T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE FARKLI MORFOLOJİLERDE ÇİNKO-KALAY OKSİT (Zn_2SnO_4) NANOYAPILARIN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif KELEŞ

YÜKSEK LİSANS

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE FARKLI MORFOLOJİLERDE ÇİNKO-KALAY OKSİT (Zn_2SnO_4) NANOYAPILARIN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif KELEŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

2019, 98 Sayfa

Jüri
Dr. Öğr. Üyesi Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM
Prof. Dr. Caner DURUCAN
Doç. Dr. Volkan KALEM

Üç bileşenli, yeni nesil n-tipi bir yarı iletken olan çinko-kalay oksit (Zn_2SnO_4, ZTO) nanoparçacıkların sentezi ve fotokatalitik (PC) aktivitesinin incelenmesi son zamanlarda dikkat çeken bir araştırma alanıdır. ZTO nanoparçacıklar yüksek elektron (e^-) ve boşluk (h^+) hareketliliği ve düşük şiddetteki ışığı emme kabiliyeti gibi sahip olduğu üstün optik özellikleri nedeniyle organik kirliliklerin giderilmesinde tercih edilen uygun bir fotokatalizör malzemedir. ZTO nano yapıların yapısal ve optik özellikleri çoğunlukla bu parçacıkların sentez şartlarına bağlıdır. Bu nedenle etkili PC aktiviteye sahip ZTO nano yapıların kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde sentezlenmesi büyük önem taşımaktadır. Söz konusu üretim yöntemlerinin, sentezlenen ZTO nanoparçacıkların boyut ve şekil kontrolüne imkân vermesinin yanı sıra, karmaşık donanım ve alt yapı gerektirmeden uygulanabilir olması ekonomik açıdan verimli ve yüksek miktarda üretim sağlaması açısından önemlidir. Bu çalışmada ek bir ısıl işleme gerek duyulmadan düşük sıcaklık ve yüksek pH değerlerinde, istenilen saflıkta ve kristallikte ZTO nanoparçacıkların sentezine imkân sağlayan hidrotermal yöntem, sentez methodu olarak seçilmiştir.

Bu tez çalışmasında genel olarak iki ana konuya odaklanılmıştır; (i) ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle farklı çözücü ortamlarında sentezlenmesi ve (ii) sentezlenen nanoparçacıkların PC özelliklerinin belirlenmesi. TÜBİTAK 216M011 numaralı projenin desteğiyle gerçekleştirilen deneylerde ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi esnasında ilk başta çözücü ortamı olarak deiyonize su (DI-su) kullanılmış ve bu ortamda sentez için gerekli olan çeşitli parametreler (sıcaklık, süre, pH, başlangıç kimyasalların oranı vb.) belirlenmiştir. Ardından belirlenen en uygun deneysel şartlarda farklı çözücü ortamları kullanılarak sentez prosedürü tekrarlanmıştır. Deneyler sırasıyla DI-su:Etanol, DI-su:Etilen Glikol, DI-su:Metanol ve DI-su:Propanol karışımlarının, çözücü ortamı olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise farklı çözücü ortamlarında hidrotermal yöntemle sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesinin belirlenmesi amacıyla Rodamin B (RhB) organik boyar maddesinin ultraviyole (UV) ve görünür ışık altında bozunum davranışı incelenmiştir. Nanoparçacıkların PC özelliklerinin geliştirilebilmesi için farklı katalizör miktarı, çözelti pH'ı, ışığa maruz kalma süresi ve ışıkla boya çözeltisi arasındaki mesafe gibi parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. ZTO nanoparçacıklar ilave edilmeden önce UV ışık altında oldukça kararlı davranan RhB çözeltisine DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların ilave edilmesiyle boya çözeltisinin 120 dakika ışığa maruz bırakılması sonucunda RhB boyasının % 97,90'ının bozunduğu gözlemlenmiştir. DI-su:Etanol ortamında sentezlenen nanoparçacıkların yine UV ışık altındaki bozunum değeri 120 dakikada % 86,47'dir. Özetle çözücü ortamının değiştirilmesiyle PC aktivitenin iyileştirilebileceği bulunmuştur. Görünür ışık

deneylerinde en iyi bozunum değerine DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların varlığında gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır (400 dakikada % 88,18). Sonuç olarak yapılan tez çalışması kapsamında ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezi ve UV/görünür ışık altında sergilediği PC aktivitesi detaylı bir şekilde incelenmiş ve en uygun sentez/PC deney şartları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko-kalay oksit, Fotokatalitik aktivite, Hidrotermal yöntem, Rodamin B

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF ZINC-TIN OXIDE (Zn_2SnO_4) NANOSTRUCTURES IN DIFFERENT MORPHOLOGIES BY HYDROTERMAL METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALIC PROPERTIES

Elif KELEŞ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

2019, 98 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM
Prof. Dr. Caner DURUCAN
Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM

The synthesis of zinc-tin oxide (Zn_2SnO_4, ZTO) nanoparticles which are a new generation of three-component n-type semiconductors and investigation of their photocatalytic activity have attracted extensive research attention. ZTO nanoparticles are preferred photocatalyst materials for the removal of organic impurities due to their superior optical properties such as high electron and void mobility and low light absorbing ability. The structural and optical properties of the ZTO nanostructures often depend on the synthesis conditions of these particles. Therefore, controlled and reproducible synthesis of ZTO nano structures with effective photocatalytic activity is of great importance. The fact that these production methods allow the size and shape control of the synthesized ZTO nanoparticles as well as the fact that they can be applied without requiring complex equipment and infrastructure is another important issue in terms of providing economically efficient and high production. In this study, hydrothermal method was selected as the synthesis method which enables the synthesis of ZTO nanoparticles of desired purity and crystallinity at low temperature and high pH values without the need for additional heat treatment.

This thesis focuses on two main topics; (i) Synthesis of ZTO nanoparticles by hydrothermal method in different solvent media; and (ii) determination of photocatalytic properties of the nanoparticles. In the experiments carried out with the support of TÜBİTAK 216M011 project, deionized water (DI-water) medium was used as the solvent during the synthesis of ZTO nanoparticles by hydrothermal method, and various parameters (temperature, duration, pH, starting chemicals ratio etc.) required for synthesis were determined. The synthesis procedure was then carried out using different solvent media under the most suitable experimental conditions. Experiments were carried out using DI-water: Ethanol, DI-water: Ethylene Glycol, DI-water: Methanol and DI-water: Propanol mixtures as the solvent medium, respectively.

In the second part of the study, the degradation behavior of Rhodamine B (RhB) organic dyes under UV and visible light was investigated in order to determine the photocatalytic activity of ZTO nanoparticles synthesized by hydrothermal method in different solvent environments. In order to improve the photocatalytic properties of nanoparticles, degradation experiments were examined in detail such as different amount of catalysis, solution pH, light exposure time and distance between light and dye solution. Although RhB solution without ZTO nanoparticles behaved very stable under UV light, 97.90 % of the dye solution is degraded by adding ZTO nanoparticles under the 120 minutes light exposure. Furthermore, the decomposition value of RhB in the presence of nanoparticles synthesized in ethanol

medium reached 86.47 % after 120 minutes UV light exposure. In summary, it has been found that photocatalytic activity can be improved by changing the solvent medium. In visible light experiments, the best degradation value was obtained in the experiments carried out in the presence of nanoparticles synthesized in DI-water medium (88.18 % in 400 minutes). As a result of this thesis, the synthesis of ZTO nanoparticles by hydrothermal method and photocatalytic activity of these nanoparticles under UV / visible lights were examined in detail and the most appropriate synthesis / photocatalytic test conditions were determined.

Keywords: Zinc-tin oxide, Photocatalytic activity, Hydrothermal method, Rhodamine B

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana her anlamda destek olan, tez çalışmalarım süresince yardım ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım boyunca karşılaştığım her problem için çözümler üreten bölüm hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YILDIRIM ve Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ'a teşekkür ederim. Yine bölüm asistanlarımızdan Arş. Gör. Mehmet Şahin ATAŞ ve Arş. Gör. Gökhan ARICI'ya çalışmalarım boyunca verdikleri emekten dolayı teşekkür ederim.

Gerçekleştirdiğim deneysel çalışmaların karakterizasyon aşamasında laboratuvar imkânlarından yararlanmama olanak sağlayan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme mühendisliği bölümü hocalarından Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU ve yüksek lisans öğrencisi Ayşe CULU'ya teşekkür ederim. Selçuk Üniversitesi Fizik bölümü hocalarından Arş. Gör. Dr. Teoman ÖZTÜRK'e yardımlarından dolayı teşekkürü borç bilirim. Ayrıca karakterizasyon aşamasında desteklerini esirgemeyen Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Caner DURUCAN ve Arş. Gör. Bersu BAŞTUĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her anında yanımda bulunan çok değerli çalışma arkadaşlarım Umre DOĞAN, Çiğdem OKUR ve Beyza TÖNBÜL'e teşekkürlerimi sunarım. Her zaman olduğu gibi tez aşamamda da yanımda olup işlerimi kolaylaştıran biricik eşim Ali KELEŞ'e çok teşekkür ederim. Bana her konuda destek olan canım aileme minnettarım.

Proje desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Elif KELEŞ
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET **1**

ABSTRACT **3**

ÖNSÖZ **5**

İÇİNDEKİLER **6**

SİMGELER VE KISALTMALAR **8**

1. GİRİŞ **10**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **10**

2.1. Çinko Oksit (ZnO) 11
2.2. Kalay Oksit (SnO_2) 13
2.3. Çinko-Kalay Oksit (Zn_2SnO_4, ZTO) 15
2.4. Yarı İletken Metal Oksit Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri ve PC Uygulamaları 20
2.4.1. Hidrotermal yöntem 20
2.5. PC Uygulamalar 24
2.5.1. PC mekanizma 25
2.5.2. PC aktiviteyi etkileyen faktörler 26

3. MATERYAL VE YÖNTEM **27**

3.1. ZTO Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntem ile Sentezi 27
3.1.1. Çözelti hazırlığı 27
3.1.2. Nanoparçacıkların elde edilmesi 30
3.1.3. Farklı deneysel parametrelerin ZTO nanoparçacıkların sentezine etkisi 31
3.2. Karakterizasyon 33
3.2.1. Yapısal analizler 33
3.2.2. Morfolojik analizler 33
3.2.3. Optik analizler 34
3.2.4. PC aktivitelerin belirlenmesi 35

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **35**

4.1. Yapısal ve Morfolojik Özellikler 36
4.1.1. Reaksiyon sıcaklığının etkisi 39
4.1.2. Başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranının etkisi 50
4.1.3. pH etkisi 54
4.1.4. Süre etkisi 57
4.1.5. Çözücü ortamının etkisi 59
4.2. PC Aktivite 61
4.2.1. DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında PC aktivitesinin incelenmesi 62

4.2.2. DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında PC aktivitesinin incelenmesi..... 73

5. SONUÇLAR 87

5.1. Sonuçlar 87
5.2.Öneriler 89

KAYNAKLAR 90

ÖZGEÇMİŞ 97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	:	Angstrom
Ag	:	Gümüş
Al	:	Alüminyum
Al_2O_3	:	Alüminyum oksit
$AlPO_4$	:	Alüminyum fosfat
AlSb	:	Alüminyum antimon
$BaTiO_3$	:	Baryum titanat
°C	:	Derece Celsius
CO_2	:	Karbon dioksit
$C_4H_6O_4Zn$	:	Çinko asetat
$CaCO_3$	:	Kalsiyum karbonat
Cd	:	Kadmiyum
CdS	:	Kadmiyum sülfür
Cd_2SnO_4	:	Kadmiyum-kalay oksit
$CI_4Sn.5H_2O$	:	Kalay (IV) klorit pentahidrat
Cr	:	Krom
Cr_2O_3	:	Krom (III) oksit
Cu	:	Bakır
Eg	:	Yasak enerji bant aralığı
e^-	:	Elektron
Fe	:	Demir
Fe_2O_3	:	Demir (III) oksit
GaP	:	Galyum fosfor
GaSb	:	Galyum antimon
$GaPO_4$	:	Galyum fosfat
H_2O	:	Su
h^+	:	Boşluk
InAs	:	İndiyum arsenat
In_2O_3	:	İndiyum (III) oksit
k	:	Reaksiyon oranı sabiti
$KTiPO_4$	:	Potasyum titanil fosfat
$KTiAsO_4$	:	Potasyum titanil arsenat
La	:	Lantan
Li_2CO_3	:	Lityum karbonat
Mn	:	Mangan
NaOH	:	Sodyum hidroksit
NH_4OH	:	Amonyum hidroksit
Ni	:	Nikel
O	:	Oksijen
OH	:	Hidroksit
Pb	:	Kurşun
Sb	:	Antimon
Sn	:	Kalay
SnO_2	:	Kalay oksit
SrO_2	:	Stronsiyum peroksit
TiO_2	:	Titanyum dioksit

V_2O_5	:	Vanadyum pentoksit
Zn	:	Çinko
ZnO	:	Çinko oksit
Zn_2SnO_4	:	Çinko-kalay oksit
Zr	:	Zirkonyum
ZrO_2	:	Zirkonya
α	:	Alfa
β	:	Beta
ϴ	:	Teta
λ	:	Lamda

Kısaltmalar

atm	:	Atmosfer basıncı
C_o	:	Başlangıç konsantrasyonu
C_t	:	Herhangi bir t anındaki konsantrasyon
CB	:	İletkenlik bandı
cm	:	Santimetre
CVD	:	Kimyasal buhar biriktirme
D	:	Kristal boyutu (nm)
DI-su	:	Deiyonize su
dk	:	Dakika
EDS	:	Enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi
eV	:	Elektronvolt
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
gr	:	Gram
JCPDS	:	Toz kırınım standartları ortak komitesi
M	:	Molarite
mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
nm	:	Nanometre
PC	:	Fotokatalitik
PL	:	Fotolüminesans
ppm	:	Milyonda bir
PVD	:	Fiziksel buhar biriktirme
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
RhB	:	Rodamin B
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
USP	:	Ultrasonik sprey piroliz
UV	:	Ultraviyole
VB	:	Değerlik bandı
ZTO	:	Çinko-kalay oksit
XPS	:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	:	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ve ülke ekonomisiyle sanayi, tarım ve tekstil gibi pek çok sektörde insan gücünün yerini makineler almaya başlamıştır. Makineleşmenin artmasıyla seri üretim artmakta, istenen özelliklere sahip ürünlerin üretim mekanizmasının kontrolü daha kolay hale gelmekte ve böylece enerji ve zamandan tasarruf edilmektedir. Aynı zamanda üretimde insan gücüne duyulan ihtiyacın azalması nedeniyle toplumda daha sağlıklı bireyler yer almaktadır. Tüm bunlar üretimde verimliliği arttırırken aynı zamanda toplumun refah seviyesini de yükseltmektedir. Bu gibi pek çok olumlu gelişmenin yanı sıra üretim sonucunda oluşan yan ürünler ciddi bir endüstriyel kirliliğe sebep olmaktadır. Oluşan endüstriyel atıkların doğal su kaynaklarına karışmasıyla su kaynakları kirlenmekte, çeşitli canlıların yaşam alanı olan ve insanların besin ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan toprağa ve soluduğumuz havaya da büyük bir zararı dokunmaktadır. Bundan dolayı son zamanlarda oluşan bu kirliliklerin giderilmesi veya en az seviyeye düşürülmesi için farklı uygulama arayışı içerisine girilmiştir.

Bu tez çalışmasında, farklı çözücü ortamları kullanılarak hidrotermal yöntem ile ZTO nanoparçacıkları başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve ardından yapısal, morfolojik ve optik özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmiştir. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen nanoparçacıklar atık sularda kirlilik oluşturan boyar maddelerin giderilmesi amacıyla katalizör olarak kullanılmış ve bu nanoparçacıkların hem görünür hem de UV ışık altında boyar maddeyi çevreye zararı olmayan bileşenlere çevirebilme potansiyeli incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ZTO'nun hem görünür hem de UV ışık altında yüksek PC aktivite sergilediği görülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son zamanlarda göller, nehirler, yeraltı suları ve daha pek çok doğal su kaynakları çeşitli aromatik hidrokarbonlar, halojenürler, dioksinler, böcek ilaçları ve tekstil, gıda, kağıt ve kozmetik endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan sentetik boyalar tarafından hızla kirletilmektedir. Sentetik organik boyalar, toksik ve kanserojen etkisinden dolayı küresel çapta ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Chung, 2016). Tüm canlıların sağlığı üzerinde ciddi bir tehdit oluşturan bu kirleticilerin geleneksel yöntemlerle etkili bir şekilde ortadan kaldırılması oldukça zordur. Bu

nedenle son zamanlarda bu gibi kirliliklerin giderilmesi özellikle çevre biliminde önemli bir konu haline gelmiştir.

Günümüzde çeşitli biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler arasında boya moleküllerinin PC indirgenme ile zararsız moleküllere dönüştürülebilmesi oldukça ilgi çeken bir uygulama haline gelmiştir (Legrini ve ark., 1993). Bu uygulamalarda eşsiz bir güce sahip olan Güneş, özellikle tükenmeyen devasa enerjisi ve çevre dostu olmasından dolayı tercih edilmektedir. Doğrudan Güneş enerjisinin kullanıldığı bu tarz uygulamalarda özellikle yarı iletken malzeme sistemleri sıkça tercih edilmektedir. Fakat kararlı ve uygun maliyetli yarı iletken katalizör malzemelerin tasarlanması oldukça zordur. Bu nedenle, mevcut yarı iletken fotokatalist sistemleri (TiO_2, ZnS, CdS, Fe_2O_3, ZnO, GaP vb.) atık suların temizlenmesinde bilimsel ve teknolojik açıdan dikkat çekmektedir (Lee ve ark., 2016). Son zamanlarda mevcut iki bileşenli yarı iletkenlerin dışında üç bileşenli sistemlerin kimyasal açıdan daha kararlı olması bu konudaki çalışmaları hızlandırmıştır. Örneğin, çinko-kalay oksit olarak adlandırılan üç bileşenli yarı iletken ZTO yapısı, sahip olduğu geniş bant boşluğu ile sergilediği üstün optik, kimyasal ve elektriksel özellikleri sebebiyle bu uygulamalarda kullanılmaya aday bir malzeme sistemidir (Zeng ve ark., 2008).

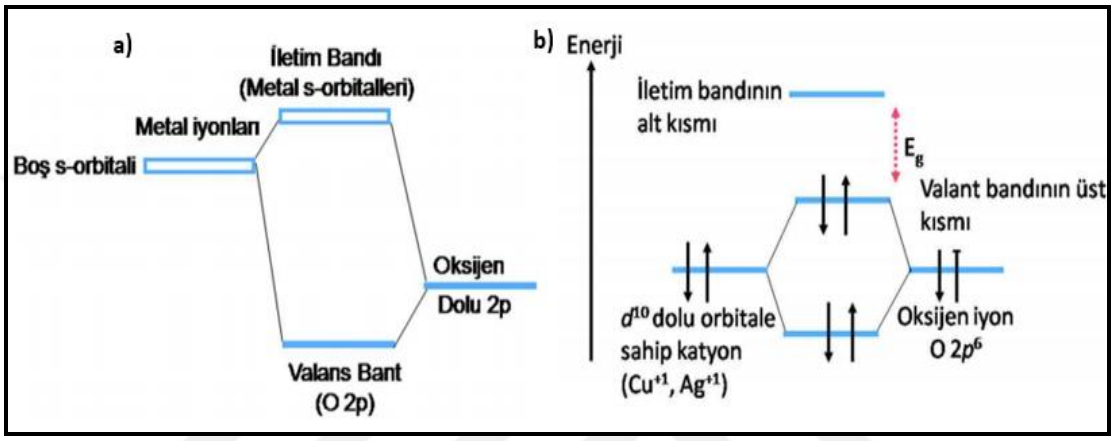
Bu tez kapsamında, PC uygulamalarda kirliliklerin giderilmesi amacıyla katalizör olarak kullanılmak üzere üç bileşenli ZTO yapısı hidrotermal yöntemle farklı çözücü ortamlarında sentezlenmiş ve sentezlenen nanoparçacıkların PC özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

2.1. Çinko Oksit (ZnO)

ZnO, periyodik çizelgenin 'toprak alkali metaller' (II A) grubunda yer alan metalik çinkonun oksit formudur. Kimyasal formülü ZnO olup, çinko ve oksijen atomlarının e^- alışverişi sonucunda iyonik bağ türünde birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sahip olduğu geniş bant boşluğu (3,35 eV) ve yüksek aktivasyon (uyarım) enerjisi sebebiyle, ZnO iyi bilinen yarı iletken metal oksitlerden biridir (Yıldırım ve Durucan, 2010).

Yarı iletken malzemelerin değerlik bandında (VB) bulunan h^+ sayısı ve iletkenlik bandında (CB) bulunan e^- sayısı sınırlıdır. Bundan dolayı yarı iletken malzemeler, iletken malzemeler kadar yüksek elektrik iletkenliğine sahip değildir. Bu tür malzemelerin h^+ ve serbest e^- sayısının arttırılması amacıyla bazı elementlerle

katkılama yapılarak elektrik iletkenliği arttırılabilmektedir. Yarı iletken malzemelere yapılan katkılama sonucunda serbest e^- sayısının arttırılmasıyla n-tipi, h^+ sayısının arttırılmasıyla da p-tipi yarı iletken malzemeler elde edilmektedir. Şekil 2.1.a'da n-tipi ve Şekil 2.1.b'de p-tipi özellik sergileyen yarı iletken malzeme sistemlerinin bant boşluğunun şematik çizimi verilmiştir. ZnO genellikle n-tipi yarı iletkenlik göstermektedir. Fakat değişen koşullarda (iyon katkılama, düşük sentez sıcaklığı vb.) p-tipi yarı iletkenlik gösterdiği de bilinmektedir (Minegishi ve ark., 1997).

