofiberlerinin sentezi

Saf CuCo₂ parçacıklarının eldesinde kullanılan tüm başlangıç kimyasalları ek bir saflaştırma uygulanmadan kullanılmıştır. CuCo₂ parçacıkları üç basamakta üretilmiş olup, birinci basamakta, oda sıcaklığında 15 mmol bakır nitrat hemipentahidrat (Cu[NO₃]₂.2.5H₂O, %98, Alfa Aesar), 15 mmol kobalt nitrat hekzahidrat (Co[NO₃]₂.6H₂O, %98, Alfa Aesar) ve 30 mmol polivinilpirolidon (PVP, M_A=1300000, Sigma Aldrich) ultra saf su içerisinde (H₂O, Direnç >18.2MΩ.cm) 15 dakika boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Aynı zamanda başka bir beher içerisinde sodyum hidroksit (4,40 g) ultra saf su (15 ml) içersine ilave edilerek çözülmüştür. Ardından sodyum hidroksit çözeltisi, karışmakta olan diğer çözelti içersine ilave edilmiştir. Eflatun renkli çözelti (100 ml toplam hacim) homojenleştirme için 10 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. İkinci aşamada, çözelti bir hidrotermal üniteye aktarılmış ve hidrotermalin kapağı sıkıca kapatılmıştır. Ardından 120 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 22 saat tutulmuştur.

Daha sonra hidrotermal kabın oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Nihai aşamada ise, çökelti teflon kap içersinden alınmış ve üç defa saf su ile ardından üç defa etanol (C₂H₅OH, %99, Sigma Aldrich)

ile temizlenmiştir. Elde edilen ürün fırında 12 saat boyunca 50 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen gri renkli parçacıklar gerekli karakterizasyonlar için hazırlanmıştır. CuCoO₂ parçacıklarının ve SnO₂ nanofiberlerinin üretimi ile ilgili şematik gösterim Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. CuCoO₂ parçacıkları ve SnO₂ nanofiberlerinin sentezine ait şematik gösterim

SnO₂ nanofiberleri, üretim yöntemi önceki çalışmamızda ayrıntılı bir şekilde verildiği gibi elektro-eğirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir [33]. Çalışmada kullanılacak heteroyapılar, SnO₂ nanofiberlerine farklı miktarlarda (ağ.%0,25-1,25) CuCoO₂ dekore edilerek üretilmiştir. Elde edilen örneklerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR, Bruker, VERTEX-70 marka), X-ışını kırınım (XRD, Bruker D8 Advance marka), Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Zeiss Gemini 500 marka), UV-Visible spektrofotometresi (UV-Vis, VWR 3100-PC marka) yöntemleri ve Mott-Schottky (Gamry Interface 1010B marka) ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Analiz yöntemlerinin detayları ve fotokataliz testleri daha önceki çalışmamızda ayrıntılı bir biçimde verilmiştir [34].

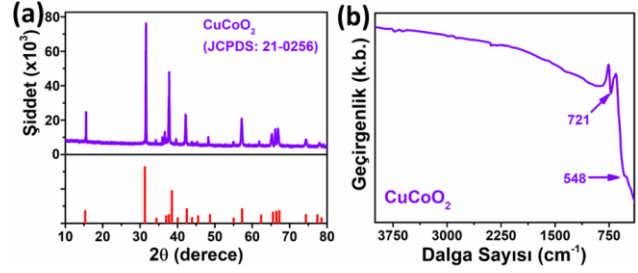
3. Bulgular

3.1. CuCoO₂ parçacıklarının karakterizasyonu

Hidrotermal yöntemle üretilen CuCoO₂ parçacıklarının kristal yapısı ve faz tanımlaması XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 2a'da CuCoO₂'ye ait XRD deseni verilmiştir. XRD desenindeki piklerin 2θ değerleri, CuCoO₂'nin monoklinik tenorit yapısına (JCPDS: 45-0937) sahip olduğunu göstermiştir. Bu XRD deseninde herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır ve tüm pikler CuCoO₂'ye aittir. Ayrıca Şekil 2a'nın alt kısmında ilgili JCPDS kartına dayalı teorik pik konumları verilmiştir [35].

