ÖZET

TOKSİK MADDE ÜZERİNE FOTOKATALİTİK AKTİVİTEYE SAHİP DBrPTBE İLE DUYARLAŞTIRILMIŞ NANO G-KARBONİTRÜR (g-C_3N_4) KOMPOZİT VE ÜRETİM YÖNTEMİ

Bu buluş, toksik madde üzerinde fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE boyası ile duyarlaştırılmış g-Karbonitrür (g-C_3N_4) kompozit ve üretim yöntemi ile ilgili olup, özelliği; önceden belirlenmiş miktarda toluen içerisinde önceden belirlenmiş miktarda grafitik-C_3N_4 ve önceden belirlenmiş miktarda DBrPTBE (1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik tetrabütilester)'in ultrasonik banyoda karıştırılması, çözeltide dispersif olan grafitik-C_3N_4 tabakalarının aralarına DBrPTBE'nin sızdırılması, elde edilen çözeltinin süzülmesi ve katı oda sıcaklığında kurutulması sonucu '1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik tetrabütilester (DBrPTBE) boya ile duyarlaştırılmış grafitik-C_3N_4 kompoziti el edilme işlem adımlarını içermesidir.

İSTEMLER

1- Buluş, Rhodamine B model kirletici üzerinde (fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE ile duyarlaştırılmış grafitik Karbonitrür (g-C3N4) kompozit ve üretim yöntemi ile ilgili olup, özelliği;

- önceden belirlenmiş miktarda toluen içerisinde önceden belirlenmiş miktarda grafitik-C3N4 ve önceden belirlenmiş miktarda DBrPTBE (1,7-dibromoperilen3,4,9,10-tetrakarboksilik tetrabütilester)'in aynı ortama eklenmesi,
- grafitik-C3N4 ve DBrPTBE'nin ultrasonik dalgalar ile çözeltide dispersiyonu sağlanması ve grafitik-C3N4 tabakaların açılarak aralarına boyanın sızdırılması,
- elde edilen çözeltinin süzülmesi ve katı oda sıcaklığında kurutulması sonucu '1,7- dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik tetrabütilester' (DBrPTBE) boya ile duyarlaştırılmış grafitik-C3N4 kompoziti (g-C3N4 /DBrPTBE) elde edilmesi ve
- katalitik aktivitesinin arttırılması için nano g-C3N4/DBrPTBE'ün görünür bölgede absorpsiyonunun saf g-C3N4'e göre genişletilmesi işlem adımlarını içermesidir.

2- İstem 1'de bahsedilen Rhodamine B model kirletici üzerinde fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE ile duyarlaştırılmış g-Karbonitrür (g-C3N4) kompozit ve üretim yöntemi olup, özelliği; toluen için önceden belirlenmiş miktarın 50-250 mL aralığında olması ile karakterize edilmesidir.

3- İstem 1'de bahsedilen Rhodamine B model kirletici üzerinde fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE ile duyarlaştırılmış g-Karbonitrür (g-C3N4) kompozit ve üretim yöntemi olup, özelliği; grafitik-C3N4 için önceden belirlenmiş miktarın 50-250 mg olması ile karakterize edilmesidir.

4- İstem 1'de bahsedilen Rhodamine B model kirletici üzerinde fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE ile duyarlaştırılmış g-Karbonitrür (g-C3N4) kompozit ve üretim

yöntemi olup, özelliği; DBrPTBE için önceden belirlenmiş miktarın 10-50 mg aralığında olması ile karakterize edilmesidir.