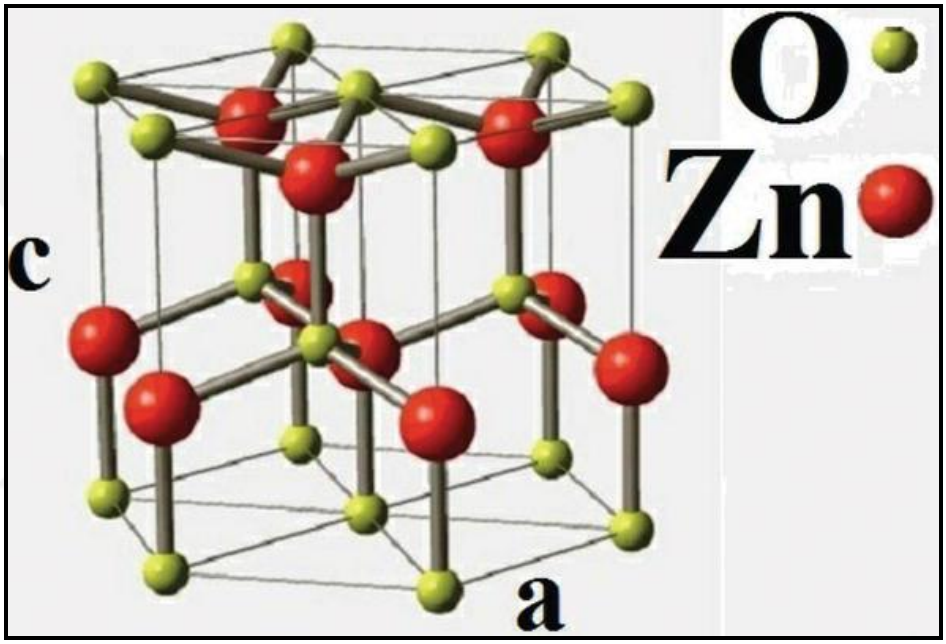


Şekil 2.1. a) n-tipi ve b) p-tipi yarı iletken özellik gösteren sistemlerin bant boşluğunun şematik gösterimi (Kawazoe ve ark., 1997; Facchetti ve Marks, 2010)

İki bileşenli (II-VI) bir yarı iletken olan ZnO; hegzagonal yapılı würtzit, kübik yapılı kaya tuzu ve çinko sülfür formlarında kristalleşebilmektedir. Normal ortam basıncı ve sıcaklık koşulları altında termodinamik açıdan kararlı olan yapı würtzittir. Würtzit ZnO, kafes parametresi a=b=0,3296 nm, c=0,52065 nm ve c/a oranı 1,633 olan altıgen bir yapıya sahiptir (Yıldırım ve ark., 2013). Şekil 2.2'de ZnO'nun würtzit kristal yapısının şematik gösterimi verilmiştir.

ZnO; üretim maliyeti düşük, termodinamik açıdan kararlı, yüksek oksidasyon gücüne sahip ve çevre dostu bir malzemedir. Ayrıca çeşitli yöntemlerle farklı boyut ve morfolojilerde kolayca sentezlenebilen ZnO, pek çok uygulamada sıkça tercih edilmektedir (Qi ve ark., 2017). Bu alanların başlıcaları; optik ve elektronik uygulamalar, nemi ve gazı algılayan sensörler, kozmetik ve boya sektörü, ilaç endüstrisi, boya hassaslaştırılmış güneş pilleri, kapasitörler, diyotlar ve ısı aynalarıdır (Bai ve ark., 2010). ZnO'nun bir diğer önemli uygulama alanı da PC uygulamalardır. Bu uygulamalarda yarı iletken ZnO yapısı, bant boşluğundan daha büyük bir enerjiye sahip olan ışık enerjisiyle uyarıldığında VB'de h^+, CB'de e^- oluşmaktadır. Böylece

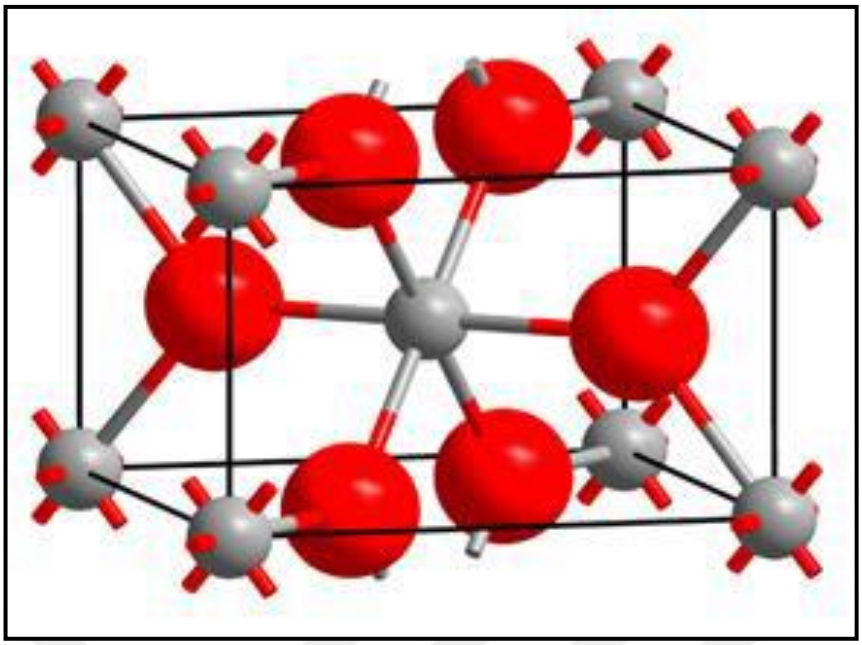
hava, su ve daha pek çok yüzeyde bulunan kirliliklerin oluşan bu e^--h^+ çifti yardımıyla yok edilmesi sağlanmaktadır (O'neil ve ark., 1990). Ancak pratik uygulamalarda e^--h^+ çiftlerinin reaksiyon sırasında hızlı bir şekilde tekrar birleşmesi, ZnO katalizörünün aktivasyonunu azaltmakta ve daha yüksek enerjili bir ışık gerektirerek verimliliği düşürmektedir (Bai ve ark., 2013). Son zamanlarda ZnO'nun PC etkinliğini arttırabilmek için çeşitli arayışlar içine girilmiştir. Bu anlamda yarı iletken kombinasyonu, soy metal biriktirme ve geçiş metali katkılama gibi bazı yöntemler üzerinde durulmaktadır (Ishchenko ve ark., 2016; Yildirim ve ark., 2016) .



Şekil 2.2. ZnO'nun würtzit kristal yapısının şematik gösterimi (Al-Hardan ve ark., 2017)

2.2. Kalay Oksit (SnO_2)

SnO_2, geniş bant boşluğuna sahip (Eg=3,6 eV), n-tipi yarı iletkenlik gösteren bir metal oksittir (Bhattacharjee ve ark., 2015). Tetragonal düzende kristallenen SnO_2'nin kristal yapısı rutildir. Şekil 2.3'te SnO_2'nin şematize edilmiş rutil kristal yapısı verilmiştir. Burada gri küreler kalay atomunu kırmızılar da oksijen atomunu temsil etmektedir. Latis parametresi a=0,474 nm ve b=0,319 nm iken spesifik uzay grubu da $P_4$2mm'dir (T=300 K). Mohs sertlik skalasına göre SnO_2'nin sertlik değeri 6,5'tir ve bundan dolayı çeşitli metallerle alaşım yaparak onlara sertlik ve dayanıklılık kazandırabilmektedir. Ayrıca mekanik ve kimyasal açıdan oldukça yüksek bir dayanıma sahiptir (Batzill ve Diebold, 2005).



Şekil 2.3. SnO_2'nin tetragonal düzende kristallenen yapısı: Rutil (Díaz Delgado, 2002)

SnO_2, yüksek e^- hareketliliği (T=300 K'de 160 $cm^2/V.s$) ve elektrik iletkenliğine sahip olduğu için özellikle optik uygulamalarda yaygın şekilde tercih edilmektedir. Yine varistörlerde, sensörlerde ve boya duyarlı güneş pillerinde de sıklıkla kullanılmaktadır (Batzill ve Diebold, 2005; Kuang ve ark., 2008; Abanades-Velasco ve ark., 2010). SnO_2 ayrıca yoğun oksitleyici özelliğinden dolayı suda ve çeşitli yüzeylerde bulunan kirliliklerin giderilmesi için uygun bir fotokatalist malzemedir (Kim ve ark., 2016). SnO_2, PC uygulamalarda uzun yıllar boyunca tercih edilen TiO_2 ile benzer fiziksel, kimyasal ve elektronik yapıya sahip olduğu için bu alanda sık tercih edilen bir malzemedir. Ayrıca nanopartikül, fiber ve ince film gibi pek çok farklı morfolojide sentezlenebilmektedir (Gu ve ark., 2003; Zhang ve ark., 2010; Kang ve ark., 2017). Bu da PC aktivitenin etkinliği açısından oldukça önemlidir. Bunlara ek olarak SnO_2'nin insan vücudu tarafından solunduğunda herhangi bir yan etkiye sebep olmadığı yapılan araştırmalar sonucunda belirlenmiştir (Bhattacharjee ve ark., 2015).

Bu avantajlarının yanı sıra özellikle neme karşı duyarlılık göstermesi bazı kullanım alanlarında çeşitli problemlere sebep olmaktadır. Sıklıkla nemi ve gazı algılayan sensörlerde tercih edilen SnO_2'nin, bu alanlarda daha etkili bir şekilde kullanılması ve nem hassasiyet probleminin çözülmesi gerekmektedir.

Çizelge 2.1'de yaygın olarak kullanılan iki bileşenli yarı iletken malzeme sistemlerinin bant boşluğu değerleri verilmiştir. PC uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan ZnO, SnO_2 ve TiO_2 gibi iki bileşenli yarı iletken malzemeler geniş bant

boşluğuna sahip olduğundan e^- uyarımı için gerekli olan ışın kaynağı şiddetinin yüksek olması ve uyarılan e^-'ların h^+'lar ile tekrar birleşmesi PC aktivitesinde kötüleşmeye neden olmaktadır. Bundan dolayı, günümüzde bu problemlerin en az seviyeye indirilmesi için iki bileşenli sistemlerden kimyasal açıdan daha kararlı olan üç bileşenli sistemlere doğru ilgi artmakta ve bu alanda yapılan çalışmalar hızlanmaktadır (Miller ve ark., 2006).

Çizelge 2.1. İki bileşenli bazı malzeme sistemlerinin sahip olduğu bant boşluğu değerleri (Wager, 2008)

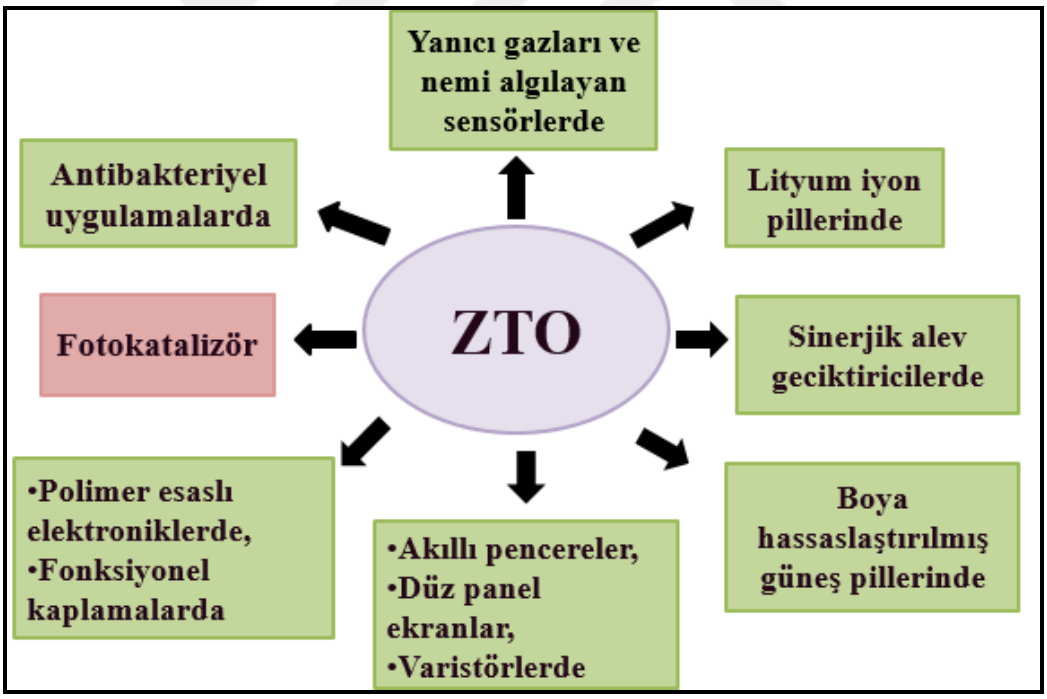
Malzeme	Bant Boşluğu (eV)
ZnO	3,35
SnO_2	3,60
TiO_2 anataz/ rutil	3,2/ 3,02
In_2O_3	3,75
AlSb	1,63
GaSb	0,72
InAs	0,35
InSb	0,16
CdS	2,4
V_2O_5	2,7
Fe_2O_3	2,2

2.3. Çinko-Kalay Oksit (Zn_2SnO_4, ZTO)

Sıfır ve bir boyutlu ZnO, SnO_2 ve TiO_2 gibi ikili yarı iletken oksitler (II–VI, IV–VI) sahip oldukları eşsiz özellikler nedeniyle PC uygulamalarda, gaz sensörlerinde ve güneş pillerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Aguedach ve ark., 2005; Lu ve ark., 2006; Bora, 2009). Ancak nano teknolojinin aktif araştırmaları sonucunda açığa çıkan yeni malzeme özelliklerine uyum sağlayabilecek yarı iletkenlere duyulan ihtiyaç hızla artmaktadır. Bu da $A_2^{II}B^{IV}O_4$ formundaki üç bileşenli oksit (II–IV–VI) yarı iletkenlerine duyulan ilgiyi arttırmıştır. Örneğin; kadmiyum stannat (Cd_2SnO_4, CTO) olarak bilinen kadmiyum-kalay oksit ve çinko stannat olarak bilinen çinko-kalay oksit gibi üç bileşenli yarı iletkenler üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır.

ZTO, ZnO ve SnO_2 sistemlerinden oluşan ters kübik spinel yapıya (uzay grubu Fd3m) ve geniş bant boşluğuna sahip (Eg=3,6 eV) üç bileşenli, n-tipi bir yarı iletkendir. Yüksek elektrik iletkenliği, yüksek e^- ve h^+ hareketliliği, düşük şiddetteki ışığı emme

kabiliyeti ve ilgi çekici optik ve elektrik özellikleriyle pek çok farklı uygulama alanı bulunmaktadır. Örneğin organik kirliliklerin giderilmesinde fotokatalizör malzeme ve lityum iyon bataryalarında negatif elektrot materyali olarak kullanılmasının yanı sıra yanıcı gazları ve nemi algılayan sensörler ve güneş hücrelerinde de kullanılmaktadır (Cun ve ark., 2002; He ve ark., 2005; Lana-Villarreal ve ark., 2007; Tan ve ark., 2007). Buna ek olarak fonksiyonel kaplamalar, fotovoltaik cihazlar ve şeffaf iletken elektrotlar gibi daha pek çok sistemde de tercih edilmektedir (Jackson ve ark., 2005; Miller ve ark., 2006; Görrn ve ark., 2007). Aynı zamanda kimyasal açıdan ikili oksit sistemlerine göre daha kararlı olması ZTO'nun zorlu koşullar içeren uygulamalarda da kullanılabileceğini göstermektedir (Zhang ve ark., 2007). Sinerjik alev geciktiriciler ve duman söndürücü uygulamalar buna örnek olarak verilebilir (Cusack ve ark., 1989). ZTO'nun yaygın olarak kullanıldığı alanların şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir. Bu tez kapsamında, hidrotermal yöntemle sentezlenmesi amaçlanan ZTO nanoparçacıkların PC uygulamalarda fotokatalizör olarak kullanılması hedeflenmektedir.



Şekil 2.4. ZTO'nun uygulama alanlarının şematik gösterimi

Nano yapıların boyut ve şekil kontrolü, elektriksel ve optik özellikleri etkilediği için oldukça önemlidir (Baruah ve Dutta, 2009). Son on yılda nano boyuttaki yapı taşlarını kullanarak, daha karmaşık yapılı malzeme sistemlerinin sentezlenmesi üzerine olan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu konuda devam eden çalışmalar nano boyuttaki bu

karmaşık yapıların tel, çubuk, boru, çiçek, dendrit, şerit gibi çeşitli morfolojilerde sentezlenebildiğini göstermektedir (Kuo ve ark., 2003; Wen ve ark., 2003; Yan ve ark., 2003; Zhang ve ark., 2003). Fakat bu yapıların sentezi günümüzde pahalı ve karmaşık deneysel ekipmanlar gerektirmektedir. Bu da bilim insanlarının deneysel sentez sırasında bazı zorluklarla karşılaşmasına neden olmaktadır (Chrissanthopoulos ve ark., 2007).

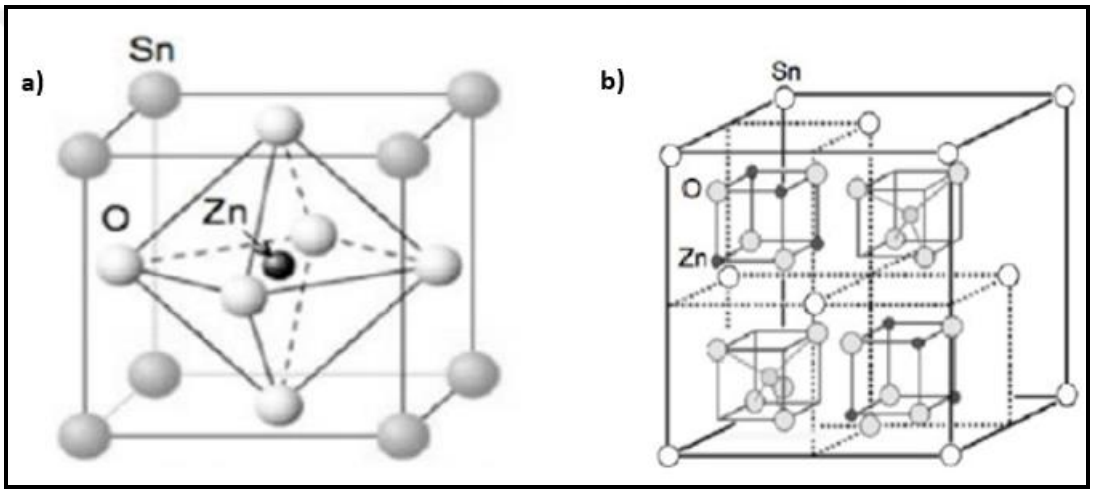
ZTO, çoğunlukla ZnO ve SnO_2 tuzları kullanılarak yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonlarıyla sentezlenmektedir. Bu sentez yönteminin en büyük dezavantajı, farklı ısıl işlem programlarının kullanılması sırasında ZnO'nun buharlaşma probleminin olmasıdır (Palmer ve ark., 1997). Yapılan literatür araştırması sonucunda ZTO nano yapıların, metal veya metal oksit tozlarının yüksek sıcaklıkta termal olarak buharlaştırılması ve Zn, Sn hidroksitlerinin birlikte çöktürüldükten sonra havada kalsinasyon işlemine tabii tutulmasıyla sentezlendiği bilgisine ulaşılmıştır (Chen ve ark., 2005; Wang ve ark., 2007; Zhao ve ark., 2007; Wang ve Xu, 2009).

ZTO'nun hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmesiyle ilgili ilk çalışmalardan biri Fang ve arkadaşlarının sıcaklık ve konsantrasyon gibi deneysel parametreleri değiştirerek oluşan farklı fazları gözlemledikleri çalışmadır (Fang ve ark., 2001). Hidrotermal büyüme süreci, kristalin çekirdekleşmesi ve bunu takiben büyümesinin su gibi yaygın ve ucuz bir çözücüde kolayca gerçekleşmesinden dolayı ilgi çekicidir. Yine bu sentez yöntemiyle ZTO nanoparçacıkların farklı mineralleştirici ve katkı maddeleri kullanılarak küp, küre, çubuk gibi çeşitli morfolojilerde sentezlenebildiği raporlanmıştır (Rong ve ark., 2006; Zhu ve ark., 2006; Lana-Villarreal ve ark., 2007; Tan ve ark., 2007). Fiziksel ve kimyasal parametrelerin (sıcaklık, konsantrasyon, katkı maddeleri, süre vb.) kolaylıkla değiştirilebildiği bu yöntemde farklı morfolojiye sahip nano yapıların sentezinin mümkün olduğu görülmektedir (Cushing ve ark., 2004). Bu da çekirdekleşme ve büyüme sürecindeki termodinamik ve kinetik parametrelerin daha kolay kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. ZTO nano yapıların hidrotermal yöntem ile sentezi hala yeni sayılabilecek bir çalışmadır. Reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında sentezlenen nano yapıların gelişimi henüz tam olarak anlaşılamadığı için bu konudaki çalışmalara devam edilmektedir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda ZTO nano yapıların pek çok farklı yöntem ile sentezlenebildiği görülmüştür. Termal buharlaştırma, yüksek sıcaklık kalsinasyonları, mekanik öğütme, sol-jel, hidrotermal yöntem, iyon değiştirme

reaksiyonları, birlikte çöktürme ve elektro-eğirme gibi yöntemler ZTO sentezinde sıkça tercih edilen yöntemlerdir.

ZTO, katı hal reaksiyonuyla sentezlendiği sırada ilk olarak (300-500 ˚C'de) yarı kararlı bir ara faz olan $ZnSnO_3$ yapısı oluşmaktadır. Sıcaklık 600 ˚C'nin üzerine çıkarıldığında ise kararsız $ZnSnO_3$ fazı termodinamik açıdan kararlı olan Zn_2SnO_4 fazına dönüşmeye başlamaktadır. Şekil 2.5.a'da yarı kararlı formda olan $ZnSnO_3$'ün yüzey merkezli peroksit ve Şekil 2.5.b'de ise kararlı Zn_2SnO_4'ün kübik spinel yapısının şematik olarak gösterimi verilmiştir. $ZnSnO_3$, SnO_2, Zn_2SnO_4 fazlarının bir karışımı olan saf ZTO yapısını termal buharlaşma gibi yüksek sıcaklık reaksiyonlarıyla elde etmek oldukça zordur.