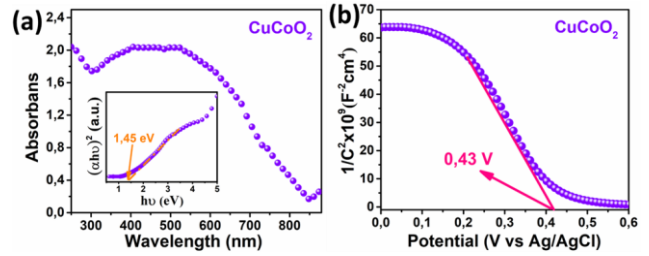
CuCoO₂ parçacıklarının başarılı bir şekilde üretildiğini daha da ortaya çıkarmak için FT-IR analizi yapılmıştır (Şekil 2b). Şekil 2b'de verilen FT-IR spektrumu, hidrotermal yöntemle üretilmiş CuCoO₂ parçacıklarına aittir. 800 ila 450 cm⁻¹ frekansları arasında bulunana pikler sırasıyla CuCoO₂ parçacıklarının bükülme ve gerilme titreşimleri ile

ilişkilidir [36]. Ayrıca bu spektrum, organik bileşiklerin ve safsızlıkların başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 2. (a) CuCoO₂ parçacığına ait X-ışını kırınım deseni ve (b) FT-IR spektrumu

UV-Vis spektrofotometre kullanılarak CuCoO₂ parçacıklarının optik özellikleri incelenmiştir. CuCoO₂ parçacıklarına ait soğurum spektrumu Şekil 3a'da verilmiştir. Soğurum spektrumundan da anlaşılacağı üzere, CuCoO₂ sadece UV bölgesinde değil aynı zamanda görünür ışık bölgesinde de soğurum kapasitesine sahiptir. CuCoO₂ parçacıkları için soğurum kıyısı 880 nm olarak belirlenmiştir. CuCoO₂ parçacıklarına ait bant aralığı Tauc denklemi kullanılarak 1,45 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 3a'da iç resim olarak verilmiştir. Bu değer literatürde CuCoO₂ için bildirilen değerlerle uyumluluk göstermektedir [37].

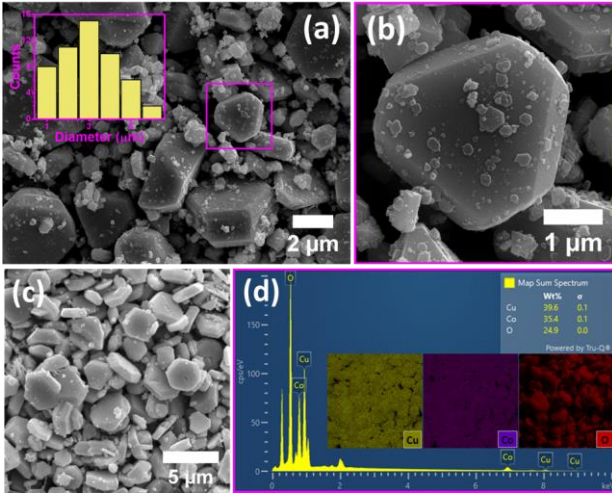


Şekil 3. CuCoO₂'nin (a) UV-Vis spektrumu ve (b) Mott-Schottky grafiği (şekil 3a'da iç resim olarak $(ah\nu)^2-h\nu$ grafiği verilmiştir)

Şekil 3b, CuCoO₂ filmleri için elektriksel potansiyele karşılık 1/C² değişimini göstermektedir. CuCoO₂'ye ait Mott-Schottky eğrisinin negatif eğime sahip olması CuCoO₂'nin p-tipi yarı iletken olduğunu göstermektedir.

Şekil 4a'da, CuCoO₂ parçacıklarına ait FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden CuCoO₂'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Şekilden, CuCoO₂ parçacıklarının mikron boyutunda olduğu anlaşılmaktadır. FE-SEM görüntüsünün farklı bölgelerinden imageJ programı kullanılarak yapılan ölçümler neticesinde CuCoO₂ parçacıklarının boyutlarının ortalama 3±2 µm olduğu tespit edilmiştir (parçacık boyutu dağılım histogramı Şekil 4a'da iç resim olarak verilmiştir). Şekil 4c'deki FE-SEM görüntüsü üzerinden elementel haritalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4d'de verilen EDX spektrumu, numunenin Cu, Co ve O elementlerinden oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca Cu, Co ve O

elementlerinin elementel haritalamaları Şekil 4d'de iç resim olarak verilmiştir.