5

TARİFNAME

TOKSİK MADDE ÜZERİNE FOTOKATALİTİK AKTİVİTEYE SAHİP DBrPTBE BOYASI İLE DUYARLAŞTIRILMIŞ NANO G-KARBONİTRÜR (g-C_3N_4) KOMPOZİT VE ÜRETİM YÖNTEMİ

Teknolojik Alan:

Bu buluş, toksik madde üzerinde referansa (referans: nano g-Karbonitrür) göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE ile duyarlaştırılmış nano g-Karbonitrür (g-C_3N_4) kompozit ve üretim yöntemi ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu:

Sivil, askeri ve sanayideki insan kaynaklı faaliyetler sonucunda sudaki ve havadaki kirlilik oranı çok ciddi çevre sorununa dönüşmüş durumdadır (Hoffmann et al., 1995). Küresel ölçekte, yaklaşık 4 milyar insanın temiz su kaynağına ulaşamadığı ve her yıl milyonlarca insanın kirli sulardan kaynaklanan hastalıklardan dolayı kaybedildiği belirtilmektedir. Endüstriyelleşmedeki ivme ve dünya nüfusundaki artış düşünüldüğünde, doğal su döngüsüne sızan kirliliğin artmasıyla bu kayıpların daha da artacağı öngörülmektedir (Chong et al., 2010). The World Bank, endüstriyel su kirliliğinin %17-20'sinin tekstil boya endüstrisindeki faaliyetlerden kaynaklı olduğunu bildirmektedir. Yıllık üretilen 450,000 ton sentetik boyanın neredeyse %12'si atık olmakta ve bunun yaklaşık %20'si ki büyük çoğunluğu sulara olmak üzere doğaya karışmaktadır. Kanserojen ve zehirleyici olan bu boyar maddeler, dünyanın su döngüsünde çok ciddi bir çevre sorunu yaratmakta ve dolayısıyla, atık sulardan temizlenmesi gerekmektedir (Rauf & Ashraf, 2009).

Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Büyüme Hedefleri (UN SDGs) göz önüne alındığında, SDG Madde 6 "Temiz Su ve Sanitasyon" özelindeki hedefe ulaşmada, heterojen fotokalitik İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) önemli yer tutmaktadır. Bununla beraber, doğal rezervlerde dikkate alındığında, metal içermeyen ve doğada bol bulanan ("earth-

abundant") sürdürülebilir malzemelerle çalışmak da oldukça önemlidir. Bu bağlamda, polimerik yarıiletken olan grafitik-karbonitrür (g-C_3N_4), ucuz, kolay sentezlenen, yüksek fizikokimyasal kararlılık ve görünür bölgede aktif çalışmaya uygun elektronik bant yapısıyla, gelecek vaat eden fotokatalizörler arasındadır (Ong et al., 2016). Bahsedilen bu özelliklerinden dolayı g-C_3N_4, gün geçtikçe daha da önem kazanmakta ve birçok farklı disiplinde araştırma konusu olarak ilgisi çekmektedir. Grafitik-karbonitrür, basit ve ucuz üretim yöntemiyle, iyi fizikokimyasal özellikler göstermesinin yanında 2.7 eV gibi ortalama elektronik bant aralığına sahip olması, güneş enerjisi uygulamalarında kullanım için uygun bir aday olmasını sağlamaktadır (Wang et al., 2009). TiO_2 ve ZnO gibi geleneksel yarıiletkenler, geniş bant aralığına sahip olup, UV ışık uyarımı ile aktive edilebilmektedirler. Güneşten dünyaya gelen ışınımın spektrumuna bakıldığında, gelen toplam ışınımın yaklaşık olarak %53'ünün kızılötesi dalga boyunda, %44'ünün görünür ışık dalga boyunda ve %3'ünün ultraviyole (UV) dalga boyunda olduğu görülmektedir (Schultz & Yoon, 2014). Dolayısıyla, güneş ışınımının %44'lük kısmını oluşturan görünür ışık bölgesinde aktif fotokatalizörler ile çalışılması büyük avantaj sağlamaktadır. Grafitik-karbonitrürün elektronik bant aralığından kaynaklanan avantajı, oluşturulan elektron-delik çiftlerinin hızlı rekombinasyonu, kısa yük difüzyon mesafesi ve görece düşük yüzey alanına sahip olması gibi özellikleri, fotokatalitik uygulamalarda performansını sınırlanmaktadır (Zhao et al., 2015). Bu sınırlayıcı etmenlerin çözümü için literatürde yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Gündoğmuş tarafından ele alınmış tez çalışmasında "Geliştirilmiş Güneş Işığı Fotokatalitik Aktivitesi Olan G-C3n4/Tio2 Heterojunksiyon Kompozitlerinin Sentezi" ele alınmıştır. Bu çalışmada farklı miktarlarda grafitik karbonitrür (g-C_3N_4) ve titanyumdioksit (TiO_2) içeren solar ışığa duyarlı g-C3N4/TiO2 kompozitleri, hidrotermal ve sol-gel yöntemi kullanılarak fotokatalitik uygulamalar için sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen g-C3N4/TiO2 kompozitleri, fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek amacıyla sıcaklığın 350 ile 500 oC arasında değiştiği 1 saatlik ısıl işleme tabi tutulmuştur. g-C3N4/TiO2 kompozitlerinin tanecik büyüklüğü, kristal yapısı, morfolojisi ve optik özellikleri incelenmiş ve saf TiO2 ve g-C3N4 tozları ile tanecik büyüklüğü analizörü, X-ışını kırınım ölçeri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi,