Şekil 2.5. ZTO'nun a) yarı kararlı ($ZnSnO_3$) perovskit ve b) kararlı (Zn_2SnO_4) kübik spinel yapısı (Baruah ve Dutta, 2011)

Sn ve Zn tozlarına 800 ˚C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta katalizör varlığında veya yokluğunda termal buharlaştırma yönteminin uygulanmasıyla elde edilen ZTO yapısının nano çubuk ve nano duvar şeklinde sentezlendiği görülmüştür (Jie ve ark., 2004; Chen ve ark., 2005). 1998 yılında yapılan bir çalışmaya göre kristalin $ZnSnO_3$ yapısının 350 ˚C gibi bir sıcaklıkta lityum stannat yapısı kullanılarak iyon değiştirme reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlendiği bildirilmiştir (Kovacheva ve Petrov, 1998). Bu çalışmada iyon değiştirmede kullanılan lityum stannat yapısı Li_2CO_3 ve SnO_2 tuzları kullanılarak yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonuyla (650-1000 ˚C) sentezlenmiştir. Fu ve arkadaşları, ZTO nanoparçacıklarını başlangıç kimyasalı olarak çinko klorür ve kalay klorür tuzlarını kullanarak sol-jel yöntemiyle sentezlediklerini raporlamışlardır (Fu ve ark., 2002). Burada solüsyonun jel formuna dönüşümüne yardımcı olabilmek için

mineralleştirici kaynağı olarak NH_4OH kullanmışlar ve ardından istenen nano yapıyı elde edebilmek için numuneyi 600 °C'de kalsine etmişlerdir. Kurz ve arkadaşları, borosilikat ve alüminasilikat cam altlıklar üzerinde şeffaf iletken kaplamalarda kullanmak üzere katkılı ZTO yapısını yine sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir (Kurz ve ark., 2006). Wang ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada ise küresel şekilli ZTO nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemiyle sentezledikleri ve bu yapının fotolüminesans etkisini araştırdıkları bilinmektedir (Wang ve ark., 2007).

Lou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hidrotermal yöntemle homojen ve dar boyut dağılımına sahip ZTO nanoparçacıklarını başarılı bir şekilde sentezlediklerini bildirmişlerdir (Lou ve ark., 2006). Foletto ve arkadaşları da benzer bir yöntemle ZTO nanoparçacıklarını sentezlediklerini ve otoklavın üniteye yerleştirilmeden önce nihai solüsyonun pH değerini 7,5 olarak sabitlediklerini bildirmişlerdir (Foletto ve ark., 2010).

Özetle ZTO'nun sentezlenmesi için literatürde pek çok yöntem mevcuttur. Fakat örneğin yüksek sıcaklık reaksiyonlarında ZnO'nun buharlaşması, bazı yöntemlerde kalsinasyon işlemi gibi ikinci bir ısıl işleme ihtiyaç duyulması yapıda istenmeyen topaklanmaların oluşmasına ve termal olarak büyümeye sebep olabileceğinden bu yöntemlerle saf ZTO sentezi oldukça zordur. Ayrıca yüksek sıcaklık daha fazla enerji gerektirmektedir. Bu da ekonomik açıdan daha fazla maliyete sebep olmaktadır. Tüm bu yöntemler arasında hidrotermal yöntem daha düşük sıcaklık (160-200 °C gibi) koşullarında istenen yapının sentezlenmesine olanak sağladığı için ekonomiktir. Karmaşık ekipmanların olmaması sentez sırasında gerçekleştirilecek deneylerin daha kolay kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Yine hidrotermal yöntemle tek seferde çok fazla toz üretimi mümkün olduğu için seri üretime uygun bir yöntemdir. Burada elde edilen tozlar çoğunlukla homojen ve yüksek kristalliğe sahiptir. Sentezlenen tozların boyut ve şekillerinin pH, sıcaklık, basınç, süre, konsantrasyon gibi pek çok deneysel parametre ile kolaylıkla değiştirilebilmesi bu yöntemin bir diğer avantajıdır (Fang ve ark., 2001; Rong ve ark., 2006; Zhu ve ark., 2006; Tan ve ark., 2007; Zeng ve ark., 2008). Tüm bu avantajlar göz önünde bulundurulduğunda tez çalışmasında hedeflenen ZTO nanoparçacıkların sentezi için hidrotermal yöntem tercih edilmiştir. Bu sentez sırasında sıcaklık, süre, çözücü ortamı, pH gibi çeşitli parametrelerin nanoparçacık sentezine etkisi detaylı bir şekilde incelenmiş ve en uygun deneysel çalışma şartları belirlenmiştir.

2.4. Yarı İletken Metal Oksit Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri ve PC Uygulamaları

Yarı iletken metal oksitler pek çok farklı alanda kullanılan önemli bir malzeme grubudur. Bu malzeme sistemleri geleneksel pek çok uygulamada kullanılmasının yanı sıra ileri teknoloji alanlarında da tercih edilmektedir. Bu nedenle sentezlenecek olan malzeme sistemlerinin üretim yöntemi, onun kullanılacağı yerde sergilemesi beklenen davranışlarının kontrol edilmesi açısından oldukça önemlidir. Yarı iletken malzeme sistemlerinin üretim yöntemi maddenin bulunduğu üç faza (katı, sıvı ve gaz) göre sınıflandırılmaktadır. Bu tür malzemelerin sentezinde yaygın olarak tercih edilen yöntemlerin başlıcaları şunlardır;

- Hidrotermal yöntem,
- Elektro-eğirme yöntemi,
- Birlikte çöktürme yöntemi,
- Kimyasal çöktürme yöntemi,
- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD),
- Mekano kimyasal yöntem,
- Sol-jel yöntemi,
- Püskürtme yöntemi,
- Isıl yöntem,
- Elektrokimyasal sentez,
- Ultrasonik sprey piroliz (USP),
- Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD),
- Sonokimyasal yöntem,
- İyon değiştirme reaksiyonları vb.

2.4.1. Hidrotermal yöntem

Bu tez çalışması kapsamında PC uygulamalarda katalist olarak kullanılması hedeflenen ZTO nanoparçacıkları farklı çözücü ortamları kullanılarak tek basamaklı bir sentez yöntemi olan hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

2.4.1.1. Hidrotermal yöntemin tarihsel gelişimi

Jeokimyanın gelişimiyle birlikte adından da anlaşılacağı üzere sulu çözeltilerin kullanıldığı hidrotermal yöntem gelişmeye başlamıştır. İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) yer kabuğundaki çeşitli kaya ve minerallerin doğal oluşumu sırasında yüksek sıcaklık ve basınçta suyun hareketini anlamak için gözlem yapan ilk kişidir. Bu gözlemler sonucunda, suyun varlığında yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında, farklı aşamalarda oluşan minerallerin çoğunun hidrotermal kaynaklı olduğunu söylemiştir (Byrappa ve Adschiri, 2007).

Literatürde hidrotermal sentez yöntemini ifade etmek için pek çok farklı tanımlama kullanılmıştır. Laudise'e göre hidrotermal büyüme, ortam veya ortam şartlarında sulu çözeltiden büyüme anlamına gelmektedir (Laudise, 1970). Öte yandan Lobachev'e göre kristalleşmenin, aşırı ısıtılmış sulu çözeltilerde yüksek basınçlarda gerçekleştirildiği bir yöntemdir (Lobachev, 2013). Rabenau da hidrotermal reaksiyonları, 100 ˚C ve 1 bar basıncın üzerindeki ortamlarda gerçekleşen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır (Rabenau, 1985). Byrappa'nın tanımına göre hidrotermal sentez, sulu bir ortamda oda sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık ve 1 atm'den daha büyük bir basınçta gerçekleştirilen heterojen bir reaksiyondur. Yoshimura da hidrotermal sentezi kapalı bir sistemde, sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç (T>100 ˚C, P>1atm) koşullarında meydana gelen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır (Yoshimura ve Suda, 1994). Tüm bu tanımlamalara göre sıcaklık ve basınç için alt limit olduğu görülürken bu koşullar için kesin bir değerin olmadığı bilinmektedir. Bu konudaki çalışmalar incelendiğinde çoğunun 100 ˚C'nin ve 1 atm basıncın üzerinde gerçekleştirildiği görülmektedir (Eral, 2006).

Son birkaç on yılda katı malzemelerin sentezi için yüksek basınç kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir. Beketoff gerçekleştirdiği bir çalışmada hidrojen basıncı altında ısıtılan gümüş nitrat çözeltisinden metalik gümüşün çökelerek elde edildiğini göstermiştir. Onun bu çalışması yüksek basınç altında gerçekleşen kimyasal bir reaksiyonu inceleme adına yapılan ilk çalışmadır (Beketoff, 1859). Alman kimyager Robert Wilhelm Bunsen, 1830'larda ilk insan yapımı hidrotermalle gerçekleştirdiği kimyasal reaksiyonlarla çözücü ortamı olarak su ve diğer çözücülerin etkisini incelemiştir. Bu reaksiyonda sulu çözeltiler 200˚C'nin üzerindeki sıcaklık ve 100 bar'ın üzerindeki basınçlarda, baryum karbonat ve stronsiyum karbonat kristallerini oluşturmak üzere kalın duvarlı cam tüplere yerleştirilmiştir.

Hidrotermal yöntem ayrıca Nacken tarafından büyük tek kristalli inorganik malzeme sentezinde ve Barrer tarafından da zeolit gibi bileşiklerin sentezinde kullanılmıştır (Nacken, 1946). Ayrıca kuvars kristallerin ve moleküler eleklerin üretimini takiben hidrotermal yöntemin hem bilimsel hem de teknolojik açıdan yeni uygulama alanlarını bulabilmek için bu alandaki çalışmalara devam edilmiştir (Byrappa ve Adschiri, 2007).

Tüm bu gelişmelerden sonra hidrotermal method kimyagerler, jeologlar, mineraloglar, fizikçiler, seramikçiler, malzeme bilimcileri ve mühendisleri ile hidro-metalurjistler gibi bilimin daha pek çok dalıyla ilgilenen bilim insanları tarafından ileri teknoloji malzemelerinin verimli bir şekilde üretilebilmesi adına dikkat çeken bir yöntem haline gelmiştir (Byrappa ve Yoshimura, 2012). Hidrotermal yöntem ile sentezlenen bu gelişmiş malzemeler çoğu zaman iyi tanımlanmış bir şekle sahiptir. Parçacık boyutunun kontrol edilmesine olanak sağlaması ve sentezlenen yapıların yüksek saflığa sahip olmasından dolayı hidrotermal yöntem ile nanoparçacık sentezi avantajlı bir yöntemdir.

2.4.1.2. Hidrotermal yöntemin çalışma mekanizması

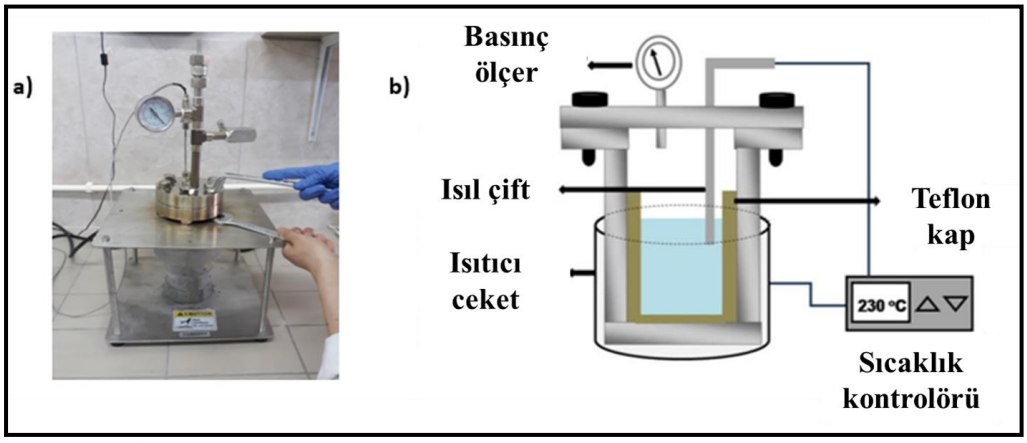
Hidrotermal yöntem, seramik toz malzeme sentezinde yaygın şekilde tercih edilen, reaksiyonların kapalı bir otoklav sistemde gerçekleştiği sıvı hal reaksiyonları grubunda yer alan bir üretim yöntemidir. Şekil 2.6.a'da sentez sırasında kullanılan hidrotermal ünitenin görüntüsü ve Şekil 2.6.b'de şematik çizimi verilmiştir. Bu yöntem, bir çözücü yardımıyla öncül kimyasalların sulu bir çözeltide çözünmesiyle normal şartlar altında (T=25 ℃, P=1 atm) sentezlenmesi mümkün olmayan malzeme sistemlerinin, oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklık (160-200 ℃) ve normal atmosferik basınçtan daha yüksek basınç (P≥1 atm) koşullarında sentezlenmesine izin vermektedir. Burada normal koşullar altındayken kararsız olan fazlar yüksek basınç yardımıyla serbest enerjisinin düşmesi sonucunda kararlı duruma geçmektedir.

Hidrotermal sentez sırasında istenen malzeme sistemi sentezlenirken reaksiyonlar birbirini takip eden;

I. Doğrudan dönüşüm ve
II. Çözünme-çökelme mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir.

İlk aşama çözelti içerisinde dağıtılan öncül kimyasalların doğrudan faz dönüşümünün gerçekleştiği aşamadır. Ardından faz dönüşümüne uğrayan kimyasallar,

çözünme ve çökelme mekanizmasıyla sırasıyla çözücü içerisinde çözünür, doygunluğa erişir ve çökelir (Riman ve ark., 2002).



Şekil 2.6. Hidrotermal ünitenin a) fotoğrafı ve b) şematik gösterimi (Kaya ve ark., 2016)

2.4.1.3. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen malzeme sistemleri ve kullanım alanları

Son zamanlarda çeşitli teknolojik gelişmeler sayesinde hidrotermal yönteme duyulan ilgi artmıştır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlar, yüksek saflığa ve dar boyut dağılımına sahip olan homojen tozlardır. Sentez sırasında sıcaklık, basınç ve süre gibi deneysel parametrelerin değiştirilmesiyle istenen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip toz sentezine imkân sağlamasından dolayı sıkça tercih edilmektedir. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığı zaman hidrotermal yöntem ile karmaşık yapılı sistemlerin sentezi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Örneğin katı hal reaksiyonlarında ZTO sentezi daha yüksek sıcaklıklarda (1000 $^{\circ}$C gibi) mümkün iken hidrotermal yöntem ile 160-180 $^{\circ}$C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklar üretim için yeterlidir (Fang ve ark., 2001). Bu yöntemde sentezlenen tozlara ikinci bir ısıl işlem uygulanmasına gerek kalmamaktadır. Bu da topaklanma ve termal büyüme gibi bazı problemleri engellemektedir.

Hidrotermal yöntem, bazı katı inorganik materyalleri üretmenin tek yoludur. Bu yöntem SiO_2, $AlPO_4$, $GaPO_4$, $KTiPO_4$, $CaCO_3$, Mn, Fe, Cd, Ni, $KTiAsO_4$ ve zeolit gibi önemli pek çok katının sentezlenmesine imkân sağlamaktadır. Sentezlenen bu yapılar da pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Çizelge 2.2'de bu yöntemle sentezlenebilen diğer ileri teknoloji malzemelerin listesi ve bazı kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrotermal yöntemle sentezlenen yüksek performanslı malzeme sistemleri ve uygulama alanları (Byrappa ve Yoshimura, 2012)

Malzeme	Kullanım Alanı
$BaTiO_3$	Kapasitörler
Al_2O_3	Diş implantları
$Pb(Zr, Ti)O_3$,α-SiO_2	Dönüştürücüler, sensörler
(Pb, La) $(Zr, Ti)O_3$	Optik uygulamalarda; video görüntüleme
Kalsiyum silikat	Refrakter
ZnO, Fe_2O_3, ZrO_2, TiO_2, zeolitler	Kurutucu, gaz depolama, katalizörler
Hidroksiapatit	Yapay kemik
Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2- (Ni, Sb), $ZnFe_2O_4$	Plastik renklendiriciler, seramik boyalar
Cr, Ni	Metal alaşımları

Hidrotermal yöntemde, genellikle sentez sırasında başlangıç kimyasallarını çözebilmek için çözücü ortamı olarak DI-su kullanılmaktadır. Su, doğada bulunan en önemli çözücülerden biridir. Kullanımı doğa için yararlıdır. Yanmaz olması, toksik, kanserojen ve mutajenik olmaması oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra uçucudur ve nihai üründen kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Termodinamik açıdan kararlıdır. Su, aynı zamanda polar bir çözücüdür ve polaritesi sıcaklık ve basınç ile kontrol edilebilmektedir. Tüm bunlar diğer çözücülere karşı suyu avantajlı kılmaktadır (Eanes, 2001). Bu tez çalışmasında, çözücü ortamı olarak DI-su dışında etanol, metanol, propanol ve etilen glikol gibi çözücüler de kullanılmıştır. Bu çözücülerin ZTO sentezi sırasında boyut ve morfolojide meydana getirdiği değişiklikler ve bu değişikliklerin de PC aktivite üzerine etkisi incelenmiştir.

2.5. PC Uygulamalar

Boya içeren atık sular oldukça renklidir ve bu yoğun renk nedeniyle Güneş ışığının kirlenen doğal su kaynaklarının içerisine nüfuz etmesi kısıtlıdır. Güneş ışığı, tüm canlıların yaşamını devam ettirebilmesi adına oldukça önemlidir. Özellikle fotosentez için olmazsa olmaz bir kaynaktır. Fakat fotokimyasal reaksiyonlar atık sularda bulunan kirlilikler nedeniyle kısıtlanmakta ve bu da su ekosistemlerinde oksijen

miktarının azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle su kaynaklarına karışan boyaların giderilmesi çevre sorunları açısından oldukça önemlidir (Chen ve ark., 2003).

Günümüzde karbon adsorpsiyonu, flokülasyon ve aktif çamur uygulamaları gibi yöntemler boya kirliliğine sebep olan maddelerin tamamını ortadan kaldıramamakta ve ayrıca pahalı hammaddeler gerektirmektedir (Stock ve ark., 2000). Bu konuda ışın enerjisini kullanarak atık sulardaki kirliliklerin giderilmesinde önemli bir etkiye sahip olan PC uygulamalar uygun bir çözüm yolu olarak kabul edilmiştir. Bu yöntemin avantajlı bir yöntem olarak kabul edilmesinin sebeplerinden bazıları; düşük maliyeti, çok yönlülüğü, uygun çalışma koşulları ve basit uygulama şekline sahip olmasıdır (Fujishima ve Honda, 1972). Son zamanlardaki çalışmalar, yarı iletken foto katalizörlerin özellikle suda bulunan organik kirliliklerin giderilmesi adına diğer yöntemlerden daha etkili davrandığını göstermektedir (Hirayama ve ark., 2012). Çok sayıda çalışılan yarı iletken fotokatalizörler arasında metal oksitler; bol miktarda bulunmaları, düşük maliyet, toksik olmama ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı gelecek vadetmektedirler (Prakash ve ark., 2016). Bu nedenle ZnO, SrO_2, TiO_2, Fe_2O_3, ZrO_2 ve SnO_2 gibi iki bileşenli pek çok yarı iletken metal oksit ve üç bileşenli yarı iletken oksitler UV ve görünür ışık ışınımı altında organik kirliliklerin parçalanması için kullanılmaktadır (Matsui ve ark., 2012; Thamima ve Karuppuchamy, 2015).

2.5.1. PC mekanizma

Etkili bir katalizör malzeme sahip olduğu dalga boyu ile aynı veya daha yüksek bir dalga boyu olan ışın ile uyarıldığı zaman yüzeyinde Denklem 2.1'de gösterildiği gibi e^- ve h^+ çifti oluşmaktadır (Qu ve Duan, 2013). Burada üretilen e^-'lar katalizör malzemenin enerjisi yüksek olan CB'de, h^+'lar ise daha düşük enerjili VB'de yer almaktadır. Oksitleyici olarak davranan h^+'lar malzemenin yüzeyine doğru hareket ederek ortamda bulunan su molekülleriyle yükseltgenme tepkimesi verirler. Bunun sonucunda da Denklem 2.2'de gösterildiği gibi hidroksil radikalleri (•OH) oluşmaktadır. Öte yandan indirgeyici olarak davranan e^-'lar da oksijen molekülleri ile tepkime vererek Denklem 2.3'teki süper oksit radikallerini oluştururlar. Burada oluşan hidroksil ve süper oksit radikalleri ortamdaki kirlilikleri oksitleyerek Denklem 2.4'te verilen zararsız ürünlere dönüştürürler (CO_2, H_2O, mineral asitleri…) (Chakrabarti ve Dutta, 2004).

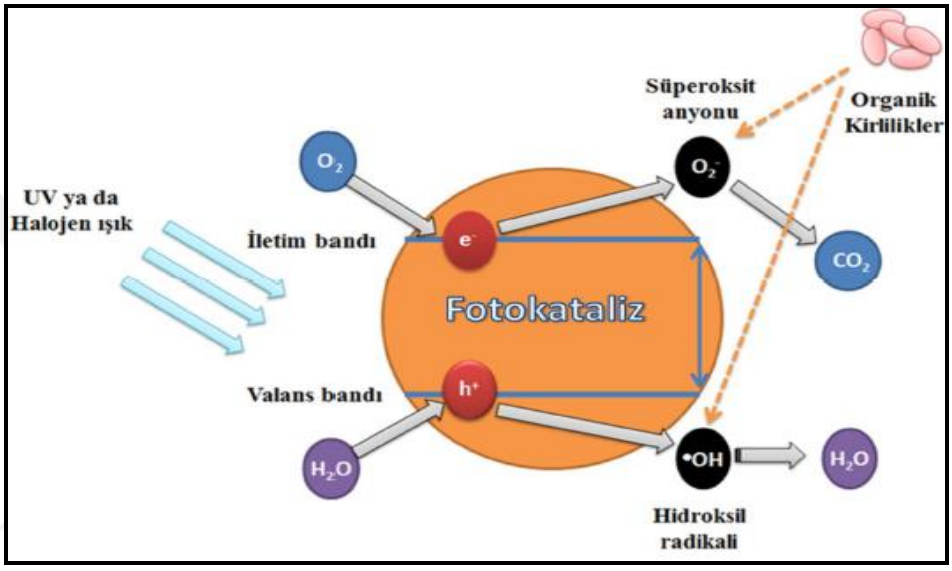
$$UV + \text{Yarı iletken} \rightarrow \text{Yarı iletken} (h^+ + e^-) \quad (2.1)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \bullet OH \quad (2.2)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (2.3)$$

$$\text{Organik kirletici} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (2.4)$$

Şekil 2.7'de bir yarı iletken malzemenin yüzeyinde gerçekleşen PC mekanizmanın şematik olarak çizimi verilmiştir.