Şekil 4. CuCoO₂ parçacıklarının (a) 10000 büyütme FE-SEM görüntüsü (parçacık boyutu dağılım histogramı iç resim olarak verilmiştir), (b) yakınlaştırılmış (50000 büyütme) FE-SEM görüntüsü, (c) elementel haritalamanın gerçekleştirildiği 10000 büyütme FE-SEM görüntüsü ve (d) EDX spektrumu (Cu, Co ve O elementlerine ait FE-SEM element haritalama görüntüleri iç resim olarak verilmiştir)

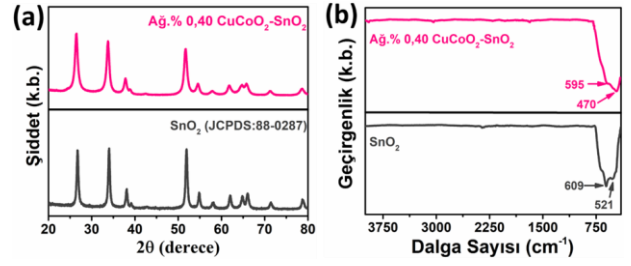
3.2. CuCoO₂-SnO₂ heteroyapılarının karakterizasyonu

İlk olarak, farklı ağırlıkça yüzdelerde ki (%0,25, 0,40, 0,50, 0,75, 1,00 ve 1,25) CuCoO₂ içeren CuCoO₂-SnO₂ heteroyapıları hazırlanıp, fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir. En yüksek fotokatalitik aktivite ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısı tarafından sergilenmiştir. En iyi fotokatalitik aktivite sergileyen heteroyapının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

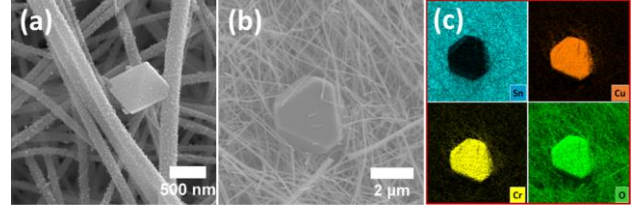
Şekil 5a'da, SnO₂'nin ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısının XRD desenleri verilmektedir. Şekil 5a'da alt kısımda verilen X-ışını kırınım deseni, 500 °C'de tavllanmış SnO₂ nanofiberine ait olup, tüm pikler SnO₂'nin rutil yapısına (JCPDS:88-0287) aittir. Şekil 5a'da üst kısımda verilen X-ışını kırınım deseni ise ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısına ait olup, SnO₂ nanofiberinin desenine benzerlik göstermektedir ve CuCoO₂'ya ait belirgin bir pik gözlemlenmemektedir.

Bu durum, CuCoO₂'ya ait piklerin, SnO₂ nanofiberine ait piklerle örtüşebilme ihtimaline bağlanmıştır. Ayrıca heteroyapıdaki ağırlıkça %0,40 CuCoO₂, oldukça düşük bir miktar olduğu için muhtemelen XRD'nin saptama sınırının altındadır.

SnO₂'nin ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısının FT-IR spektrumları Şekil 4b'de verilmiştir. Ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısına ait spektrumdaki piklerin daha düşük frekanslara kayması SnO₂ nanofiberlerinde CuCoO₂ varlığı ile ilişkilendirilir [22].



Şekil 5. SnO₂ nanofiberleri ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapılarına ait (a) X-ışını kırınım desenleri ve (b) FT-IR spektrumları

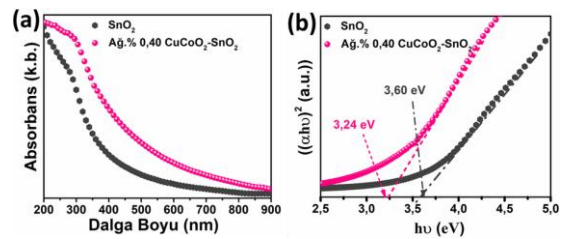


Şekil 6. Ağırlıkça %0,40 CuCoO₂ dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin (a) yakınlaştırılmış 100000 büyütme FE-SEM ve (b) 30000 büyütme FE-SEM görüntüsü