Dağınık yansıma spektroskopisi ve UV-vis spektrofotometre kullanılarak karşılaştırılmıştır. Tüm tozlarının fotokatalitik aktiviteleri solar ışık aydınlatması altında Metilen mavisi (MB) bozunum testi ile değerlendirilmiştir. MB bozunum sonuçları g-C3N4/TiO2 kompozitlerinin saf g-C3N4 ve TiO2 tozlarına göre daha iyi fotokatalitik aktivite sahip olduğunu göstermiştir. Hidrotermal ve sol-gel ile üretilen kompozitler 180 dakikalık solar ışık altında sırasıyla %100 ve %87.05 fotokatalitik aktivite göstermiştir. Fotokatalitik aktivitedeki artış, fotojenere elektronlar tarafından indüklenen reaktif oksidasyon türlerinin üretilmesi ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun azaltılması ile ilgilidir.

CN114522727A numaralı patent başvurusunda "Halojenlenmiş Aromatik Lineer Konjuge Polimer Fotokatalitik Malzeme ve Bunların Hazırlama Yöntemi ve Uygulaması" ele alınmıştır. Buluş, çok işlevli fotoelektrik uygulama için polimer malzemeler alanına aittir. Buluş, polimer yarı iletken grafit faz karbonitrürün kendi bant aralığı genişliği ile sınırlı olduğu ve hala düşük görünür ışık kullanım oranına, küçük spesifik yüzey alanına, foto-indüklenmiş elektronların ve deliklerin yüksek rekombinasyon oranına ve benzerlerine sahip olduğu sorunları çözmek için halojenli aromatik doğrusal konjuge polimer fotokatalitik malzemenin yanı sıra bir hazırlama yöntemi ve uygulaması sağlar, buluş halojenli aromatik doğrusal konjuge polimer fotokatalitik malzemeyi ve bunların hazırlama yöntemini ve uygulamasını sağlamaktadır.

Yukarıda bahsedilen dokümanlarda C_3N_4'ün fotokatalitik aktivitesinin zayıf olduğunu ve bu problemin çözümüne ilişkin buluş ve makale sunmaktadır. Gündoğmuş tarafından ele alınmış tez çalışmasında fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için g-C_3N_4/TiO_2 kompozitleri kullanılmıştır. CN114522727A numaralı patent başvurusunda ise g-C_3N_4 ve türevleri kullanılmış ve fotokatalizör, perovskit güneş pilleri, organik alanlarda efekt transistörleri, organik elektrolüminesan cihazlar, organik fotovoltaik güneş pilleri olarak kullanılabileceğinden bahsedilmiştir. Amaç bakımından fotokatalitik aktiviteyi arttırmaya yönelik yapılan bu çalışmalarda kullanılan türevler daha büyük bant aralığı nedeniyle yalnızca güneş spektrumunun UV ışık bölgesinde ($\lambda \leq 388$ nm) aktif olmaktadır. Büyük bant aralığı, güneş spektrumunun yalnızca küçük bir kısmının görünür

bölgesiyle karşılaştırıldığında UV'yi kapsaması nedeniyle güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitesini engellemektedir.