Şekil 2.7. Yarı iletken bir malzemede gerçekleşen PC mekanizmanın şematik çizimi (Sarıbel, 2017)

2.5.2. PC aktiviteyi etkileyen faktörler

PC aktivite, yarı iletken bir malzemenin yüzeyinde bulunan kirliliklerin ışın enerjisiyle giderilmesi sırasında gerçekleşen bozunumun hızı olarak tanımlanabilir. Bir katalizörün PC aktivitesi, ortam sıcaklığı ve çözeltinin pH değerine göre değişebildiği gibi kullanılan ışığın şiddeti, türü ve ışıma süresi gibi faktörlere göre de değişiklik gösterebilir (Chen ve ark., 2015). Aynı zamanda kullanılan katalizörün miktarı, türü ve yüzey alanı da bozunum üzerinde oldukça etkilidir. Örneğin katalizörün az miktarda kullanılması katalizör yüzeyinin ışığı absorbe etmesi konusunda sınırlayıcı bir faktör olarak düşünülmektedir. Az miktarda kullanılan katalizör ortamda bulunan kirliliği giderme konusunda yetersiz kalabilir veya bozunum için daha uzun süreler gerektirebilir. Katalizörün aşırı miktarda kullanılması durumunda ise çözeltide bulanıklık oluşabilir ve bu da çözeltiden geçen ışık iletiminin azalmasına sebep olabilir.

Fazla gelen katalizörler birbirini sarabilir ve bu da gelen ışından tüm katalizörlerin yeteri kadar yararlanmasını engelleyebilir (Sakthivel ve ark., 2003). Bunun sonucunda da fotobozunumun verimi düşebilir. Yine bozunum sırasında kullanılan ışığın türü de fotobozunum açısından oldukça önemlidir. Örneğin güçlü UV ışığı yerine daha düşük şiddetteki halojen lambanın kullanılması durumunda bozunum hızı başlangıçta artar ve ardından sabit kalır. Bu da gelen ışının hep aynı şiddette olmasından kaynaklanmaktadır.

Katalizör olarak kullanılan malzemenin boyut ve morfolojisi de PC aktiviteyi doğrudan etkilemektedir. Parçacık boyutunun küçülmesiyle daha geniş yüzey alanına sahip olan malzemenin ışıktan daha fazla yararlanması ve böylece fotobozunumun yüksek olması beklenmektedir (Yıldırım ve ark., 2013). Malzeme yüzeyinin genişliğinin ne kadar olacağı konusunda literatürde kesin bir bilgi bulunmamaktadır. Ancak parçacık boyutu kritik seviyenin altına inerse oluşan e^--h^+ çiftinin tekrar birleşme ihtimali artacaktır. Bu da PC aktivitede azalmaya sebep olacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, ilk olarak ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile farklı çözücü ortamları kullanılarak sentezlenmesi hedeflenmektedir.

3.1. ZTO Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntem ile Sentezi

ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezi sırasında sırayla;

- çözelti hazırlığı,
- otoklava yerleştirme,
- santrifüjle ayırma,
- yıkama,
- kurutma işlemleri uygulanmaktadır.

3.1.1. Çözelti hazırlığı

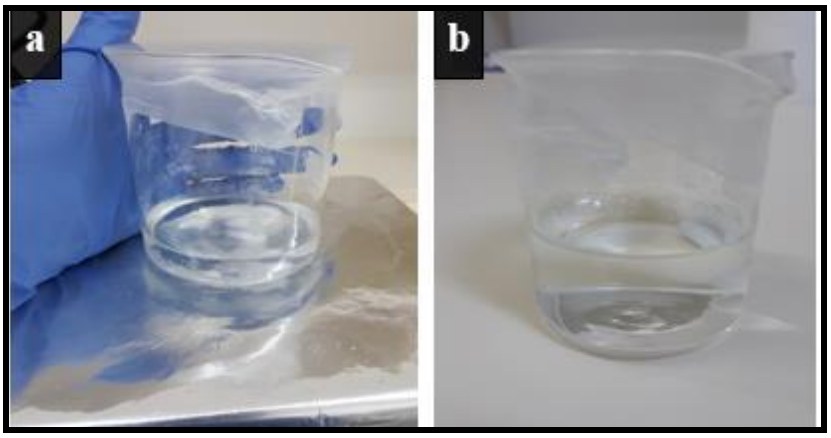
ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezi sırasında kullanılan kimyasalların listesi Çizelge 3.1'de verilmiştir. İlk olarak Çizelge 3.1'de verilen öncül

kimyasallardan çinko, kalay ve sodyum hidroksit tuzlarının mol oranları Zn:Sn:OH=2:1:8 olacak şekilde gereken kimyasal tuz miktarları hesaplanmıştır (Annamalai ve ark., 2011). Bu oran esas alınarak çinko tuzundan homojen bir solüsyon elde etmek amacıyla 3,56 gr çinko asetat dihidrat 40 ml DI-su içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 600 d/dk'da 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Çinko asetatın çözünmesi sonucunda Şekil 3.1.a'da gösterildiği gibi şeffaf ve homojen bir solüsyon elde edilmiştir. Elde edilen bu solüsyonun pH değeri 6,05 olarak ölçülmüştür. Ayrı bir beherde 2,83 gr kalay (IV) klorit pentahidrat yine 40 ml DI-su içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 800 d/dk ile 2 saat karıştırılarak homojen bir solüsyon elde edilmiştir. Elde edilen bu solüsyon Şekil 3.1.b'de gösterildiği gibi renksizdir ve solüsyonun pH değeri de 0,41 olarak ölçülmüştür.

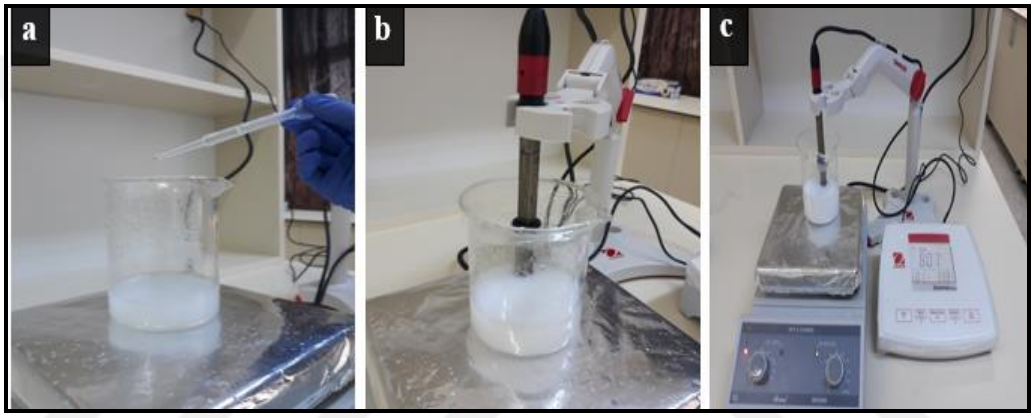
Çizelge 3.1. Çözelti hazırlığı sırasında kullanılan kimyasalların listesi

Kimyasalın Adı	**Formülü**	**Saflık Değeri**	**Markası**
Çinko asetat dihidrat	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	% 99,0	Aldrich
Kalay (IV) klorit pentahidrat	$CI_4Sn.5H_2O$	% 98,0	Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	≥ % 97,0	Merck

Daha sonra Şekil 3.2.a'da gösterildiği gibi kalay klorür solüsyonunun tamamı çinko asetat solüsyonunun üzerine ilave edilmiştir. Bu ilave sırasında solüsyon manyetik karıştırıcıda kuvvetli ve sürekli bir şekilde karıştırılmıştır. Kalay klorür solüsyonunun ilavesinin ardından beyaz renkte, homojen bir solüsyon elde edilmiştir. Tuz çözeltilerinin birleştirilmesinin ardından elde edilen bu solüsyonun pH değeri 2,36 olarak ölçülmüştür. Elde edilen solüsyonun pH değerinin ayarlanması için 2 M'lik hazırlanan NaOH sulu çözeltisi, solüsyonun üzerine damla damla ve yavaşça ilave edilmiştir. Bu ilavenin sonucunda elde edilen beyaz renkteki yoğun solüsyon Şekil 3.2.b'de gösterilmiştir. Şekil 3.2.c'de görüldüğü üzere elde edilen bu ana solüsyonun pH değeri de pH metre yardımıyla 8,07 olarak ölçülmüştür. Özetle ZTO nanoparçacıkların sentezi için ilk olarak başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranı ve nihai solüsyonun pH değeri sırasıyla 2:1:8 ve 8,07 olarak sabit tutulmuş ve solüsyon hazırlığı tamamlanmıştır.

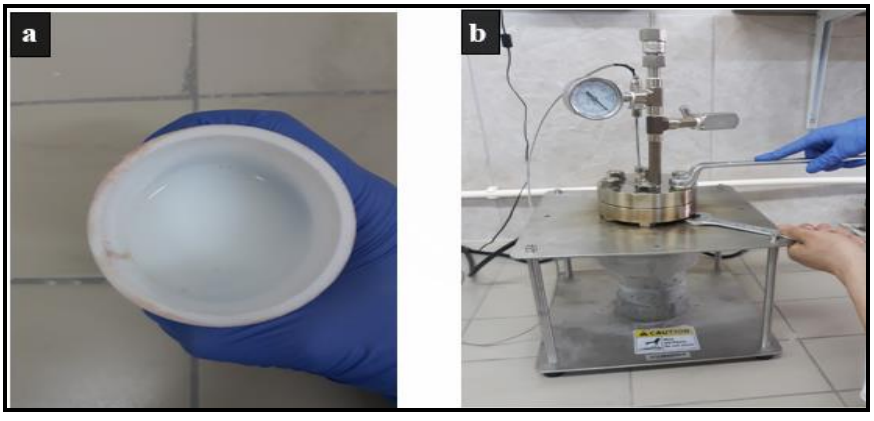


Şekil 3.1. a) Çinko asetat dihidratın ve b) kalay (IV) klorit pentahidratın sulu solüsyonu



Şekil 3.2. a) Kalay klorür solüsyonunun çinko asetat solüsyonuna damlatılması, b) NaOH'ın ana solüsyona ilavesi ve c) ana solüsyonun pH değerinin ölçülmesi

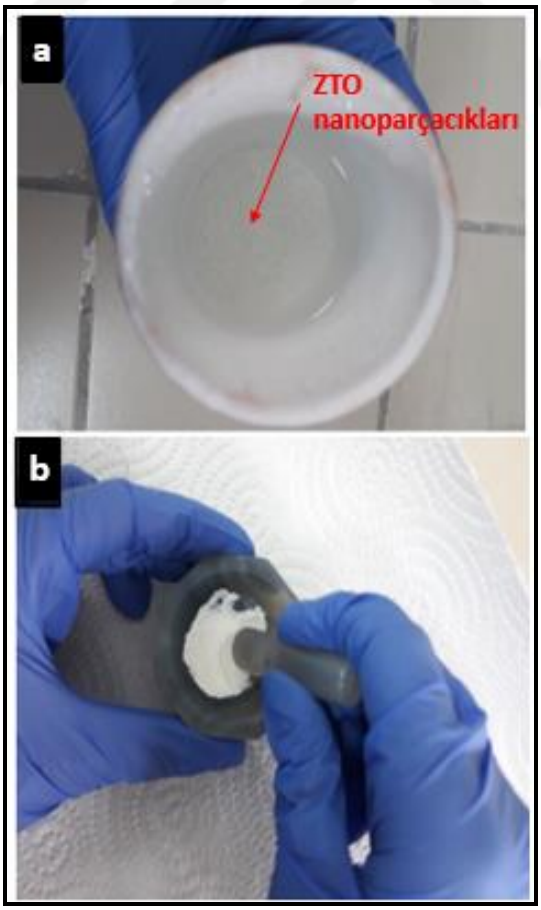
Hazırlanan yoğun, beyaz renkteki nihai solüsyon Şekil 3.3.a'da gösterildiği gibi dolum kapasitesi % 75 olan teflon kaba aktarılmıştır. Ardından teflon kap Şekil 3.3.b'deki otoklava yerleştirilmiş ve reaksiyon sıcaklığı 180 $^{\circ}$C, reaksiyon süresi 24 saat olarak ayarlanıp hidrotermal ünite çalıştırılmıştır (Wang ve ark., 2017).



Şekil 3.3. a) Ana solüsyonun teflona aktarılması ve b) teflonun hidrotermal üniteye yerleştirilmesi

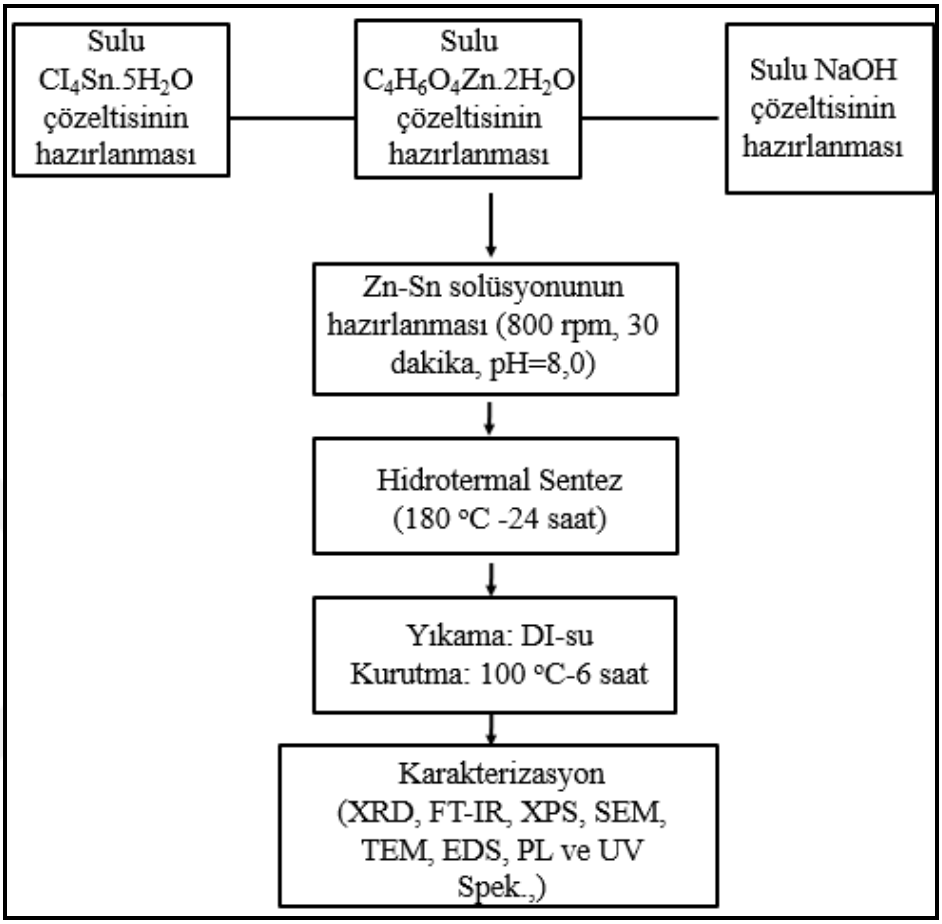
3.1.2. Nanoparçacıkların elde edilmesi

24 saatin sonunda kapatılan ünitenin, doğal koşullarda oda sıcaklığına soğutulmasının ardından otoklav açılıp Şekil 3.4.a'da verilen teflon kabın tabanına çökelen beyaz parçacıklara sırasıyla santrifüj ile ayırma ve DI-su ile yıkama işlemleri uygulanmıştır. Ardından beyaz katı parçacıklar 100 ˚C'deki etüvde 6 saat boyunca kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Kurutma işleminin ardından elde edilen tozlar agat havanda öğütülmüş ve tüm bu işlemlerin sonucunda Şekil 3.4.b'de görüldüğü gibi beyaz, toz formundaki parçacıkların sentez prosedürü tamamlanmıştır. Başlangıç kimyasalların konsantrasyonu Zn:Sn:OH=2:1:8 olarak ayarlanıp, hidrotermal ünitede 180 ˚C ve 24 saat sürede gerçekleştirilen bu deney setinden elde edilen numune miktarı 2,28 gr'dır. Sonuç olarak ZTO nanoparçacıkların sentezi için uygulanan sentez metodunun literatürde önerilen diğer metotlarla kıyaslandığında oldukça verimli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.4. a) Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan nanoparçacıkların teflonun tabanına çökelmesi ve b) kurutma işleminin ardından sentezlenen ZTO nanoparçacıkların agat havan yardımıyla öğütülmesi

Şekil 3.5'te hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZTO nanoparçacıkların üretim şeması özetlenmiş ve bu parçacıklara uygulanan karakterizasyon yöntemleri de bu şemada verilmiştir.



Şekil 3.5. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZTO nanoparçacıkların üretim şeması

3.1.3. Farklı deneysel parametrelerin ZTO nanoparçacıkların sentezine etkisi

Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi ilk olarak otoklav sıcaklığının sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kristal yapısına etkisinin araştırılması amacıyla ünite sıcaklığı 200,180 ve 160 °C'ye (24 saat) ayarlanarak deneysel prosedür tekrarlanmıştır. Burada uygun çalışma sıcaklığı belirlendikten sonra başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranının incelenmesi için kimyasal konsantrasyonları Zn:Sn:OH=2:1:9 olacak şekilde ayarlanarak sentez tekrarlanmıştır. Daha sonra Zn:Sn:OH=2:1:9 başlangıç kimyasallarının konsantrasyon oranında reaksiyon süresinin araştırılması amacıyla 24,30 ve 36 saatlik sürelerde deneyler tekrarlanmıştır.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen verilerle sentez için gerekli olan sıcaklık, süre ve başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranı belirlenmiştir. Ardından ZTO nanoparçacıkların üretiminde nihai solüsyonun pH değerinin etkisinin araştırılması amacıyla pH 7,6-10,0 arasında deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde uygun pH değerinin de belirlenmesinin ardından tez çalışmasının amacı doğrultusunda çözücü ortamı DI-su:Etanol, DI-su:Etilen glikol, DI-su:Metanol ve DI-su:Propanol olarak değiştirilmiş ve bu ortamlarda deneysel sentez prosedürü tekrarlanmıştır.

Çalışmalar sırasında incelenen tüm deney parametreleri Çizelge 3.2'de listelenmiştir.

Çizelge 3.2. ZTO nanoparçacıkların sentezi sırasında uygulanan farklı parametreler

	Başlangıç Kimyasalların Konsantrasyonu	Reaksiyon Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	pH değeri	Çözücü Ortamı
Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	2:1:8	160 ℃	24 saat	8,0	DI-su
		180 ℃			
		200 ℃			
Başlangıç Kimyasalların Konsantrasyon Etkisi	2:1:8	180 ℃	24 saat	9,0	DI-su
	2:1:9				
Reaksiyon Süresinin Etkisi	2:1:9	180 ℃	24 saat	9,0	DI-su
			30 saat		
			36 saat		
pH değeri Etkisi	2:1:9	180 ℃	24 saat	7,6	DI-su
				8,0	
				8,5	
				9,0	
				9,5	
				10,0	
Çözücü Ortamının Değiştirilmesi	2:1:9	180 ℃	24 saat	9,0	DI-su
					DI-su: Etanol (4:1)
					DI-su: Etilen Glikol (4:1)
					DI-su: Metanol (4:1)
					DI-su: Propanol (4:1)

3.2. Karakterizasyon

3.2.1. Yapısal analizler

3.2.1.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Hidrotermal yöntemle sentezlenen numunelerin faz analizi BRUKER D8 ADVANCE markalı XRD cihazıyla incelenmiştir. Numune analizinden önce etüvde kurutulan ZTO nanoparçacıkları agat havanda öğütülmüştür. Analizler sırasında ışın kaynağı olarak Cu-K_α (λ=1,54056 Å) kullanılmış olup dakikada 2 derece tarama hızıyla $2\theta=10^o$-80^o aralığında tarama yapılmıştır.

3.2.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)

Sentezlenen ZTO yapısına ait karakteristik Sn-O, Zn-O ve Sn-O-Zn absorbsiyon bantları BRUKER VERTEX70 markalı FT-IR spektrumuyla analiz edilmiştir.

3.2.1.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen ZTO nanoparçacıkların yüzey kimyasal kompozisyonları ve elementlerin ZTO kristal yapı içerisindeki değerlikleri yüksek çözünürlüklü Thermo Scientific K_α model XPS ile ölçülmüştür. Ölçümler monokromatik Al-K_α ışıması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0-1400 eV bağlanma enerjisi aralığında yüzey analizi ve Zn(2p), O(1s) ve Sn(3d) için sırasıyla 1015-1050 eV, 524-236 eV ve 480-50 eV'luk bağlanma enerjisi aralıklarında yüksek çözünürlüklü XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. 285 eV bağlanma enerjisinde açığa çıkan karbon elementinin sinyali gerçekleştirilen analizler sırasında kalibrasyon sinyali olarak kullanılmıştır.

3.2.2. Morfolojik analizler

3.2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tez çalışması kapsamında sentezlenen numunelerin hangi boyut ve morfolojide oluştuğu TESCAN MAIA3 XMU markalı SEM ile incelenmiştir. Toz formundaki numunenin analizi sırasında ilk olarak numune Al tutucu ile iletken olan karbon bant

üzerine yerleştirilmiş ardından düşük ve yüksek büyütmelerde analiz gerçekleştirilmiştir. Burada elde edilen görüntülerden yaklaşık 100 parçacık seçilerek Image J programı ile ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.

Enerji Dağılımlı X-ray Spektroskopisi (EDS) ile yapıda istenen faz dışında başka bir faz oluşup oluşmadığı ve sentez sırasında ayarlanan Zn:Sn:OH oranlarında herhangi bir sapma olup olmadığı incelenmiştir.

3.2.2.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların boyut ve morfolojisinde meydana gelen değişikliklerin daha kapsamlı bir şekilde incelenebilmesi için TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde JEOL JEM 2100F markalı TEM cihazı kullanılmıştır.