Şekil 6'da, ağırlıkça %0,40 CuCoO₂ dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6a'da, dekore numuneye ait FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Alınan görüntülerden SnO₂ nanofiberlerinin yüzeylerinin oldukça pürüzlü ve ortama çaplarının 170 nm civarında olduğu gözlemlenmiştir. Diğer taraftan dekore edilen CuCoO₂ parçacıklarının SnO₂ nanofiberlerine nazaran daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elementel haritalama işlemleri Şekil 6b'de verilen FE-SEM görüntüsü üzerinden gerçekleştirilmiştir. FE-SEM görüntüsü üzerinden gerçekleştirilen haritalama ile Sn, Cu, Co ve O elementlerinin varlığı kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar dikkate alındığında, CuCoO₂ parçacıkları ile SnO₂ nanofiberlerinin temas halinde olduklarını kanıtlanmaktadır.

SnO₂ ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapılarının optik özellikleri; soğurum ve bant aralığı ölçümleri Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7a'da, SnO₂ ve dekore numuneye ait soğurum spektrumları verilmiştir.

Şekilden anlaşılacağı üzere, ağırlıkça heteroyapının malzemenin soğurum kenarının SnO₂'ye göre görünür bölgeye doğru kaydığı aşırıdır. Bunun nedeni CuCoO₂ parçacıklarının SnO₂'ye kıyasla dar bir bant aralığına sahip olması gösterilebilir.



Şekil 7. SnO₂ nanofiberlerinin ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapılarının (a) UV-Vis spektrumları ve (b) $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri

SnO₂ ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ numunelerine ait bant aralığı değerleri Tauc eşitliği kullanarak hesaplanmıştır. SnO₂'ye ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısına ait bant aralığı enerjileri sırasıyla 3,60 ve 3,24 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 7b'de verilmiştir [38]. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısının SnO₂ nanofiberine kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite sergilemesi beklenir.

3.3. Fotokatalitik özellikler

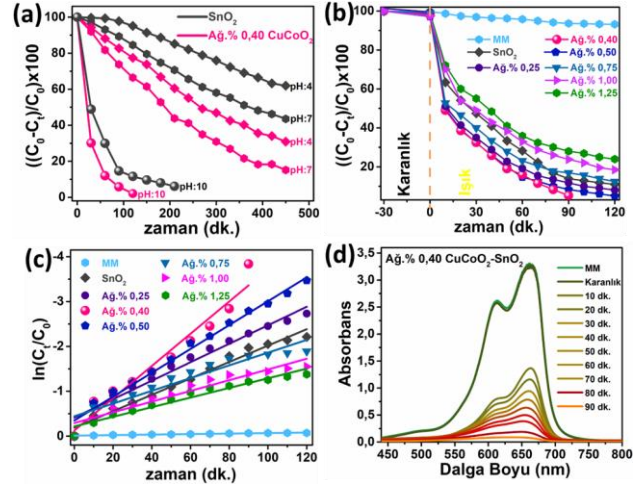
SnO₂ ve ağırlıkça farklı oranlarda CuCoO₂ dekore edilen SnO₂ fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktiviteleri farklı pH değerlerinde MM boyasını kullanarak incelenmiştir. pH, fotooksidasyon işlemlerinin verimini ve kinetiğini önemli ölçüde etkileyen parametrelerden biri olduğu için, fotokataliz deneyleri öncelikle farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. pH değerindeki değişiklik fotokatalizöre ait $e-h^+$ çiftlerinin, fotokatalizör yüzeyinden ayrılması etkileyebilmektedir. Ayrıca organik kirletici boyalar ortamın asiditesi veya alkanitesine göre değişken aktivite sergileyebilmektedir [34, 39]. Bu durumlar dikkate alınarak fotokataliz çalışmalarında üç farklı başlangıç pH değerine sahip çözeltiler hazırlanıp, saf ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ fotokatalizörlerinin MM'nin bozunması üzerine etkisi araştırılmıştır (Şekil 8a).