Sonuç olarak yukarıda bahsedilen dezavantajların üstesinden gelebilen, görünür bölgede soğurma yapan yarıiletken boyalar ile duyarlaştırılarak güneş ışığı altında fotokatalitik aktivite gösteren, kirleticilerin bozunmasını sağlayan yeni bir kompozite ihtiyaç duyulmaktadır.

Buluşun Tanımı:

Bu buluş, toksik madde üzerinde fotokatalitik aktiviteye sahip DBrPTBE ile duyarlaştırılmış g-Karbonitrür (g-C_3N_4) kompozit ve üretim yöntemi olup, özelliği; görünür bölgede soğurma yapan yarıiletken DBrPTBE ile duyarlaştırılarak güneş ışığı altında fotokatalitik aktivite gösteren, kirleticilerin bozunmasını sağlayan yeni bir kompozit olmasıdır.

Bu buluş, Rhodamine B (RhB) model kirleticiye karşı agregasyon azaltıcı bir boya ile duyarlaştırılan g-C_3N_4'ün, saf g-C_3N_4'e göre daha hızlı fotokatalitik aktivite gerçekleştirdiğini açıklamaktadır. Boya, görünür bölgenin 400-500 nm aralığında soğurmaya sahip, körfezinden '1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik tetrabütilester' (DBrPTBE) kullanılmıştır. Bu boya, saf g-C_3N_4 ile beraber ultrasonik banyoda karıştırıldıklarında, saf g-C_3N_4 tabakalarının aralarına sızarak, moleküler arası etkileşimleri sebebiyle, g-C_3N_4 tabakaların çözeltide daha homojen dispersiyonunu sağlamaktadır. Bu sayede hem görünür bölgede soğurma aralığı genişleyen hem de tabakalar arasında mesafenin artması ile yüzey alanını arttıran katalizörün performansı da artmaktadır. Saf g-C_3N_4 ile model kirletici RhB'nin yaklaşık %85'i 30 dakika ışık altında parçalanmaktadır. Buna karşın, DBrPTBE ile duyarlaştırılmış saf g-C_3N_4 ile yapılan çalışmada, aynı boyanın 30 dakikalık periyotta su ortamından tamamen temizlendiği gözlemlenmektedir. Elde edilen çalışmalardan, 10 mg'lık DBrPTBE ile duyarlaştırma ile saf g-C_3N_4 'in fotokatilitik parçalama performansını neredeyse %40 oranın arttırdığı tespit edilmiştir.

Buluş konusu ürün yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen şekiller ve bu şekillere atıflar yapmak suretiyle yazılan detaylı açıklama sayesinde daha net anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de bu şekiller ve detaylı açıklama göz önünde bulundurularak yapılması gerekmektedir.

Şekillerin Açıklanması:

Buluş, ilişikteki şekillere atıfta bulunularak anlatılacaktır, böylece buluşun özellikleri daha açıkça anlaşılacak ve takdir edilecektir, fakat bunun amacı buluşu bu belli düzenlemeler ile sınırlamak değildir. Tam tersine, buluşun ilişikteki istemler tarafından tanımlandığı alanı içine dahil edilebilecek bütün alternatifleri, değişiklikleri ve denkliklerinin kapsanması amaçlanmıştır. Gösterilen ayrıntılar, sadece mevcut buluşun tercih edilen düzenlemelerinin anlatımı amacıyla gösterildiği ve hem yöntemlerin şekillendirilmesinin hem de buluşun kuralları ve kavramsal özelliklerinin en kullanışlı ve kolay anlaşılır tanımını sağlamak amacıyla sunuldukları anlaşılmalıdır. Bu çizimlerde;