3.2.3. Optik analizler

3.2.3.1. Fotolüminesans (PL) tekniği

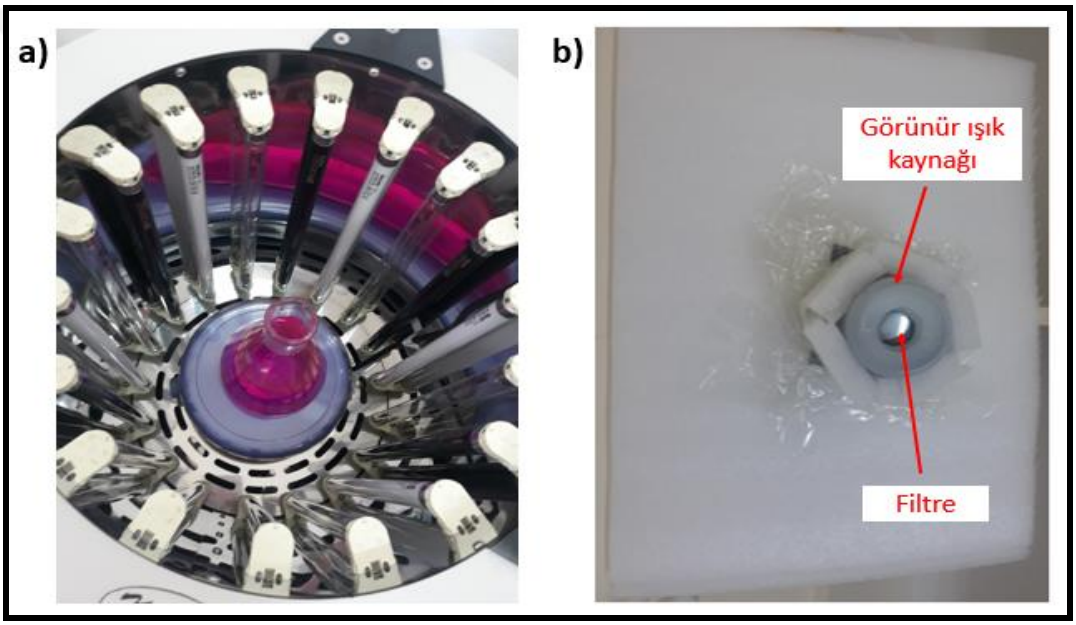
Sentezlenen ZTO yapısının yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla PL tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte nanoparçacıkların PL spektrumları oda sıcaklığında farklı dalga boylarına sahip ışın kaynakları kullanılarak (λ = 310 nm, 325 nm ve 333 nm) PTI ASOC-10 model floresans spektrofotometresiyle ölçülmüştür. Farklı dalga boyuna sahip olan bu ışınlar numuneye gönderildiğinde numuneden yeşil ve kırmızı renkte ışımalara ait piklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu pikler sayesinde yapıda bulunan kusur tipleri belirlenmiştir.

3.2.3.2. UV-Vis. spektroskopisi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZTO nanoparçacıkların uygulama alanı olarak kullanılacağı PC uygulamalardaki etkinliğini incelemek amacıyla optik özellikleri Cary 60 UV-Vis. spektroskopisi ile ölçülmüştür. Ölçümler 200 ve 800 nm dalga boyu arasında alınmıştır. Bu ölçümlerde ZTO nanoparçacıkların optik özellikleri ve laboratuvar ortamında hazırlanan sulu RhB boyar maddesinin bozunumu üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2.4. PC aktivitelerin belirlenmesi

ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde sırasıyla UV ve görünür ışık kaynağı olarak 8 watt gücüne sahip 6 tane Osram UV-C lambası ve 23 watt'lık 1 tane Philips lamba kullanılmıştır. Ayrıca görünür ışık deneylerinde ışığın içindeki UV bölgeyi süzebilmek için 1 adet Thorlabs FEL0400 filtresi kullanılmıştır. Şekil 3.6.a'da ölçümler sırasında kullanılan UV ve Şekil 3.6.b'de görünür ışık sisteminin görüntüsü verilmiştir. Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup kirlilik olarak 5 ppm konsantrasyonunda hazırlanan sulu RhB boyar maddesi kullanılmıştır.



Şekil 3.6. PC aktivitelerin ölçülmesinde kullanılan a) UV ve b) görünür ışık sistemi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, ZTO nanoparçacıklar tek basamaklı bir sentez yöntemi olan hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. İlk olarak, TÜBİTAK 216M011 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda ZTO nanoparçacıklar ucuz ve yaygın bir çözücü olan DI-su ortamında sentezlenmiştir. Bu ortamda gerçekleştirilen deneyler sonucunda sentez için gerekli olan sıcaklık, zaman, konsantrasyon ve pH gibi çeşitli deneysel parametreler belirlenmiştir. Daha sonra

sentezlenen numunenin yapısal ve morfolojik özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

İkinci olarak ZTO nanoparçacıkların sentezi için gerekli olan parametreler belirlendikten sonra tez çalışmasının amacı doğrultusunda çözücü ortamı olarak DI-su:Etanol, DI-su:Etilen glikol, DI-su:Metanol ve DI-su:Proponal kullanılmış ve bu ortamlarda nanoparçacıkların sentezi gerçekleştirildikten sonra elde edilen numunelerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Ardından sentezlenen numunelerin UV ve görünür ışık altında RhB boyasının fotobozunumundaki PC aktivitesi incelenmiştir.

4.1. Yapısal ve Morfolojik Özellikler

ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi amacıyla ilk olarak başlangıç kimyasalların oranı Zn:Sn:OH=2:1:8 olarak esas alınıp 180℃ sıcaklık ve 24 saat sürede tüm tuzların DI-su ortamında çözündürülmesiyle sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunenin faz analizi XRD cihazıyla elde edilen kırınım deseni ile incelenmiştir. Şekil 4.1'de verilen 180℃'de sentezlenen numunenin XRD kırınım deseninden ZTO nanoparçacıkların kafes parametresi a=b=c=0,8656 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değerin ZTO'nun Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) kart verileri ile oldukça örtüştüğü görülmektedir (JCPDS Kart No: 24-1470, a=b=c= 0,8657 nm) (Fang ve ark., 2001). XRD analiz sonucuna göre 180℃ ve 24 saat sonunda hidrotermal reaksiyonun tamamlandığı ve tepkimenin uygun orandaki kimyasallar (Zn:Sn:OH=2:1:8) ile gerçekleştiği görülmektedir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenmesi hedeflenen ZTO fazının oluşum reaksiyonları Denklem 4.1-4.3'te tanımlanmıştır.

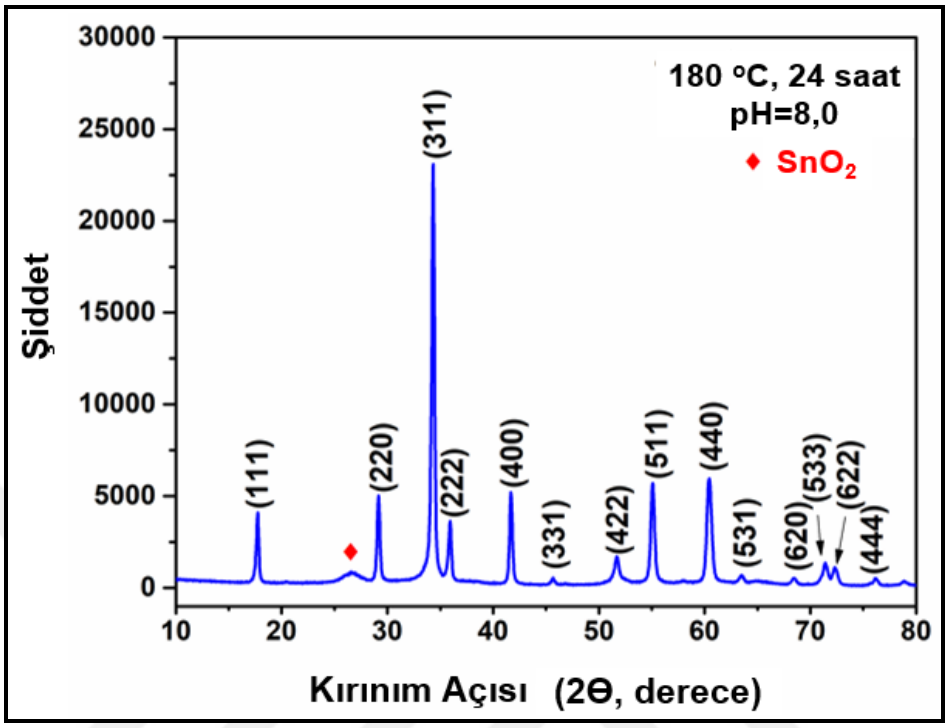
$$Sn^{+4}+6(OH)^{-} \longrightarrow Sn(OH)_6^{-2} \quad (4.1)$$

$$Zn^{+2}+4(OH)^{-} \longrightarrow Zn(OH)_4^{-2} \quad (4.2)$$

$$Sn(OH)_6^{-2}+2Zn(OH)_4^{-2} \longrightarrow Zn_2SnO_4+4H_2O+6OH^{-} \quad (4.3)$$

Uygulanan sentez prosedüründe ilk olarak çinko asetat ve kalay klorür tuzları çözünerek DI-su ortamında iyonlarına ayrışmaktadır. İyonlaşmış moleküller Denklem 4.1 ve Denklem 4.2'deki reaksiyonlara göre $Sn(OH)_6^{-2}$ ve $Zn(OH)_4^{-2}$ iyonlarını oluşturmaktadır. Hidrotermal üniteye yerleştirilen çözelti için gerekli koşullar (sıcaklık,

süre, basınç vb.) sağlandıktan sonra oluşan bu iyonların reaksiyona girmesiyle Denklem 4.3'te gösterildiği gibi ZTO nanoparçacıkları oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Başlangıç kimyasal konsantrasyonu Zn:Sn:OH=2:1:8, hidrotermal ünite sıcaklığı 180 °C ve 24 saatte ve pH 8,0'de sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait XRD kırınım deseni

Şekil 4.1'de verilen XRD kırınım deseninde ZTO'nun piklerine ek olarak 2θ≈26,5°'de SnO_2'ye ait istenmeyen bir kırınım piki de gözlemlenmiştir (JCPDS Kart No:41-1445) (Zhu ve ark., 2009). Hidrotermal ünitede sentez sırasında SnO_2 fazının oluşum mekanizması $Sn(OH)_6^{-2}$ ve $Zn(OH)_4^{-2}$ iyonlarının çözünmesi, tekrar kristallenmesi ve büyümesine dayanmaktadır. Benzer oluşum Annamalai ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada da gözlemlenmiştir (Annamalai ve ark., 2010). ZTO nanoparçacıkların sentez aşamasında SnO_2 fazının yan ürün olarak elde edilmesinde Denklem 4.4 ve Denklem 4.5'te verilen reaksiyonlar etkili olmaktadır.

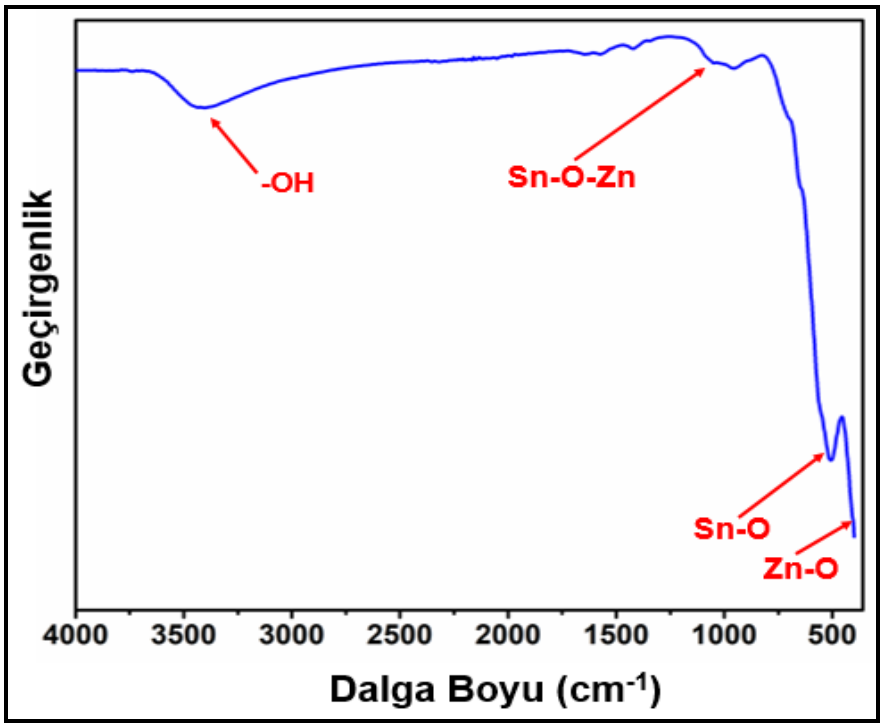
$$Sn^{+4}+3OH^- \longrightarrow H_2SnO_3+H^+ \quad (4.4)$$

$$H_2SnO_3 \longrightarrow SnO_2+H_2O \quad (4.5)$$

Sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kimyasal bağ tipleri FT-IR spektrumu ile araştırılmıştır. Şekil 4.2'de başlangıç kimyasal konsantrasyonu Zn:Sn:OH=2:1:8, 180℃ ve 24 saat hidrotermal ünite sıcaklığı ve süresinde ve pH 8,0'de sentezlenen numuneye

ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Anchieta ve arkadaşları 2014 yılında çinko esaslı üçlü spinel yapıların (Zn_2SnO_4, $ZnAl_2O_4$ ve $ZnFe_2O_4$) organik atıkları bozması üzerine yaptıkları çalışmada bu yapıların FT-IR spektrumlarını detaylı bir şekilde incelemişlerdir (Anchieta ve ark., 2014). Üçlü spinel yapının FT-IR spektrumunda 375 ile 500 cm^{-1} arasındaki pik oktahedral yapıdaki metal-oksijen (Zn-O) bağlarını gösterirken, 457 ile 574 cm^{-1} arasındaki pik ise tetrahedral pozisyondaki metal-oksijen (Sn-O) bağlarını göstermektedir (Zeng ve ark., 2008; Handore ve ark., 2014). Ayrıca ~1000 ile 1100 cm^{-1} arasındaki FT-IR piki ZTO yapısına ait karakteristik metal-oksijen-metal (Sn-O-Zn) titreşim piki olarak nitelendirilmektedir (Zeng ve ark., 2008b).

Şekil 4.2'de verilen spektrumda 390, 505 ve 1052 cm^{-1}'de gözlemlenen belirgin pikler sırasıyla ZTO yapısındaki Zn-O, Sn-O ve Sn-O-Zn bağlarına aittir. 3400 cm^{-1}'de görülen geniş ve düşük şiddetli pik ise numune üretiminden sonra oluşan nemlenmeden kaynaklı -OH bağını göstermektedir (Rasoulifard ve ark., 2016). Yapılan literatür taramasına göre SnO_2 yapısına ait Sn-O-Sn pikinin 600 cm^{-1}'de oluşması beklenmektedir (Gu ve ark., 2003). Şekil 4.2'de bu dalga boyunda herhangi bir pikin gözlemlenmemesi ZTO yapısıyla kıyaslandığında oluşan SnO_2 fazının düşük miktarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. Başlangıç kimyasal konsantrasyonu Zn:Sn:OH=2:1:8, hidrotermal ünite sıcaklığı 180 °C ve 24 saatte ve pH 8,0'de sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu

4.1.1. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Şekil 4.1'de verilen XRD deseninden görüldüğü üzere ZTO'ya ek olarak oluşan SnO_2 fazının ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesini etkileyebileceği için hidrotermal yöntem ile üretim aşamasında sentez parametrelerinin kontrol edilerek saf ZTO nanoparçacıkların sentezlenmesi hedeflenmektedir. Bu amaç doğrultusunda ZTO nanoparçacıkların sentezi esnasında hidrotermal ünite sıcaklığının sentezlenen nanoparçacıkların özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla başlangıç kimyasalların oranı Zn:Sn:OH=2:1:8 olarak sabit tutulup ünite sıcaklığı 160 ve 200℃'ye ayarlanarak deneyler tekrarlanmıştır.

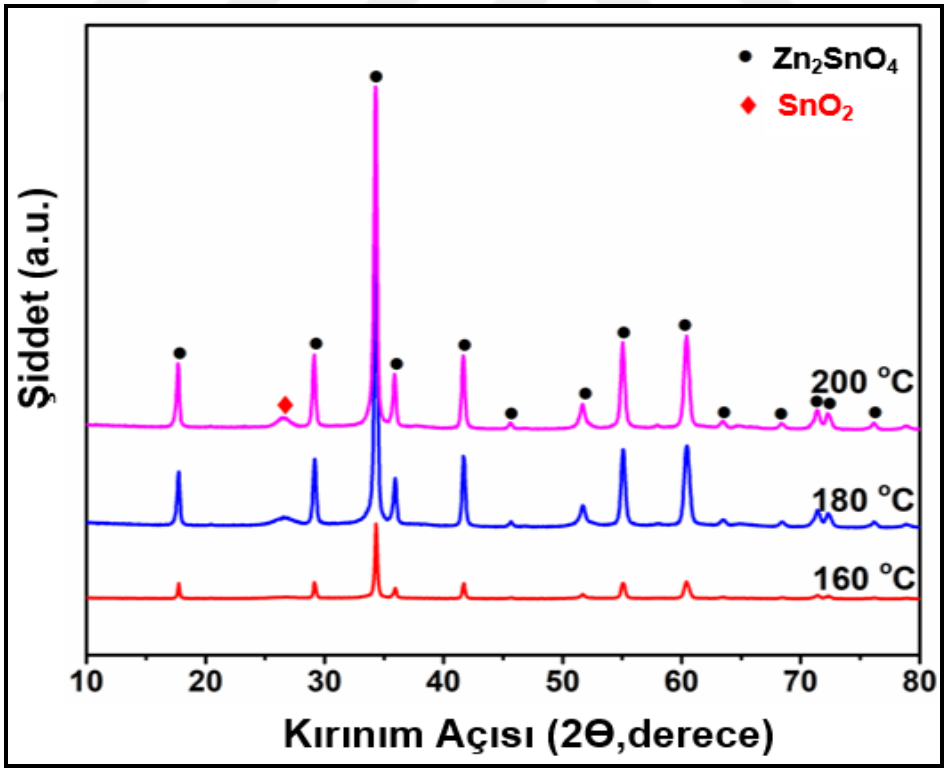
160, 180 ve 200℃'de 24 saat sonunda elde edilen numunelerin XRD deseni Şekil 4.3'te verilmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kırınım deseni incelendiğinde özellikle pik şiddetinde ciddi bir değişikliğin olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta (160 ℃) sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kırınım pik şiddetinin düşük olduğu görülürken yüksek sıcaklıkta (180-200℃) sentezlenen ZTO nanoparçacıkların daha iyi kristaliteye sahip olduğu söylenebilir.

ZTO nanoparçacıkların kristal boyutu (D, nm olarak) XRD kırınım piklerine Denklem 4.6'da verilen Debye Scherrer eşitliği uygulanarak hesaplanmıştır.

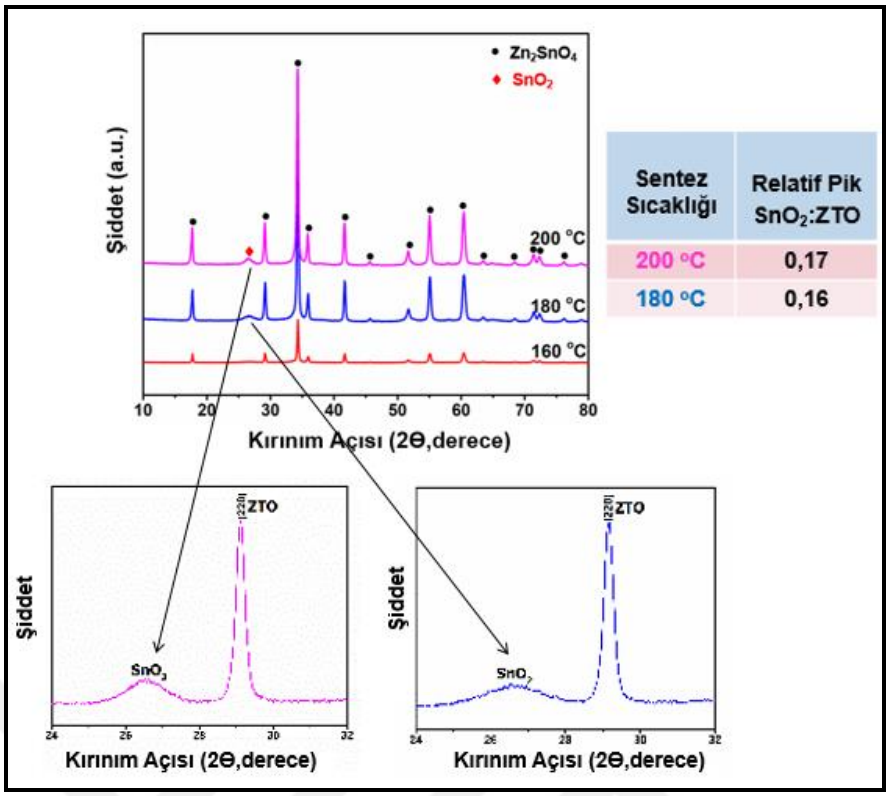
$$D=0,9\lambda/\beta\cos\theta \qquad (4.6)$$

Bu denklemde λ;Cu-K_α için X-ray dalga boyu, β radyan cinsinden kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tüm genişliği ve θ Bragg kırınım pik açısı olarak alınmıştır. β değeri $\beta=(\beta^2_{ölçülen} - \beta^2_{cihaz})$ eşitliğinden belirlenmiştir. Bu eşitlikte $\beta_{ölçülen}$ numunenin XRD grafiğinden ölçülen pik genişliğiyken β_{cihaz} ise XRD cihazından kaynaklı pik genişliğidir. Cihazdan kaynaklı pik genişliğinin belirlenmesi için sentezlenen numuneler 1000℃'de 3 saatlik ısıl işleme maruz bırakılmış ve parçacıkların ortalama boyutunun ~300 nm'den büyük olması sağlanmıştır. 160, 180 ve 200℃'de sentezlenen ZTO nanoparçacıklara Debye Scherrer eşitliğinin uygulanması sonucunda nanoparçacıkların kristal boyutunun sırasıyla 25,79, 24,89 ve 23,46 nm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre yüksek sıcaklık kristalligi arttırırken kristal boyutunda bir miktar düşüşe sebep olmuştur.