SnO₂ nanofiberleri için pH=10'da 210 dk'da maksimum bozunma sağlanmış olup bu değer %94,3 olarak ölçülmüştür. pH=4 ve pH=7 için ise 450 dk'da sırasıyla %33,2 ve %52,7 olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %0,40 CuCoO₂ dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörü için ölçülen bozunma değeri ise pH=4 ve pH=7'de sırasıyla %66,8 ve %83,1 olarak ölçülmüştür. Heteroyapılı fotokatalizör en iyi sonucu pH=10'da sergilemiş olup, 90 dk içerisinde MM boyasının neredeyse tamamı (%95,8) yok etmiştir.

pH'ta meydana gelen artış ile fotokatalitik aktivitenin artışı, yüzeyde bulunan yüklerin modifikasyonu ve yüzey adsorpsiyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. Bunlara ek olarak, SnO₂'nin pH=10 civarında en yüksek zeta potansiyeli sahip olduğu ve bu sebeple bazik ortamda daha etkin aktivite sergilediğinden literatür raporlarında bahsedilmiştir [40].

Şekil 8b'de SnO₂ nanofiberlerinin, CuCoO₂ parçacıklarının ve ağırlıkça farklı oranlarda CuCoO₂ dekore edilmiş (ağırlıkça %0,25-1,25) heteroyapıların varlığında, boyanın konsantrasyonunda meydana gelen %bozunma değeri hesaplanmıştır. Şekilden de anlaşılacağı gibi, ilk 30 dk'da (karanlıkta), boya konsantrasyonu çok cüzi miktarda değişikliğe uğramıştır. 90 dk'lık fotokataliz sonrası SnO₂ nanofiberleri ile boyanın %88'lik kısmını yok ettiği tespit edilmiştir. Heteroyapılı numunelerde ise bozunma davranışı CuCoO₂ miktarı ile değişiklik

göstermektedir. Ağırlıkça %0,25, 0,40 ve 0,50 CuCoO₂ içeren fotokatalizörler 90 dk içerisinde MM'nin sırasıyla %90,2, 95,8 ve 92,6'sını uzaklaştırmaktadır.

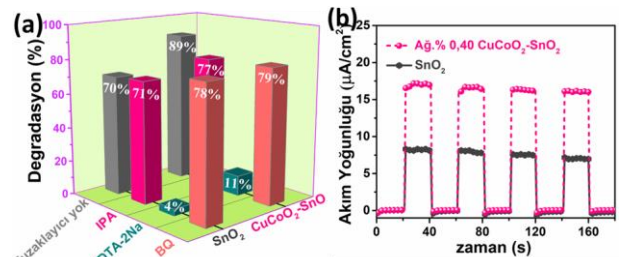


Şekil 8. (a) SnO₂ ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ varlığında pH'ın boya bozunumu üzerine etkisi, (b) ağırlıkça farklı oranlardaki heteroyapıların boya bozunumu üzerine etkisi, (c) bozunma hız sabitine ait ln grafiği ve (d) ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapısı kullanarak gerçekleştirilen fotokataliz çalışmasına ait gerçek zamanlı soğurum spektrumları

Ağırlıkça %0,75, 1,00 ve 1,25 CuCoO₂ içeren numunelerde ise bozunma değerinin bir miktar azaldığı (%82,5, 73,5 ve 66,8) görülmüştür. Dekore CuCoO₂ miktarı arttıkça büyük miktardaki CuCoO₂ parçacıkları SnO₂ nanofiberlerinin foton soğurumunu düşürerek fotokatalitik aktivitede düşüşe neden olabilir [23].

Şekil 8c'de SnO₂ ve farklı oranlarda CuCoO₂ içeren heteroyapıların boya bozunma hızını karşılaştırılmasında birinci dereceden kinetik modeli kullanılmıştır. SnO₂ nanofiberleri için reaksiyon hız sabiti 1,18 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 1,25, 1,87, 1,54, 0,79, 0,68 ve 0,59 sa⁻¹ olarak hesaplanan boya bozunma hız sabitleri sırasıyla, ağırlıkça %0,25, 0,40, 0,50, 0,75, 1,00 ve 1,25 CuCoO₂ içeren numunelerin aittir.

Ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂'nin hız sabiti, 1,87 sa⁻¹ olarak SnO₂'nin hız sabitinin (1,18 sa⁻¹) 1,5 katından fazladır. Ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ numunesine ait gerçek zamanlı soğurum spektrumları Şekil 8d'de verilmiştir. Bu şekilde, MM'ye ait pik fotokataliz başladıktan hemen sonra hızla azalmaya başlamış ve 90 dk içerisinde neredeyse tamamen yok olmuştur.