Şekil 1 Sentezlenen fotokatalizörlerin RhB'ye karşı yapılan fotokatalitik test sonuçlarının absorpsiyon-dalgaboyu grafikleri olup, A) Termal olarak elde edilmiş saf nano g-C3N4 ile parçalanma ve B) DBrPTBE ile duyarlaştırılmış nanokompozit fotokatalizör ile parçalanmasının grafik görünümüdür.

Şekil 2 Saf g-C_3N_4'ın UV-Vis absorpsiyon eğrilerinin grafik görünümüdür.

Şekil 3 A) Saf g-C_3N_4'ın FTIR spektrumu ve B) XRD spektrumun grafik görünümüdür.

Bu buluşun anlaşılmasına yardımcı olacak şekiller ekli resimde belirtildiği gibi numaralandırılmış olup isimleri ile beraber aşağıda verilmiştir.

Buluşun Açıklanması:

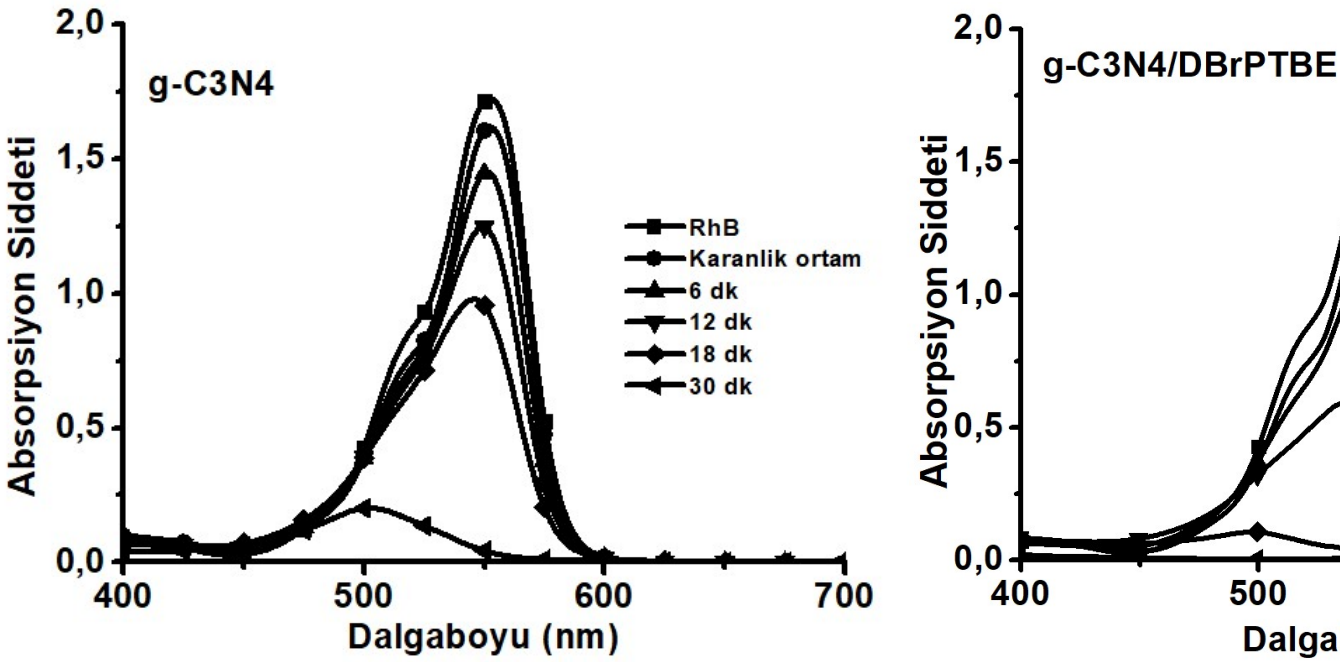
Buluş konusu yöntemde tekstür ve yüzey modifikasyonu özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yığın g-C_3N_4'ün modifikasyonu gerçekleştirilmektedir. Ham (Bulk) g-C_3N_4