Farklı hidrotermal ünite sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerde oluşan SnO_2 fazına ait kırınım pik şiddeti detaylı bir şekilde incelenmiştir. Şekil 4.4'te 180 ve 200 °C'de sentezlenen numunelerin XRD kırınım deseninin 2θ=24-32° arasındaki kırınım piklerinin detaylı görüntüsü verilmiştir. Şekilde ayrıca hidrotermal reaksiyon sıcaklığıyla (110) SnO_2 ile (220) ZTO kırınım piklerinin relatif pik şiddetleri arasındaki ilişki de verilmiştir. Hidrotermal ünite sıcaklığının 200℃'den 180℃'ye düşürülmesiyle SnO_2/ZTO relatif pik şiddetinin 0,17'den 0,16'ya düştüğü görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, düşük reaksiyon sıcaklıklarında SnO_2/ZTO relatif pik şiddeti daha düşük değere sahiptir. Sentez sıcaklığının 160℃'ye düşürülmesiyle SnO_2'ye ait herhangi bir kırınım pikinin oluşumu gözlemlenmemiştir. Ancak düşük reaksiyon sıcaklıklarında (160℃) sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kristalitesinin (kırınım pik şiddetlerinin) azaldığı görülmüştür. Denklem 4.4'te verilen reaksiyona göre yüksek hidrotermal sıcaklıklarında Sn^{+4}'ün kuvvetli hidroliz etkisi sonucunda ortamda bulunan OH^- iyonları hızlı bir şekilde tükenmektedir. Böylece H_2SnO_3 ana fazı oluşmakta ve bu faz Denklem 4.5'te gösterildiği gibi kararlı SnO_2 fazına dönüşmektedir.



Şekil 4.3. Hidrotermal yöntem ile 160, 180 ve 200 °C'de 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait XRD deseni



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda (180 ve 200℃) sentezlenen numunelerin XRD desenleri, 2θ=~24-32° arası genişletilmiş XRD desenleri ve (110) SnO_2 piki ile (220) ZTO piki arasındaki relatif pik şiddeti değerleri

Şekil 4.5'te farklı hidrotermal ünite sıcaklıklarında (160, 180 ve 200℃) 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Burada görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda ZTO yapısına ait karakteristik Zn-O (390 cm^{-1}), Sn-O (505 cm^{-1}) ve Sn-O-Zn (1052 cm^{-1}) bağlarına ait pikler mevcuttur. Ancak 160℃'de bu piklerin şiddeti artmıştır. Bu sonuç 160℃ hidrotermal sıcaklığında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların daha saf olmasından kaynaklanmaktadır. 600 cm^{-1}'de gözlemlenmesi beklenen SnO_2 yapısına ait Sn-O-Sn piki tüm sıcaklıklarda sentezlenen numunelerde belirgin değildir. Bu sonuç oluşan SnO_2 fazının miktarının azlığından kaynaklanabilir.

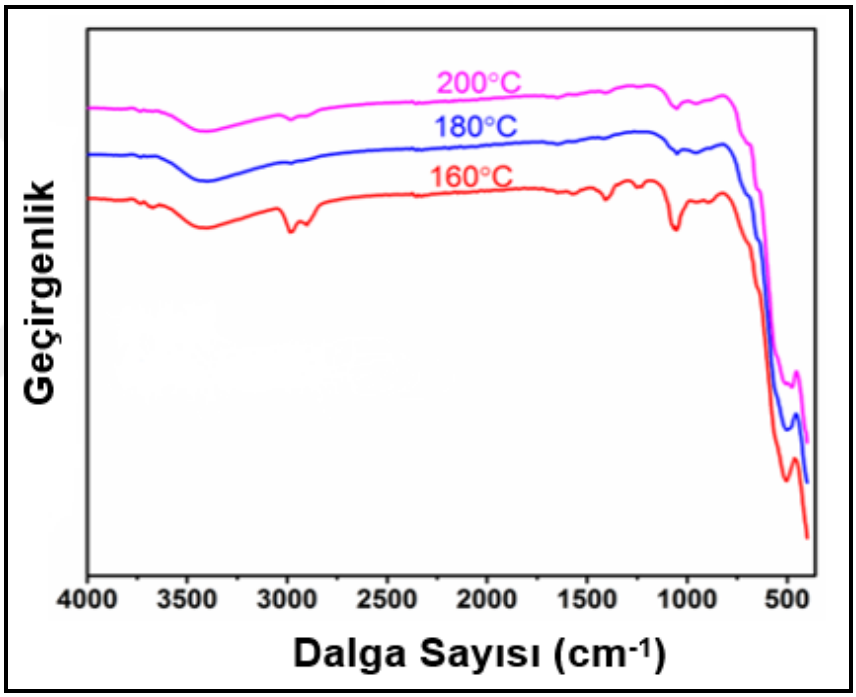
160 ve 180℃ hidrotermal sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin yüzey kimyasal bileşimleri ve yapıda bulunan temel elementlerin oksidasyon durumları XPS analiziyle tespit edilmiştir. Şekil 4.6.a'da her iki sıcaklıkta sentezlenen numunenin yüzey XPS spektrumları verilmiştir. Elde edilen bu spektrumlar incelendiğinde ZTO yapısında bulunan Zn, Sn ve O'e ait güçlü piklerin oluştuğu görülmüştür. Aynı zamanda 285,0 eV'de temel yapıda bulunan elementlere göre nispeten daha zayıf şiddette oluşan C'a ait bir pik belirlenmiştir. Bu pik bağlanma enerjilerinin kalibrasyonu için referans olarak kullanılmıştır. Şekil 4.6.b-d'de Zn, Sn ve O elementlerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları verilmiştir. Şekil 4.6.b'de her iki numunenin XPS spektrumlarının

Zn(2p) bölgesi gösterilmiştir. 160 ℃'de sentezlenen ZTO nanoparçacıkların spektrumunda 1043,39 ve 1020,23 eV'de ortaya çıkan ikili pikin pozisyonları, güçlü spin yörüngeli birleşimden kaynaklanan $Zn(2p_{1/2})$ ve $Zn(2p_{3/2})$ sinyallerinin bağlanma enerjilerine atfedilebilir (Yıldırım ve Durucan, 2016). İkili bağlanma enerjileri arasındaki 23,16 eV enerji farkının, stokiyometrik ZTO'nun bağlanma enerji değeriyle uyumlu olduğu bulunmuştur (Yang ve ark., 2017). 180℃'de sentezlenen nanoparçacıkların spektrumunda, $Zn(2p_{3/2})$ ve Zn $(2p_{1/2})$ pik zirvelerinin sırasıyla 1043,51 eV ve 1020,35 eV nispeten daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru kaydığı görülmüştür. Zn(2p) sinyallerinin bağlanma enerjisindeki bu kayma, ZTO nanoparçacıklarından SnO_2'ye e^- geçişine bağlı olarak ZTO'nun e^- yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmakta ve ZTO ile SnO_2 arasındaki yüzey etkileşimini göstermektedir. Buradan hareketle ZTO yapısına ek olarak SnO_2 yapısının da oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca, 180℃'de sentezlenen numunenin Zn(2p) XPS sinyalinin yoğunluğunun 160℃'de sentezlenen saf ZTO nanoparçacıklarından nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da daha önce bahsedilen XRD verilerinde tanımlandığı gibi daha yüksek sıcaklıklarda SnO_2 nanoparçacıkların oluşumu ile açıklanabilir. Özetle sentez sırasında SnO_2 nanoparçacıkların oluştuğu ZTO nanoparçacıkların yüzeyinde oluşan XPS sinyalleriyle belirlenmiştir.

Her iki sıcaklıkta sentezlenen nanoparçacıklara ait O(1s) spektrumlarının bağlanma durumları Şekil 4.6.c'de verilmiştir. Bu sıcaklıklarda elde edilen numunelerin O(1s) spektrumunda XPS tepe noktaları, farklı asimetri sergilemiş ve bu tepe noktaları Origin 2018 yazılımı kullanılarak iki farklı Gaussian tepe noktasına bölünmüştür. ZTO nanoparçacıkları için Gaussian bileşenleri 531,00 eV ve 529,35 eV'de toplanmıştır. ZTO nanoparçacıkların O(1s) sinyallerinin bağlanma enerji değerleri de stokiyometrik ZTO ile aynıdır (Yang ve ark., 2017). Bu oksijen boşluğu ile ilişkili bileşenlerin pik şiddetindeki değişiklik, yüzey oksijen kusurlarının konsantrasyonundaki değişime bağlanabilir. 180℃'de sentezlenen numune için, oksijen boşluğu ile ilgili pik şiddeti, 160℃'de sentezlenen ZTO nanoparçacıklarından daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir (Yıldırım ve Durucan, 2016). 180℃'de sentezlenen numunede ZTO nanoparçacıklarına ek olarak SnO_2 yapısının oluşumu oksijen boşluğu sayısındaki artıştan kaynaklanabilir.

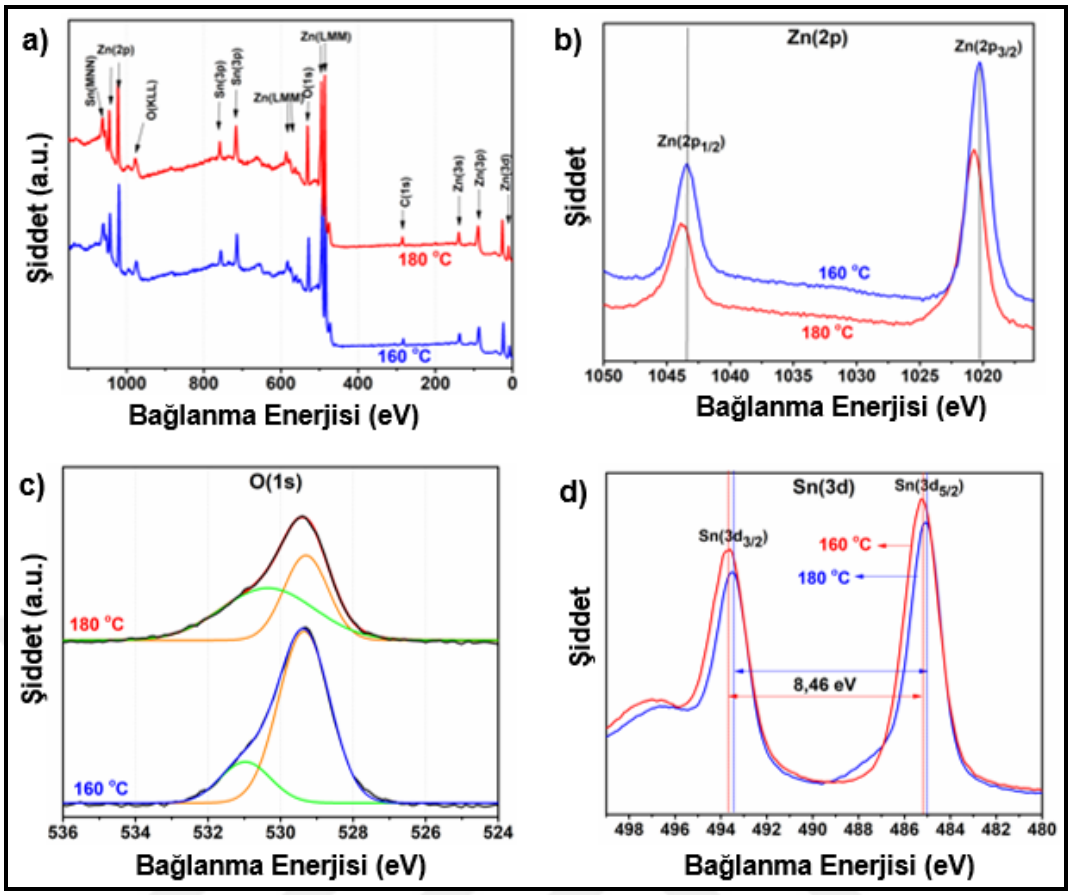
Şekil 4.6.d'de her iki sıcaklıkta sentezlenen numunelerin XPS spektrumunun Sn(3d) bölgesi verilmiştir. ZTO nanoparçacıkların XPS spektrumunda, 3d elektronların döndürme yörüngesinin bölünmesi nedeniyle 493,48 ve 485,05 eV'de oluşan çift tepeler

sırasıyla Sn($3d_{3/2}$) ve Sn($3d_{5/2}$)'nin bağlanma enerjilerine ait sinyallerdir (Yin ve ark., 2015). Bu sinyaller, Sn'nin (Sn^{+4}) tetravalent oksidasyon durumlarına atfedilmiştir. 180℃'de sentezlenen numunede Sn($3d_{3/2}$) ve Sn($3d_{5/2}$)'nin bağlanma enerjilerinin sırasıyla daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru kaydığı görülmektedir (493,62 ve 485,19). Pik pozisyonlarındaki 0,14 eV'luk pozitif kayma ZTO nanoparçacıkların SnO_2 yapısıyla farklı bağlanma ortamlarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu sinyallerin şiddeti, yüzey SnO_2 boşluklarının oluşumunu öneren ZTO nanoparçacıklarından biraz daha yüksektir. Ayrıca hem 160 hem de 180℃'de sentezlenen numuneler için çift bağlanma enerjileri arasındaki fark 8,46 eV olarak belirlenmiştir ve bu değer literatürdeki 8,50 eV standardıyla uyumlu bir enerji farkıdır (Wang ve ark., 2017).



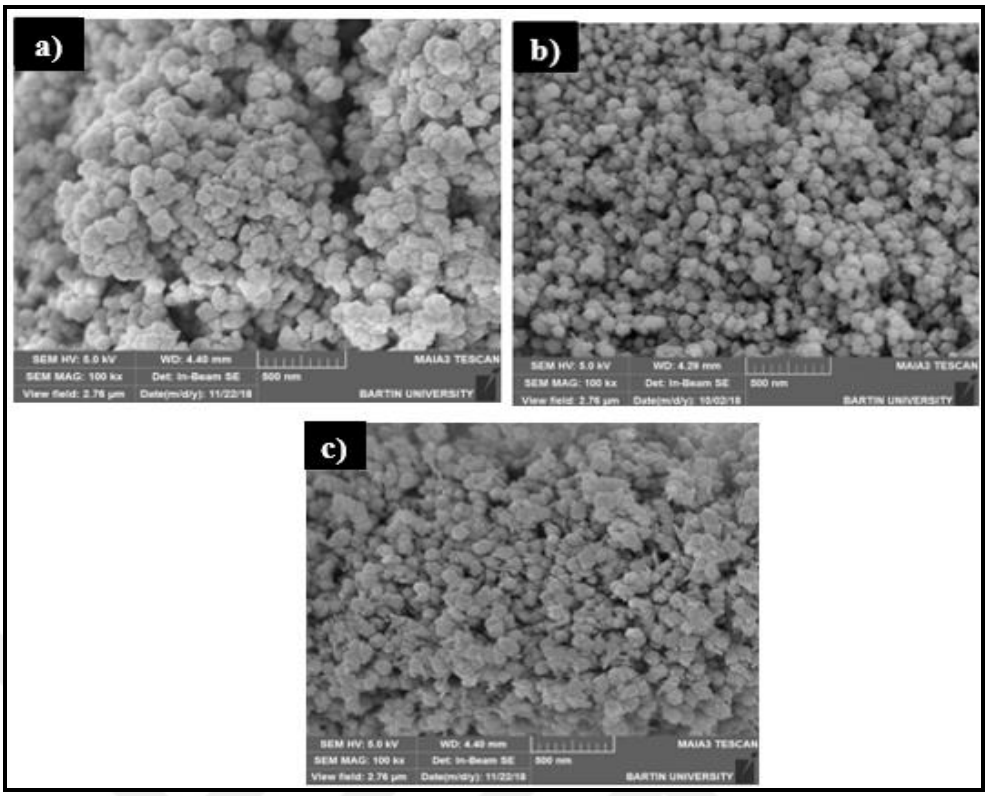
Şekil 4.5. 160,180 ve 200℃'de 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu

DI-su ortamında Zn:Sn:OH=2:1:8 oranı esas alınarak 180℃ ve 24 saat hidrotermal ünite sıcaklığı ve süresinde ve pH 8,0'de sentezlenen ZTO nanoparçacıkların XRD, FT-IR ve XPS analizi sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde hedeflenen yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Fakat bununla birlikte oluşan SnO_2 fazının giderilmesi amacıyla sentez sırasında bazı parametreler değiştirilerek bu yapının oluşmadığı ve optimum deneysel şartların belirlenmesi için prosedür birçok kez tekrar edilmiştir.



Şekil 4.6. 160 ve 180℃'de sentezlenen numunelere ait a) yüzey analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS bölgesel spektrumları b) Zn(2p), c) O(1s) ve d) Sn(3d) sinyalleri

Şekil 4.7'de sırasıyla 160, 180 ve 200℃'de 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, tanelerin küresele yakın bir morfolojide olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ve aynı zamanda bir miktar topaklanmaya (aglomerasyona) uğradığı da görülmektedir. Sentezlenen ZTO nanoparçacıkların ortalama tanecik boyutu SEM görüntüsü kullanılarak Image J programı ile 100 tane parçacığın boyutunun ölçülmesi sonucunda hesaplanmıştır. Taneciklerin ortalama parçacık boyutu 160, 180 ve 200 ℃ için sırasıyla 38,27±5,10, 35,39±5,28 ve 25,89±4,19 nm olarak belirlenmiştir. Bu değerler üç sıcaklıkta sentezlenen nanoparçacıkların XRD kırınım piklerine Debye Scherrer eşitliği uygulanarak hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir. Sentez sıcaklığının arttırılmasıyla beraber ZTO nanoparçacıkların oluşumu esnasında çekirdeklenmenin tanecik büyümesine göre daha baskın olmasından dolayı tanecik boyutunda bir miktar azalma olduğu tespit edilmiştir.



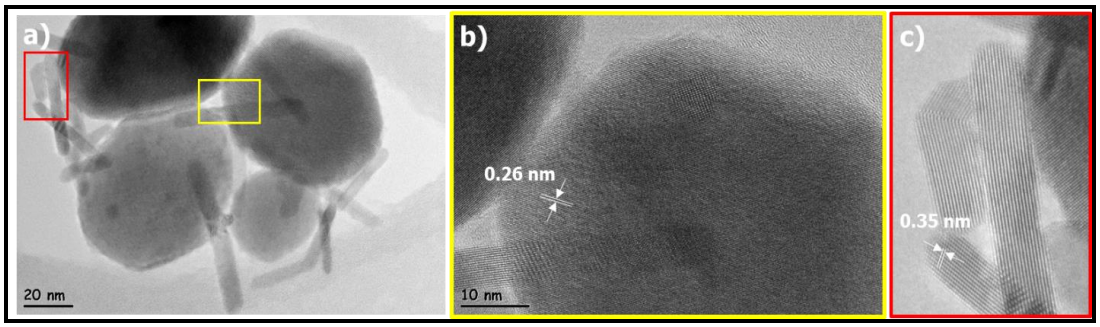
Şekil 4.7. a) 160, b) 180 ve c) 200 °C'de 24 saatte hidrotermal reaktörde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM görüntüsü

Şu ana kadar yapılan analizler neticesinde hidrotermal yöntemle sentez aşamasında ZTO nanoparçacıklarına ek olarak SnO_2 fazının da oluştuğu görülmüştür. Ancak XRD ve XPS pik desenleri incelendiğinde oluşan SnO_2 fazına ait pik şiddetinin düşük olduğu belirlenmiştir. Tekrar oluşan SnO_2 fazının daha detaylı bir şekilde incelenmesi amacıyla TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.a'da 180℃'de sentezlenen numuneye ait düşük büyütmeli TEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere hegzagonal şekilli nanoparçacıklara ek olarak nano boyutta çubuk şeklinde yapılar da oluşmuştur. Şekil 4.8.b-c'de ise Şekil 4.8.a'da sarı ve kırmızı dikdörtgenlerle işaretlenmiş bölgelerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8.b'de verilen nanoparçacıkların kafes çizgileri arasındaki mesafe 0,26 nm olarak hesaplanmış ve bu da ZTO'nun (311) düzlemine karşılık gelmektedir. Şekil 4.8.c'de verilen SnO_2 nano çubukların yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü kullanılarak kafes çizgileri arasındaki 0,35 nm'lik mesafenin ise SnO_2'nin (110) düzlemine denk geldiği belirlenmiştir. Burada oluşan SnO_2 nano çubukların boyutunun 17,5 ± 3,2 nm uzunluğunda ve 2,5 ± 0,6 nm genişliğinde olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde SnO_2 fazının hegzagonal ZTO nanoparçacıkları çevreleyen nano çubuklar şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

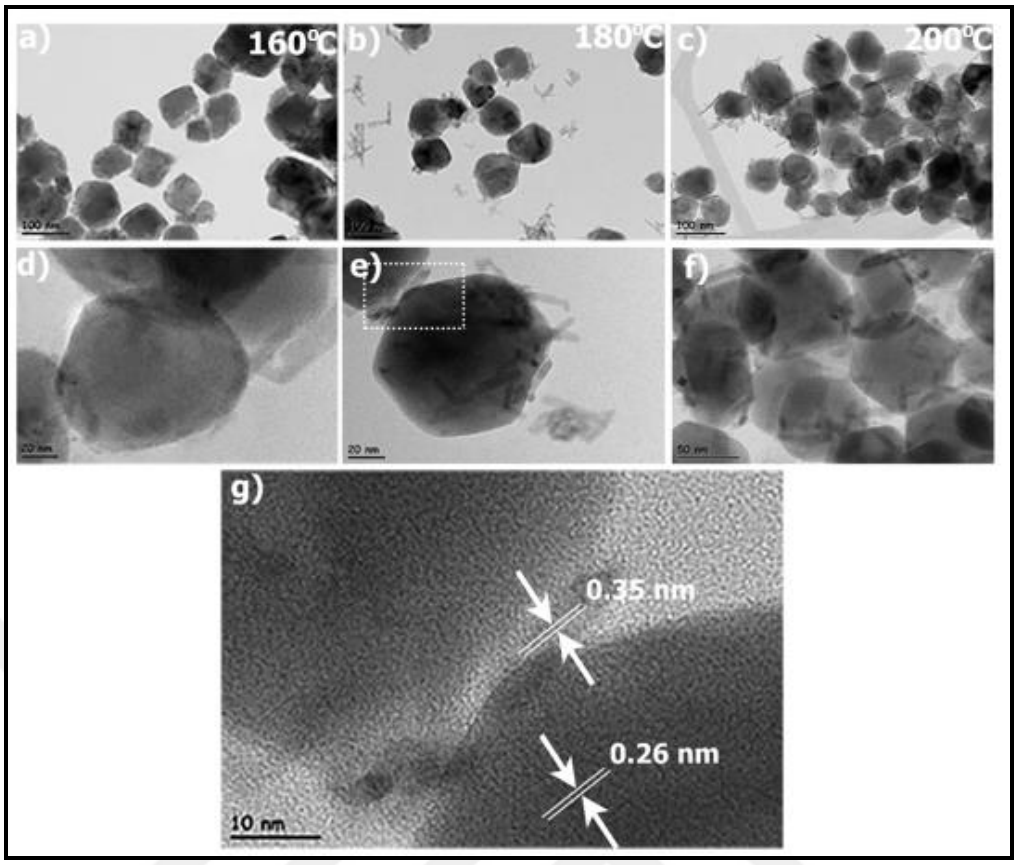
Şekil 4.9.a-c'de 160, 180 ve 200℃'de sentezlenen numunelerin düşük büyütmeli TEM görüntüsü verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda ZTO nanoparçacıkların çoğunlukla hegzagonal morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. 160℃'de sentezlenen numunede SnO_2 nano çubukları henüz oluşmamışken sıcaklık 180℃'ye çıkartıldığında nano çubukların oluştuğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 200℃'ye çıkartılmasıyla birlikte oluşan SnO_2 nanoparçacıkların miktarında da bir artış olduğu görülmüştür. Bu sonuç XRD grafikleriyle uyum içerisindedir. Şekil 4.9.d'de verilen 160℃'de sentezlenen nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü incelendiğinde bu parçacıkların yüzeyinin pürüzsüz ve düz olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.9.e-f'de verilen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ise ZTO nanoparçacıklarının yüzeyine sarılmış SnO_2 nano çubukları detaylı bir şekilde göstermektedir.