Şekil 9. SnO₂ nanofiberinin ve ağırlıkça %0,40 CuCoO₂-SnO₂ heteroyapılı fotokatalizörünün (a) tuzaklayıcı kimyasal

(EDTA, IPA veya BQ) yokluğunda/varlığında boyanın bozunması üzerine etkisi ve (b) foto-akım yoğunluğu (kronoamperometri deneyleri, görünür ışık ortamında, açma/kapama döngüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir)

SnO₂ ve ağırlık %0,40 CuCo₂-SnO₂ fotokatalizörlerinin, fotokatalitik aktivitesini belirleyen mekanizmaları belirlemede tuzaklayıcı (scavenger) kimyasallar kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. EDTA-2Na, İPA ve BQ kimyasalları sırasıyla, $\cdot\text{OH}$, h^+ ve $\cdot\text{O}_2^-$ radikallerini belirlemede tuzaklayıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 9a'da verilmiştir. Şekildeki ön kolonlar, SnO₂ fotokatalizörüne ait sonuçlar olup, İPA, EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla yaklaşık %71, 4 ve 78'lik bir bozunma gözlemlenmiştir. Tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında ise bu değer yaklaşık %70'tir. Bu bulgular, SnO₂ varlığında boya bozunumunda h^+ yardımıyla doğrudan oksidasyon mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 9a'nın arka tarafındaki kolonlar ise ağırlık %0,40 CuCo₂-SnO₂ fotokatalizörünün tuzaklayıcı testine aittir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında yaklaşık %89'luk bozunma sergiler. Bu değer, İPA, EDTA-2Na ve BQ tuzaklayıcıları kullanıldığında sırasıyla yaklaşık %77, 11 ve 79 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, heteroyapılı fotokatalizör ile gerçekleştirilen fotokatalizde h^+ 'ya kıyasla, $\cdot\text{O}_2^-$ ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin daha az pasif rol oynadıklarını göstermiştir.

Yukarıdaki tartışmalara dayanarak, CuCo₂ parçacıklarının SnO₂ ile oluşturdukları heteroyapı sayesinde sistemdeki yük ayrımının daha verimli olması sağlanarak için fotokatalitik aktivitenin arttığından bahsedilebilir. Ayrıca, n-tipi SnO₂ ile p-tipi CuCo₂'nin oluşturduğu kompozit malzeme, bir iç elektrik alan oluşmaktadır. Bu durumda, p-tipi yarı iletkenin iletim bandında oluşan e^- 'ler n-tipi yarı iletkenin iletim bandına, n-tipi yarı iletkenin değerlilik bandında oluşan h^+ 'lar ise p-tipi yarı iletkenin değerlilik bandına geçmekte olup, e^- - h^+ çiftlerinin etkili bir şekilde birbirinden ayrılması sağlanır. Sonuç olarak, saf SnO₂'ye kıyasla heteroyapılı malzeme daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, CuCo₂ parçacıkları hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde üretilmiş ve SnO₂ nanofiberlerinin fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Üretilen CuCo₂ parçacıklarının p-tipi bir delafosit ve bant aralığının 1,45 eV olduğu belirlenmiştir. CuCo₂, dar bant aralığına sahip olduğundan görünür ışık fotokataliz uygulamaları için oldukça uygundur. Farklı oranlarda CuCo₂ dekore edilmiş (ağırlık %0,25-1,25) heteroyapılar, MM'nin bozundurulmasında kullanılmıştır. Fotokataliz çalışmalar sonucunda, kompozit numunelerin fotokatalitik verimliliklerinin dekore edilen CuCo₂'nin miktarına bağlı olduğu

gözlemlenmiştir. Ağırlık %0,40 CuCo₂ dekore edilerek elde edilen kompozit fotokatalizör, 90 dk içerisinde %95,8'lik bir boya bozunumu göstererek en yüksek bozunma hızına sahip kompozit malzeme olmuştur ($k=1,87 \text{ sa}^{-1}$).

Teşekkür

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından 202219056 numaralı hibe ile desteklenmiştir. Yazar, Doç. Dr. Volkan KALEM ve Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a verdikleri destekten dolayı ayrıca teşekkür eder.