sentezlendikten sonra, termal oksidasyon eksfoliasyon (thermal oxidation exfoliation) yöntemiyle, yığın g-C_3N_4 ince monokatmanlara ayrılmaktadır. Bunun sonucunda, yüksek yüzey alanı ve elektron-boşluk çiftlerinin daha kısa transfer mesafesi elde edilerek sınırlayıcı etmenlerin iyileştirilmesi gerçekleşmektedir. Grafitik-C_3N_4'ün fotokatalitik verimini artırmanın diğer ve en etkili yolu hetero yapılar şeklinde fotokatalitik yapıların oluşturulmasıdır. Hetero yapılandırılmış fotokatalizörlerde, oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonu hetero yapıyı oluşturan bileşenlerinin arayüzeyi sayesinde baskılanmaktadır. Hetero yapılandırma ile gelen diğer önemli katkılar, 2. bileşenin de karakteristiğine bağlı olarak, daha iyi ışık absorpsiyonu, optimize edilen bant pozisyonu ve daha yüksek yüzey aktiviteleridir. Bu kapsamda, g-C_3N_4'ün fotokatalitik etkisini arttırmak için g-C_3N_4, Rhodamine B (RhB) model kirleticiye karşı agregasyon azaltıcı bir boya ile duyarlaştırılmıştır. Boya olarak '1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik tetrabütilester' (DBrPTBE) kullanılmıştır (DBrPTBE boyası ilgili literatür sentezine göre üretilmiştir, Aksoy, E., Danos, A., Li, C., Monkman, A., et al. (2022). The Effect of Imide Substituents on the Excited State Properties of Perylene Diimide Derivatives. Turkish Journal of Science and Technology, 17(1), 11-21. https://doi.org/10.55525/tjst.952823).