ZTO ve SnO_2 fazlarının kristal yapısı hakkında daha detaylı bilgi Şekil 4.9.g'de gösterilen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsündeki kafes çizgileri arasındaki mesafe ile de teyit edilmiştir. Tek kristalli ZTO nanoparçacıkların ve SnO_2 nano çubukların kafes çizgileri arasında gözlemlenen 0,26 ve 0,35 nm'lik mesafeler sırası ile ZTO'nun (JCPDS Kart No: 24-1470) (311) düzlemine ve SnO_2'nin (JCPDS Kart No: 41-1445) (100) düzlemine atfedilebilir.

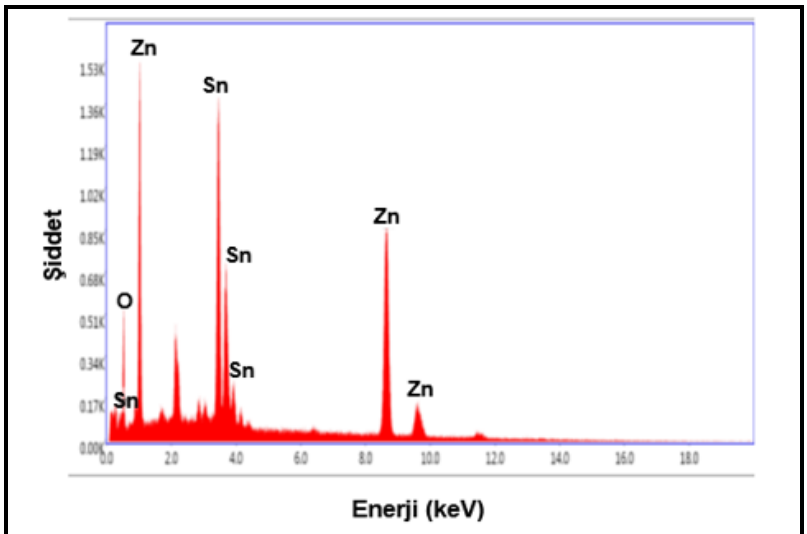
Şekil 4.10'da 180℃ ve 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. EDS grafiğinde Zn, Sn ve O'e ait pikler verilmiştir. Grafikte isimlendirilmeyen piklerin SEM numune tutucusu (Al) ve iletkenlik için kullanılan C banttan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde Zn:Sn arasındaki 2:1'lik orandan az miktarda sapma olduğu görülmektedir (32,20:16,55). Bu sapma ZTO nanoparçacıklarla beraber oluşan eser miktardaki SnO_2 fazından kaynaklanmakta ve XRD analiz sonuçları ile örtüşmektedir.



Şekil 4.8. 180 °C'de 24 saatte hidrotermal reaktörde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların a) düşük büyütmeli ve b-c) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda (160,180,200℃) sentezlenen nano yapıların a-c) düşük ve d-f) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ve g) 180 ℃'de sentezlenen numunenin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü



Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	16,77	51,25
Sn L	40,17	16,55
Zn K	43,06	32,20

Şekil 4.10. 180℃ ve 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait EDS analiz sonucu

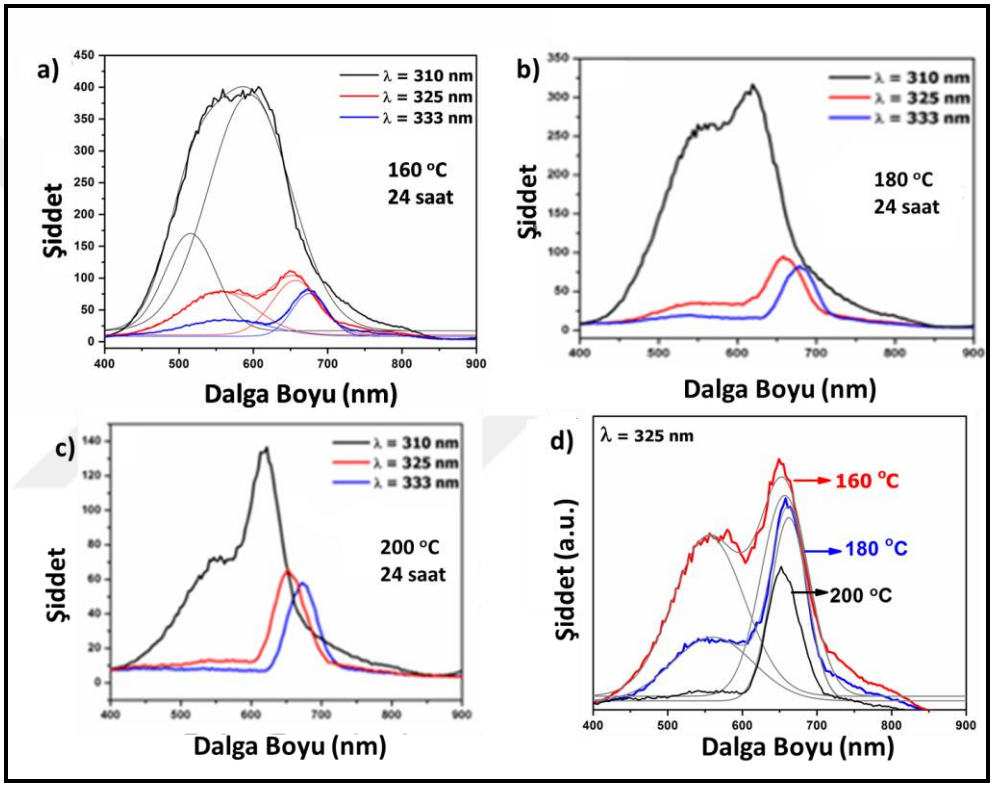
PL tekniği, hassasiyeti yüksek ve tahribatsız bir yöntem olmasından dolayı metal oksit ve zeolitlerin yüzeyindeki aktif alanların yapı ve özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem yarı iletkenlerin fotokataliz alanında yüzey özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. PL spektrumundan yarı iletken malzemelerin PC özelliklerinin belirlenmesinde optik ve fotokimyasal özellikleri, yüzey oksijen boşluğu ve kusurlarının yanı sıra yük transferi hakkındaki bilgilere de ulaşılabilir (Liqiang ve ark., 2006).

Farklı hidrotermal sıcaklıklarında (160, 180 ve 200 ℃) sentezlenmiş ZTO nanoparçacıkların oda sıcaklığındaki PL özellikleri farklı dalga boylarına sahip ışın kaynakları (λ = 310, 325 ve 333 nm) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.11.a'da 160℃'de sentezlenen numunelerde düşük dalga boylu ışın altında (λ = 310 nm) 558 nm'de yayvan ve düşük şiddetli bir pik (kırmızı emisyon) ve 676 nm'de belirgin bir pik (yeşil emisyon) gözlemlenmiştir. ZTO nanoparçacıkların PL spektrumlarında görülen yeşil emisyon pikleri yapıda bulunan oksijen kusurlarını göstermektedir (Wang ve ark., 2004). Kullanılan lazer ışının dalga boyunun arttırılmasıyla pik şiddetlerinde önemli oranda azalma olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek penetrasyon derinliğine sahip büyük dalga boylu lazer ışını (λ= 333 nm) kullanıldığında pik şiddetinin azalması, kırmızı ve yeşil emisyona sebep olan kristal kusurların nanoparçacıkların yüzeyinde ya da yüzeye yakın yerlerde bulunduğunu göstermektedir (Ali ve ark., 2015).

Farklı dalga boyuna sahip ışın kaynakları kullanıldığında pik şiddetlerinde ve şekillerinde meydana gelen değişiklik, yarı iletken nanoparçacıkların CB'de farklı enerji seviyelerinin olmasından dolayı VB'deki e^-'ların farklı uyarım enerjisiyle uyarılmasıyla açıklanabilir. Aynı şekilde CB'deki farklı enerjili uyarılmış e^-'lar da VB'deki farklı enerji seviyelerine dönüş yapmaktadır. Sonuç olarak; kullanılan ışın kaynağına bağlı olarak farklı PL emisyon pikleri açığa çıkabilir veya pik şiddetleri değişebilir (Djurišić ve ark., 2006; Liqiang ve ark., 2006).

180 ve 200℃'de sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PL spektrumlarında ise 160℃'de sentezlenen yapı ile benzer pikler oluşsa da Şekil 4.11.b-c'de görüldüğü gibi artan hidrotermal sıcaklığıyla birlikte pik şiddetlerinde önemli oranda azalma meydana gelmiştir. PL spektrum grafiklerindeki pik şiddetleri yapıdaki e^--h^+ çiftlerinin tekrar birleşim oranlarını tahmin etmede faydalıdır. Literatüre göre e^--h^+ çiftlerinin tekrar birleşim oranı düşük olduğunda PL spektrumundaki pik şiddetlerinin azalması beklenmektedir (Khan ve ark., 2013).

Şekil 4.11.d'de pik şiddetlerinin karşılaştırılabilmesi için 160, 180 ve 200℃'de sentezlenen ZTO nanoparçacıkların, 325 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanılarak elde edilen PL spektrumları verilmiştir. Burada en düşük pik şiddetine 200℃'de sentezlenen ZTO nanoparçacıkların sahip olduğu görülmektedir. ZTO nanoparçacıkların sentezi için 200℃'lik sentez sıcaklığı PC aktivite açısından olumlu sonuçlanacak e^--h^+ çiftlerinin tekrar birleşiminin düşük oranda olmasına rağmen SnO_2 fazının daha fazla oluşması ve seri üretim için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulması nedeniyle çalışmanın devamında kullanılmamıştır.



Şekil 4.11. a) 160℃, b) 180, c) 200 hidrotermal sıcaklıklarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların oda sıcaklığındaki farklı dalga boylarına sahip ışın kaynakları (λ = 310 nm, 325 nm ve 333 nm) kullanılarak elde edilen PL spektrumları ve d) 1325 nm'de her üç sıcaklık için verilen PL

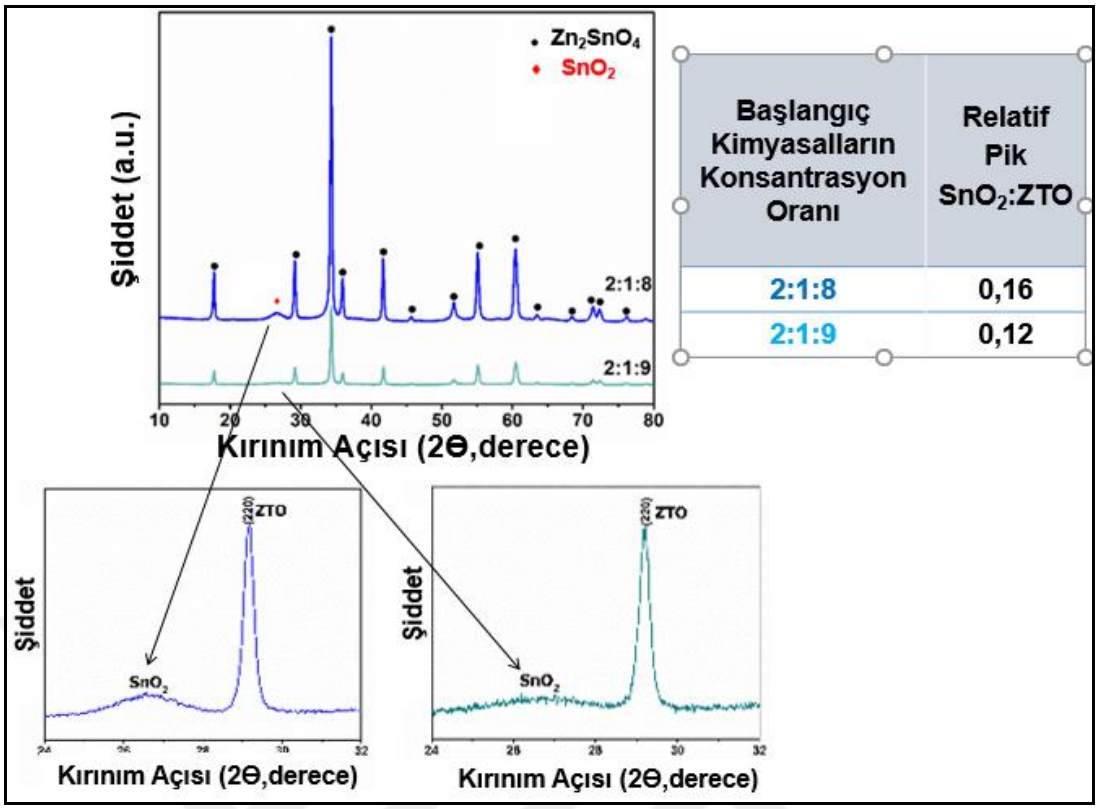
Sonuç olarak; ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmalarda, uygulanan sıcaklık değerlerinden 160℃'de ZTO'nun düşük kristaliteye sahip olması ve 200℃'de SnO_2 fazının oluşum oranının daha fazla olması ve aynı zamanda yüksek sıcaklık parametresinin daha fazla enerji gerektirmesi nedeniyle tez çalışmasının devamı için uygun çalışma sıcaklığı 180℃ olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranının etkisi

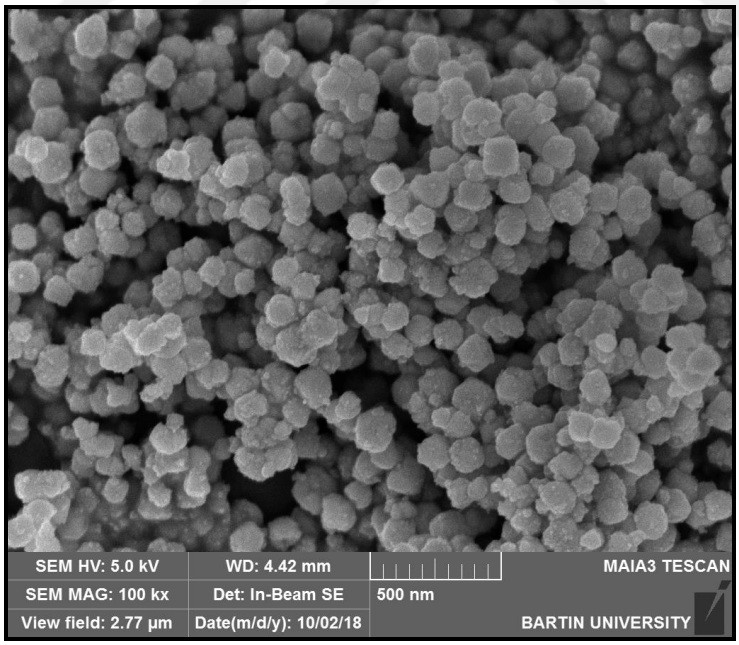
Deney sırasında kullanılan başlangıç kimyasalların oranı Zn:Sn:OH=2:1:8 olarak esas alınıp sentezlenen ZTO nanoparçacıkların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları neticesinde optimum reaksiyon sıcaklığı 180℃ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1'de verilen XRD deseni incelendiğinde yapıya ait piklerin sentezlenmek istenen hedef malzemenin JCPDS kart verileri (JCPDS Kart No: 24-1470) ile oldukça örtüştüğü ve ZTO yapısının oluştuğu görülmektedir. Tez çalışması kapsamında farklı çözücü ortamlarında sentezlenen yapının PC özelliklerini etkileyebilecek olan SnO_2 fazının oluşumunun azaltılması/engellenmesi amacıyla belirlenen deneysel şartlarda (180℃) başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranı 2:1:9 olarak değiştirilerek deneysel prosedür tekrarlanmıştır.

Başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranının SnO_2 pik şiddetine etkisinin incelenmesi amacıyla Zn:Sn:OH=2:1:9 olarak değiştirilmiş ve bu şartlarda sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait XRD deseni Şekil 4.12'de verilmiştir. Kimyasal konsantrasyon etkisinin karşılaştırılabilir şekilde incelenebilmesi için Zn:Sn:OH=2:1:8 oranı esas alınarak sentezlenen nanoparçacıkların XRD kırınım deseni de yine Şekil 4.12'de verilmiştir. Elde edilen kırınım deseninden görüldüğü üzere NaOH konsantrasyonunun arttırılması SnO_2 pikinin şiddetini önemli miktarda azaltmıştır. Bunun sonucunda yüksek pH ($pH \geq 8,0$) değerleriyle bu pikin şiddetinin azaltılabileceği düşünülmektedir (Zhu ve ark., 2009).

Zn:Sn:OH=2:1:9 oranı esas alınarak, 180℃ ve 24 saatte pH değeri 8,0 olarak sentezlenen yapının SEM görüntüsü Şekil 4.13'te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde, çoğunlukla küresel şekle sahip nanoparçacıkların varlığı görülürken yer yer farklı morfolojiye sahip nanoparçacıkların da oluştuğu görülmüştür. Bunun neticesinde, NaOH konsantrasyonunun arttırılmasıyla morfolojinin değiştirilebileceği düşünülmektedir (Annamalai ve ark., 2010). Daha önce sentezlenen yapıların SEM görüntüsünde görülen topaklanmaların ve yüzey pürüzlülüğünün de başlangıç kimyasalların konsantrasyonunun değiştirilmesiyle kısmen azaldığı görülmüştür. Image J programı kullanılarak SEM görüntüsünden parçacıkların ortalama tanecik boyutu 100 taneciğin ortalaması alınarak hesaplandığında 38,74±7,79 nm olarak bulunmuştur. Bu değerin başlangıç kimyasalları oranı Zn:Sn:OH=2:1:8 olarak esas alınan deney sonucu sentezlenen ZTO nanoparçacıkların ortalama tanecik boyutundan (27,50±6,48) daha büyük olduğu belirlenmiştir.



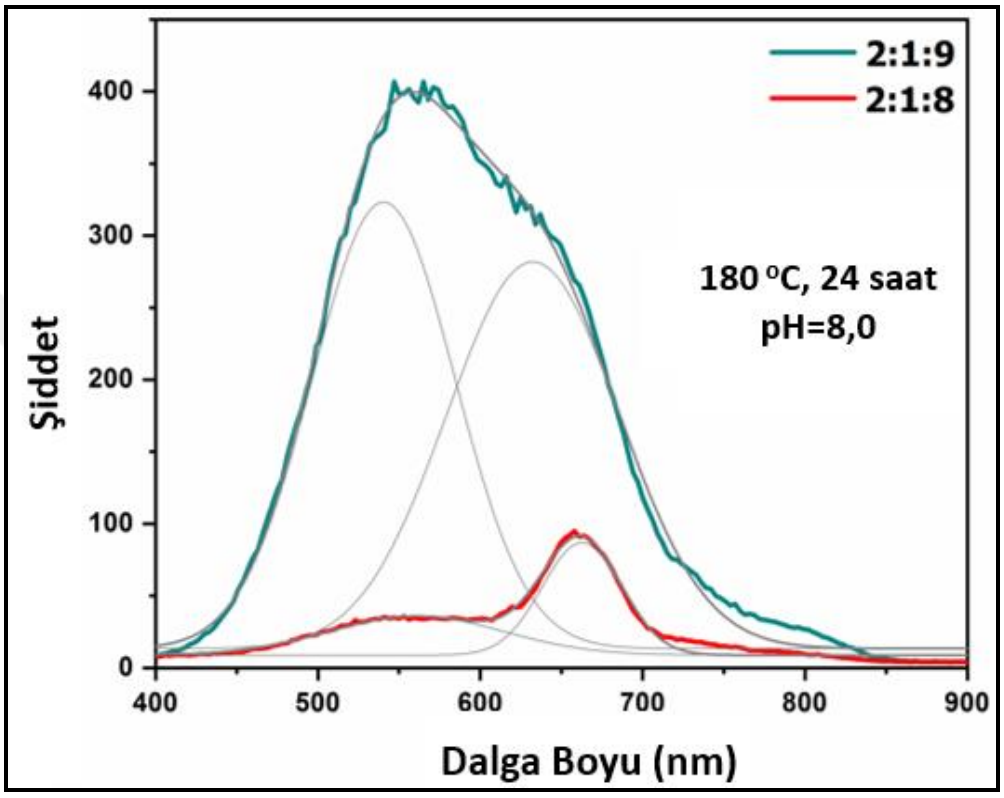
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyon denemelerinde (Zn:Sn:OH=2:1:8-9) (110) SnO_2 ile (220) ZTO piki arasındaki relatif pik ilişkisini gösteren XRD kırınım deseni



Şekil 4.13. Başlangıç kimyasal konsantrasyon oranı Zn:Sn:OH=2:1:9 olarak hazırlanan ve 180 ̊C, 24 saatte hidrotermal reaktörde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM görüntüsü

Şekil 4.14'te 2:1:9 ve 2:1:8 oranlarında başlangıç kimyasalları kullanıldığında sentezlenen numunelerin PL spektrumları verilmiştir. 2:1:9 deney şartlarında

sentezlenen numunenin PL spektrumuna göre nanoparçacıkların yapısında bulunan oksijen kusurlarını gösteren spektrumun 634,7 nm dalga boyunda açığa çıkan yeşil ışıma ve katyon boşluklarını gösteren spektrumun 542,7 nm'de gözlemlenen kırmızı ışımanın her ikisinin de pik şiddetlerinin 2:1:8 deney şartlarında sentezlenen numuneye göre daha şiddetli olduğu görülmektedir.