Etik Beyanı/Declaration of Ethical Code

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Mandal, S., Adhikari, S., Pu, S., Wang, X., Kim, D. H., Patel, R. K. 2019. Interactive Fe₂O₃/porous SiO₂ nanospheres for photocatalytic degradation of organic pollutants: Kinetic and mechanistic approach. Chemosphere, 234, 596-607.
- [2] Shaban, M., Abukhadra, M. R., Hamd, A., Amin, R. R., Khalek, A. A. 2017. Photocatalytic removal of Congo red dye using MCM-48/Ni₂O₃ composite synthesized based on silica gel extracted from rice husk ash; fabrication and application. Journal of environmental management, 204, 189-199.
- [3] Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., Khatri, O.P. 2019. Adsorption removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. Advances in colloid and interface science, 272, 1-16.
- [4] Mishra, A., Mehta, A., Basu, S. 2018. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. Journal of environmental chemical engineering, 6, 6088-6107.
- [5] Pereira, W. S., Gozzo, C. B., Longo, E., Leite, E. R., Sczancoski, J. C. 2019. Investigation on the photocatalytic performance of Ag₄P₂O₇ microcrystals for the degradation of organic pollutants. Applied Surface Science, 493, 1195-1204.
- [6] Isik, Z., Bilici, Z., Adiguzel, S. K., Yatmaz, H. C., Dizge, N. 2019. Entrapment of TiO₂ and ZnO powders in alginate beads: Photocatalytic and reuse efficiencies for dye solutions and toxicity effect for DNA damage. Environmental Technology & Innovation, 14, 100358.

- [7] Kanakaraju, D., Glass, B. D., Oelgemöller, M., 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*, 219 189-207.
- [8] Rosman, N., Salleh, W., Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A., Harun, Z. 2018. Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. *Journal of colloid and interface science*, 532, 236-260.
- [9] Sharma, B., Boruah, P. K., Yadav, A., Das, M. R. 2018. TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposite heterojunction for superior charge separation and the photocatalytic inactivation of pathogenic bacteria in water under direct sunlight irradiation. *Journal of environmental chemical engineering*, 6, 134-145.
- [10] Hasija, V., Raizada, P., Sudhaik, A., Sharma, K., Kumar, A., Singh, P., Jonnalagadda, S. B., Thakur, V. K. 2019. Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: a review. *Applied Materials Today*. 15, 494-524.
- [11] Zhu, D., Zhou, Q. 2019. Action and mechanism of semi-conductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100255.
- [12] Yamada, T., Otsubo, K., Makiura, R., Kitagawa, H. 2013. Designer coordination polymers: dimensional crossover architectures and proton conduction. *Chemical Society Reviews*, 42, 6655-6669.
- [13] Spadavecchia, J., Apchain, E., Albéric, M., Fontan, E., Reiche, I. 2014. One-Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and Formation on Egyptian-like Gold-Plated Archaeological Ivory. *Angewandte Chemie*, 126, 8503-8506.
- [14] Bargougui, R., Omri, K., Mhemdi, A., Ammar, S. 2015. Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles: Effect of hydrolysis rate on the optical properties. *Advantage Materials Letters*, 6 816-819.
- [15] Williams, O. L. 2007. A theoretical study of charge confinement in quantum dots: Modelling the SnO₂ charge writing process. Swansea University (United Kingdom).
- [16] Pálincás, A., Molnár, G., Magda, G. Z., C. Hwang, C., Tapasztó, L., Samuely, P., Szabó, P., Osváth, Z. 2017. Novel graphene/Sn and graphene/SnO_x hybrid nanostructures: Induced superconductivity and band gaps revealed by scanning probe measurements. *Carbon*, 124 611-617.
- [17] Lim, S. S., Baek, I. H., Kim, K. C., Baek, S. H., Park, H. H., Kim, J. S., Kim, S. K. 2019. Atomic layer deposition of SnO₂ thin films using tetraethyltin and H₂O₂, *Ceramics International*, 45, 20600-20605.
- [18] T. ÖZTÜRK, Mezo-gözenekli SnO₂ Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25 (2021) 466-472.
- [19] Yadav, A. K., Malik, H., Chandel, S. 2014. Selection of most relevant input parameters using WEKA for artificial neural network based solar radiation prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 509-519.
- [20] Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M., Sinha, T. 2015. A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 751-760.
- [21] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S., Hamilton, J. W., Byrne, J. A., O'shea, K. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 331-349.
- [22] Dursun, S., Kaya, I. C., Kalem, V., Akyildiz, H. 2018. UV/visible light active CuCrO₂ nanoparticle-SnO₂ nanofiber p-n heterostructured photocatalysts for photocatalytic applications. *Dalton Transactions*, 47, 14662-14678.
- [23] Xiong, D., Chang, H., Zhang, Q., Tian, S., Liu, B., Zhao, X. 2015. Preparation and characterization of CuCrO₂/TiO₂ heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 347, 747-754.
- [24] Ahmad, T., Phul, R., Alam, P., Lone, I. H., Shahzad, M., Ahmed, J., Ahamad, T., Alshehri, S. M. 2017. Dielectric, optical and enhanced photocatalytic properties of CuCrO₂ nanoparticles. *RSC advances*, 7, 27549-27557.
- [25] Dong, F., Wang, Z., Li, Y., Ho, W. K., Lee, S. 2014. Immobilization of polymeric g-C₃N₄ on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination. *Environmental science & technology*, 48, 10345-10353.
- [26] Santra, S., Das, N., Chattopadhyay, K. 2013. Wide band gap p-type nanocrystalline CuBO₂ as a novel UV photocatalyst. *Materials Research Bulletin*, 48 2669-2677.
- [27] Yu, M., Draskovic, T. I., Wu, Y. 2014. Cu (I)-based delafossite compounds as photocathodes in p-type dye-sensitized solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 5026-5033.