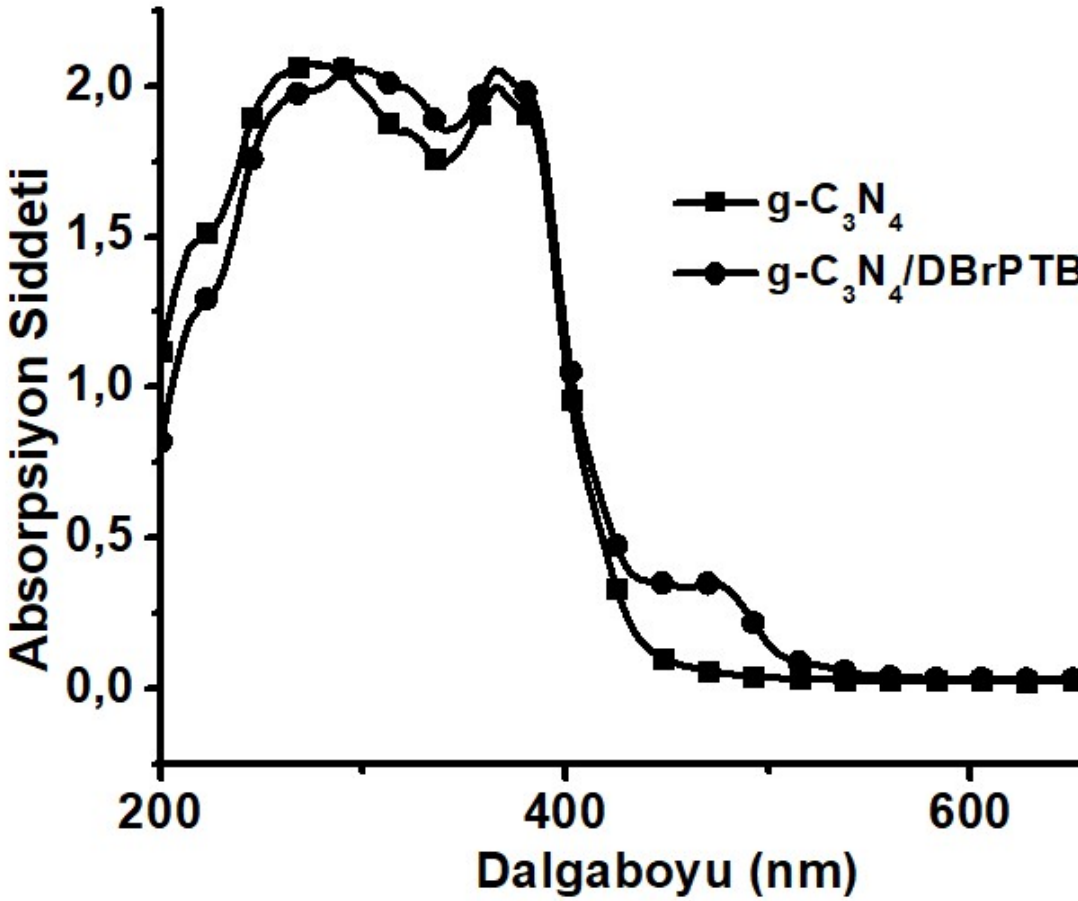
Buluş konusu yöntemde kompozitlerin elde edilmesi için 50 – 250 mL Toluen içerisinde Grafitik-C_3N_4 (50 – 250 mg) ve DBrPTBE (10- 50 mg) ultrasonik banyoda 1 saat karıştırılmaktadır. Ultrasonik dalgalar ile g-C_3N_4 tabakaları arası açılarak aralarına DBrPTBE'nin sızması sağlanır ve g-C_3N_4 tabakalarının üzerine moleküler arası pi-pi etkileşimleri ile yapışır. Ayrıca, boyalar sayesinde tolüen çözeltisinde g-C_3N_4 tabakalarının askıda daha kararlı kalması sağlanmaktadır. Ardından süzgeç kağıdından süzülmekte ve katı oda sıcaklığında ardından etüvde 50-70^oC aralığında kurutulmaktadır. Bu işlem sonucunda toksik madde üzerinde fotokatalitik aktiviteye sahip '1,7-dibromo ile türevlendirilmiş perilen tetrabütilester' (DBrPTBE) boya ile duyarlaştırılmış grafitik-C_3N_4 kompoziti elde edilmektedir.

Her istemde bahsi geçen teknik ve diğer tüm özellikleri temel kavramlar etrafında açıklanmakta olup, buluş konusu ile ilgili çok çeşitli uygulamaların geliştirilmesi mümkündür. Buluş burada açıklanan örneklerle sınırlandırılamaz, ancak esas olarak istemlerde belirtildiği gibidir.