- [28] Thirumalairajan, S., V., Mastelaro, R., Escanhoela Jr, C. A. 2014. In-depth understanding of the relation between CuAlO₂ particle size and morphology for ozone gas sensor detection at a nanoscale level, *ACS applied materials& interfaces*, 6, 21739-21749.
- [29] Bouakaz, H., Abbas, M., Brahimi, R., Trari, M. 2021. Physical properties of the delafossite CuCoO₂ synthesized by co-precipitation/hydrothermal route. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 136 106132.
- [30] Kurita, K., Yagisawa, M., Okazaki, R. 2021. Electrical resistivity and thermopower of hole-doped delafossite CuCoO₂ polycrystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 60, 013001.
- [31] Isacfranklin, M., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Pannipara, M., Al-Sehemi, A. G. 2021. CuCoO₂ electrodes for supercapacitor applications. *Materials Letters*, 296, 129930.
- [32] Zhong, X., He, H., Du, J., Ren, Q., Huang, J., Tang, Y., Wang, J., Yang, L., Dong, F., Bian, L. 2019. Boosting solar water oxidation activity and stability of BiVO₄ photoanode through the Co-catalytic effect of CuCoO₂. *Electrochimica Acta*, 304, 301-311.
- [33] Dursun, S., Akyildiz, H., Kalem, V. 2021. PMN-PT nanoparticle/SnO₂ nanofiber heterostructures: Enhanced photocatalytic degradation performance by ultrasonic wave induced piezoelectric field. *Journal of Alloys and Compounds*, 889, 161769.
- [34] Dursun, S., Kaya, İ. C., Kocabaş, M., Akyildiz, H., Kalem, V. 2020. Visible light active heterostructured photocatalyst system based on CuO plate-like particles and SnO₂ nanofibers. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17, 1479-1489.
- [35] Du, Z., Xiong, D., Verma, S. K., Liu, B., Zhao, X., Liu, L., Li, H. 2018. A low temperature hydrothermal synthesis of delafossite CuCoO₂ as an efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 183-188.
- [36] Poienar, M., Sfirloaga, P., Martin, C., Ursu, D., Vlazan, P. 2018. Hydrothermal synthesis of crednerite CuMn_{1-x}MxO₂ (M=Mg, Al; x= 0-0.08): structural characterisation and magnetic properties. *Journal of Materials Science*, 53, 2389-2395.
- [37] Du, Z., Xiong, D., Qian, J., Zhang, T. Bai, J. Fang, D., Li, H. 2019. Investigation of the structural, optical and electrical properties of Ca²⁺ doped CuCoO₂ nanosheets. *Dalton Transactions*, 48, 13753-13759.
- [38] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. 1966. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, 15, 627-637.
- [39] Chu, W., Choy, W., So, T. 2007. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. *Journal of hazardous materials*, 141, 86-91.
- [40] Shi, F. 2012. *Ceramic Coatings: Applications in Engineering*. BoD-Books on Demand, 12p.