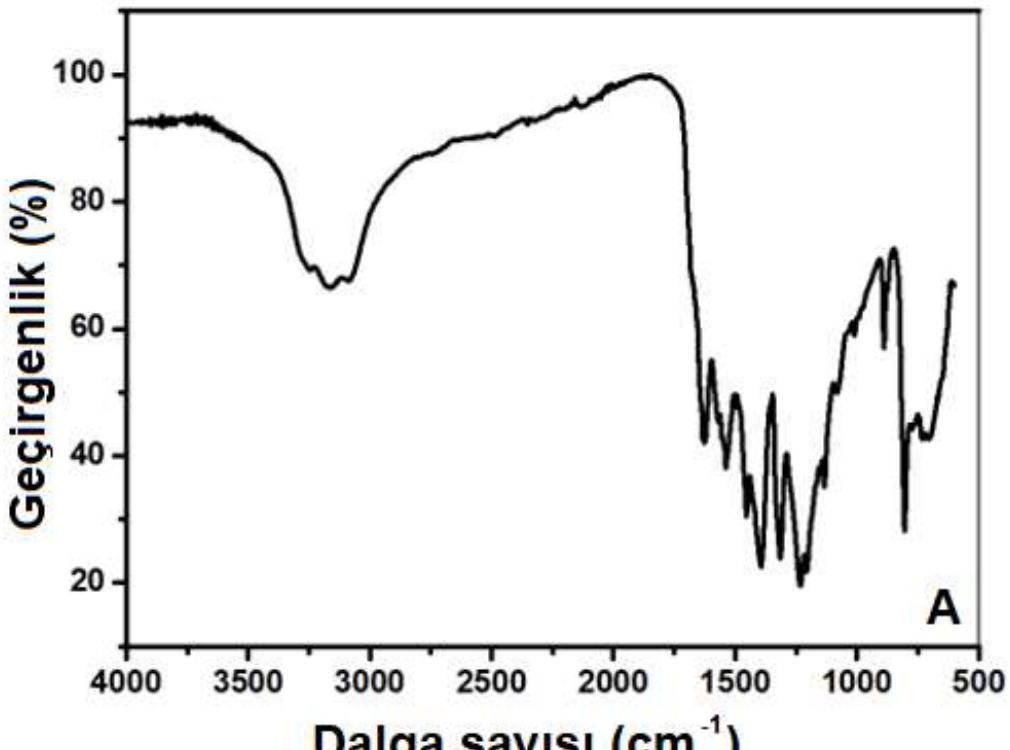
Teknikte uzman bir kişinin buluşta ortaya konan yeniliği, benzer yapılanmaları kullanarak da ortaya koyabileceği ve/veya bu yapılanmayı ilgili teknikte kullanılan benzer amaçlı diğer alanlara da uygulayabileceği açıktır. Dolayısıyla böyle yapılanmaların yenilik ve özellikle tekniğin bilinen durumunun aşılması kriterinden yoksun olacağı da aşikârdır.

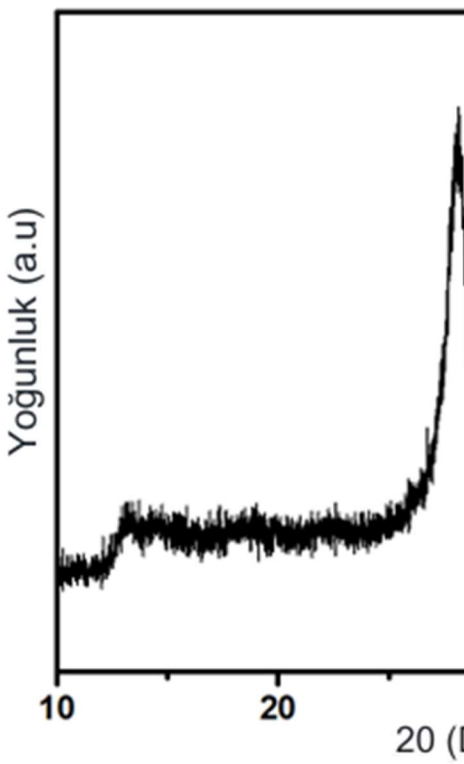

g-C3N4
Absorpsiyon Siddeti
Dalgaboyu (nm)
RhB
Karanlik ortam
6 dk
12 dk
18 dk
30 dk
g-C3N4/DBrPTBE
Absorpsiyon Siddeti

Şekil-1


Absorpsiyon Siddeti
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
200
400
600
Dalgaboyu (nm)
g-C3N4
g-C3N4/DBrPTB

Şekil-2


Geçirgenlik (%)
100
80
60
40
20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Dalga sayısı (cm-1)
A


Yoğunluk (a.u)
10
20

Şekil-3