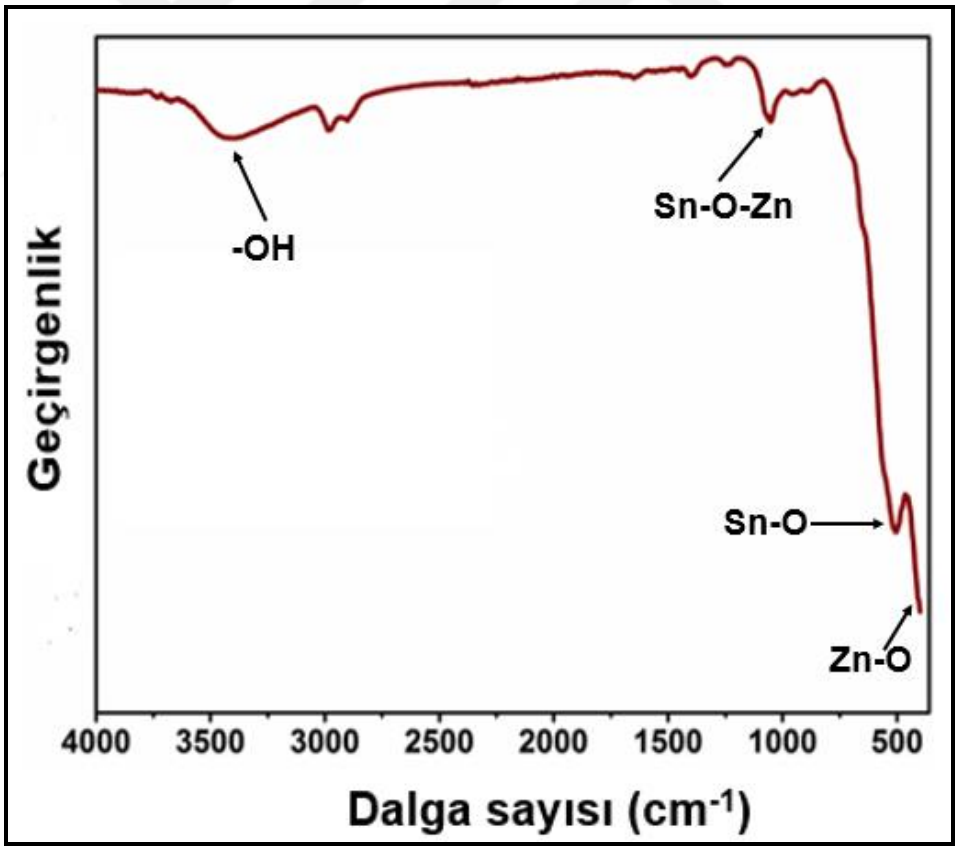
Şekil 4.14. Farklı konsantrasyon denemelerinde (Zn:Sn:OH=2:1:8-9) (180 ˚C, 24 saat ve pH=8,0) sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PL grafikleri

Nanoparçacıkların yapısında bulunan kusur tipleri ve konsantrasyonları parçacıkların boyut, morfoloji ve empürite konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Numunelerin üretim koşulları (basınç, sıcaklık, başlangıç kimyasal oranı vb.) parçacıkların boyut ve morfolojisini etkileyeceği için yapıda farklı kusur tipleri ve konsantrasyonlarının oluşmasına neden olacaktır. Başlangıç kimyasal konsantrasyonunun 2:1:8'den 2:1:9'a değiştirilmesi sonucunda parçacık boyutunda ve morfolojisinde değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Parçacık boyutu arttıkça parçacık yüzeyindeki kusur miktarları artacak ve buna bağlı olarak PL pik şiddeti artacaktır.

Artan kristal kafes kusurlarının elektron bant yapısında yeni enerji seviyeleri oluşturması beklenmektedir. Bu enerji seviyeleri de UV ya da görünür ışık enerjisiyle etkileştiğinde VB'deki e^-'un uyarılması ile oluşacak e^--h^+ çiftlerinin tekrar birleşim

oranının azalmasını sağlayacaktır. Bu azalmaya bağlı olarak bahsi geçen deney şartlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların daha iyi PC aktivite göstermesi beklenmektedir. Tez çalışmasının bundan sonraki aşamasında ZTO nanoparçacıkların en iyi PC aktiviteye sergilemesi için başlangıç kimyasal konsantrasyonu 2:1:9, hidrotermal ünite sıcaklığı 180℃ olacak şekilde kabul edilip çalışmalara devam edilmiştir.

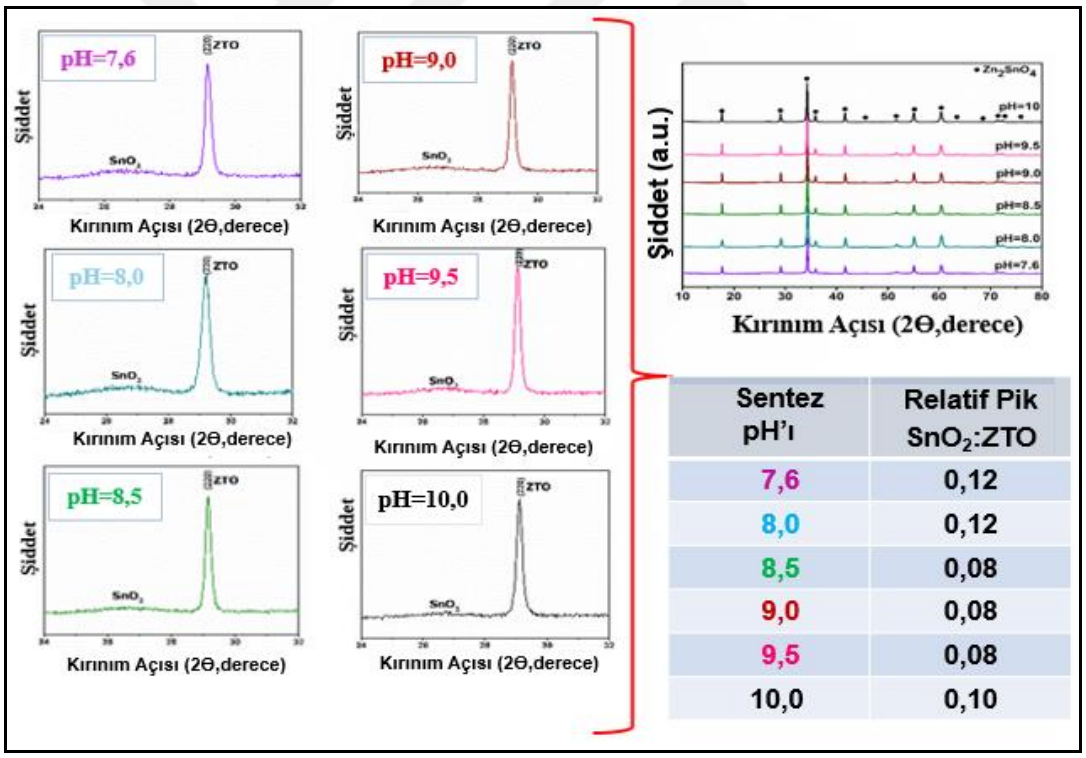
Tez kapsamında SnO_2 fazının miktarını en aza indirgeme üzerine yapılan çalışmalar sonucunda en uygun deney şartları olarak belirlenen koşullarda sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu şartlarda üretilen nanoparçacıkların FT-IR spektrumunda ZTO yapısına ait karakteristik Zn-O, Sn-O ve Sn-O-Zn bağlarına ait pikler 390, 505 ve 1052 cm^{-1}'de belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. 3400 cm^{-1}'de görülen geniş ve düşük şiddetli pik ise numune üretiminden sonra oluşan nemlenmeden kaynaklı -OH bağını göstermektedir. Aynı zamanda FT-IR spektrum verileri ile XRD verileri birbiriyle uyum içerisindedir.



Şekil 4.15. Başlangıç kimyasal konsantrasyonu 2:1:9 olarak sentezlenen (180℃, 24 saat ve pH=8,0) sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait FTIR spektrumu

4.1.3. pH etkisi

Başlangıç kimyasal konsantrasyonunun SnO_2 fazının oluşum oranına etkisi incelendiğinde konsantrasyonun (Zn:Sn:OH) 2:1:8'den 2:1:9'a değiştirilmesiyle SnO_2:ZTO relatif pik şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak çözeltinin pH değeri değiştirilerek ZTO nanoparçacıklar sentezlenmiş ve farklı pH denemelerinin SnO_2 fazının oluşum oranına etkisi incelenmiştir. Şekil 4.16'da farklı pH değerlerinde sentezlenen ZTO yapılarının XRD deseni verilmiştir. Elde edilen desenler incelendiğinde, pH değeri 7,6 ve 8,0 iken SnO_2 pik şiddetinin diğer pH değerlerindekine göre daha yüksek olduğu (SnO_2:ZTO relatif pik şiddeti=0,12) görülmektedir. pH 8,5, 9,0 ve 9,5'te sentezlenen numunelerin XRD kırınım desenlerinden ise SnO_2:ZTO relatif pik şiddetinin 0,08'e düştüğü ve SnO_2 fazının oluşum oranının azaldığı görülmüştür. pH=10,0'da ise SnO_2:ZTO relatif pik şiddetinin yeniden arttığı gözlemlenmiştir.



Sentez pH'ı	Relatif Pik SnO_2:ZTO
7,6	0,12
8,0	0,12
8,5	0,08
9,0	0,08
9,5	0,08
10,0	0,10

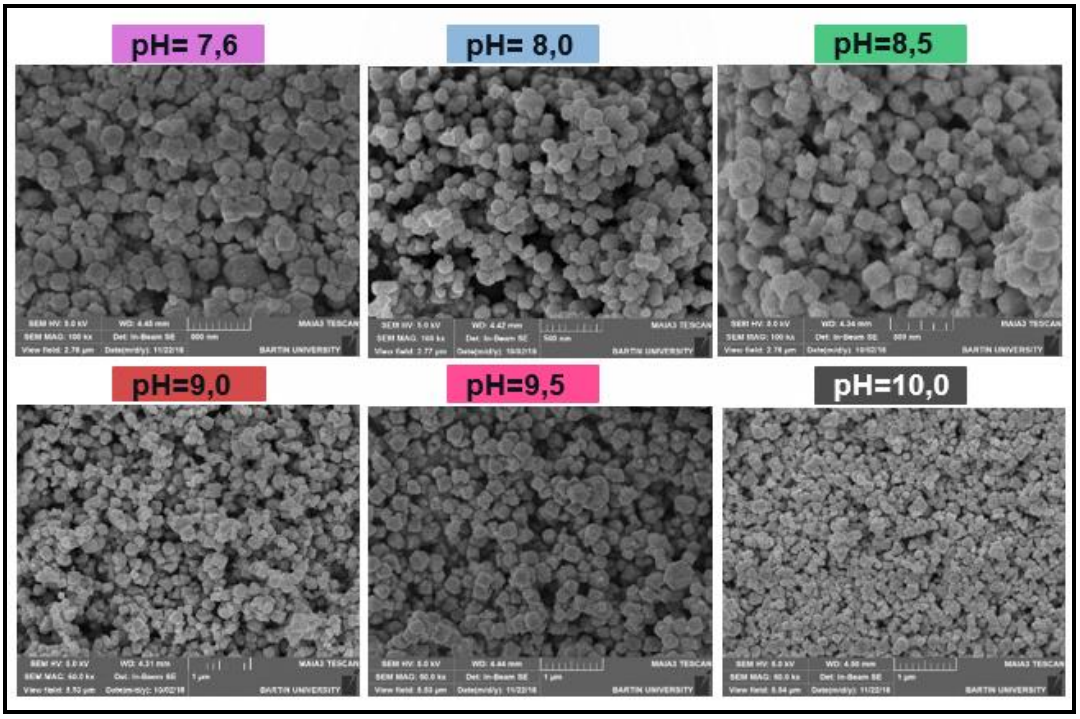
Şekil 4.16. Farklı pH denemelerinde (pH =7,6-8,0-8,5-9,0-9,5-10,0) SnO_2 ile (220) ZTO piki arasındaki relatif pik ilişkisini gösteren XRD desenleri

Daha önce verilen Denklem 4.5'teki reaksiyona göre yüksek pH değerlerinde ZTO yapısına ek olarak kararsız bir faz olan H_2SnO_3 fazının oluşma eğilimi artmaktadır (Fu ve ark., 2009). Yüksek pH değerlerinde oluşan kararsız H_2SnO_3 fazı ise hidrotermal

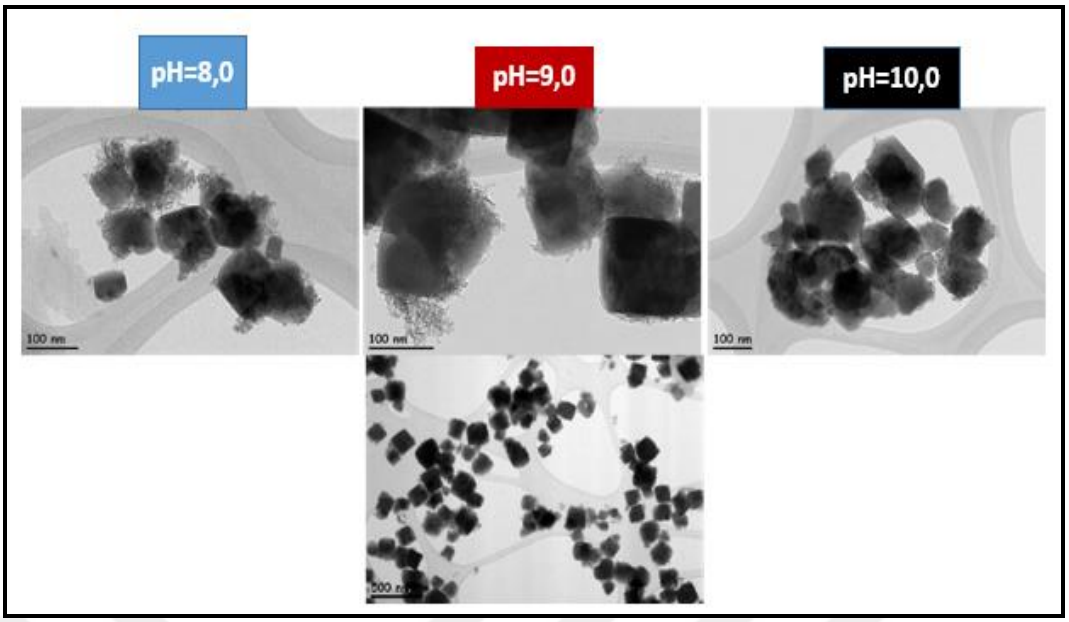
ünite içerisinde sıcaklık ve basıncın etkisi altında SnO_2'ye dönüşmektedir. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda, hem istenmeyen SnO_2 fazının oluşum oranının azalmış olması hem de sentezlenmek istenen ZTO yapısına ait piklerin daha yüksek kristalite sergilemesi nedeniyle nihai solüsyonun pH değeri 9,0 olarak belirlenmiştir.

Farklı pH değerlerinde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kristal boyutu XRD deseninden elde edilen kırınım piklerine Debye Scherrer eşitliği uygulanarak hesaplanmıştır. Solüsyon pH'ının 7,6'dan sırasıyla 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 ve 10,0 olarak değiştirilmesi neticesinde kristal boyutunun 29,10 nm'den 30,09, 30,39, 31,21, 29,87 ve 27,87 nm olarak değiştiği belirlenmiştir. pH'ın 7,6'dan 9,0'a kadar arttırılmasının sonucunda kristal boyutunda artışa ve bundan sonraki değerlerde de bir miktar düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Bu durum düşük pH çalışmalarında ZTO nanoparçacıklarının büyüme mekanizmasının baskın iken yüksek pH çalışmalarında çekirdeklenme mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de farklı pH değerlerinde hazırlanan ZTO nanoparçacıklarına ait SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde pH değerinin hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoparçacıkların morfolojisinde önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde, nanoparçacıkların kübik yapıya sahip olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün olduğu görülmektedir.



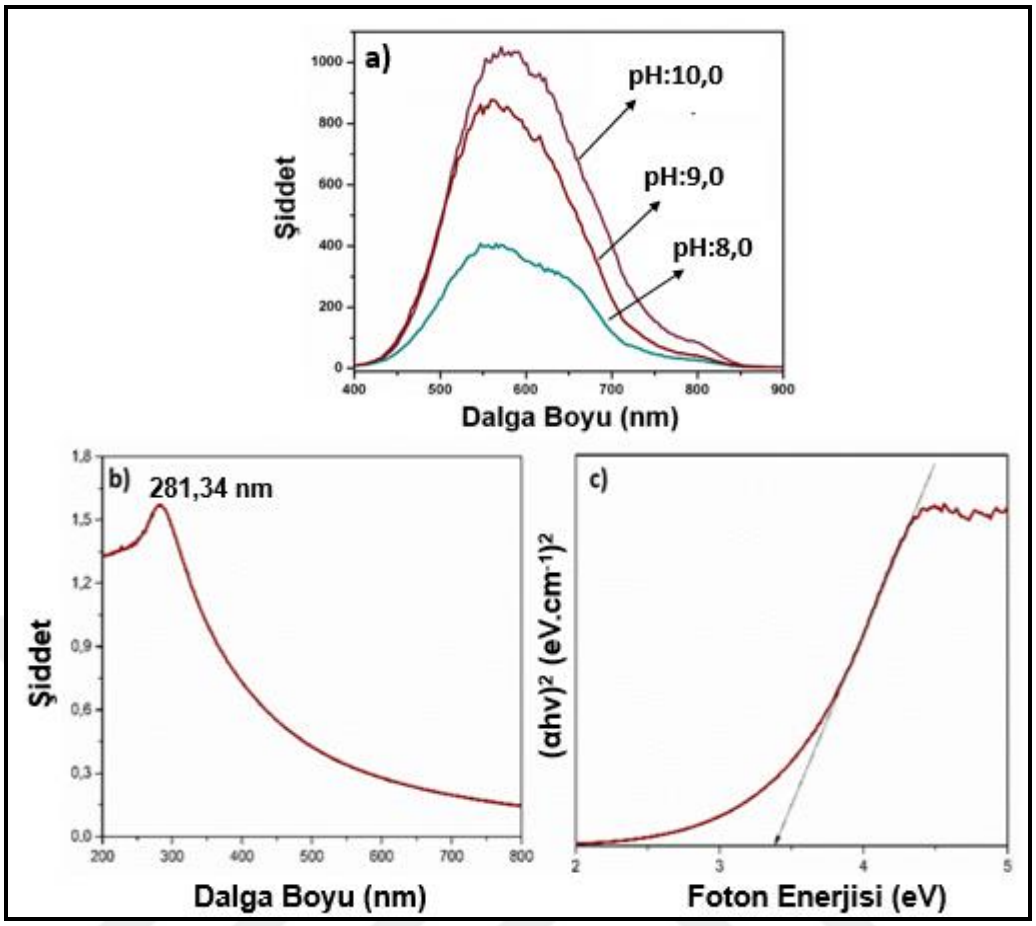
Şekil 4.17. Farklı pH denemelerinde (pH =7,6-8,0-8,5-9,0-9,5-10,0) 180℃'de ve 24 saatte hidrotermal reaktörde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM görüntüsü



Şekil 4.18. Farklı pH denemelerinde (pH =8,0-9,0-10,0) 180℃'de ve 24 saatte hidrotermal reaktörde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların TEM görüntüsü

Şekil 4.19.a'da deney koşulları olarak başlangıç kimyasal konsantrasyonu 2:1:9, 180 ℃ ve 24 saat hidrotermal ünite sıcaklığı ve süresinde farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen numunelerin PL spektrumları verilmiştir (lazer ışın kaynağı dalga boyu = 325 nm). Yüksek pH değerlerinde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların daha yüksek PL pik şiddetine sahip olduğu görülmekte ve bundan dolayı sentezlenen ZTO nanoparçacıkların daha iyi PC özellik göstermesi beklenmektedir. Ancak pH=10,0'da ZTO fazına ek olarak SnO_2 fazının oluşum eğiliminin yüksek olmasından (XRD SnO_2/ZTO relatif pik şiddeti değeri) dolayı pH=9,0 çalışmaların devamı için uygun görülmüştür. Şekil 4.19.b'de ise pH=9,0'da elde edilen numunenin UV absorpsiyon spektroskopi grafiği ve Şekil 4.19.c'de bant boşluğu değerini belirlemek için uygulanan "Tauc plot" grafiği verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere ZTO nanoparçacıkları 281,34 nm'de keskin bir düşüş göstermekte ve bant boşluğu 3,4 eV olup bu değer literatür ile uyum içerisindedir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda ZTO nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezi için başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranı Zn:Sn:OH=2:1:9, sentez sıcaklığı 180℃ ve nihai solüsyonun pH değeri 9,0 olarak kabul edilmiştir. Diğer parametrelerin etkisi, kabul edilen bu parametreler esas alınarak araştırılmaya devam edilmiştir.



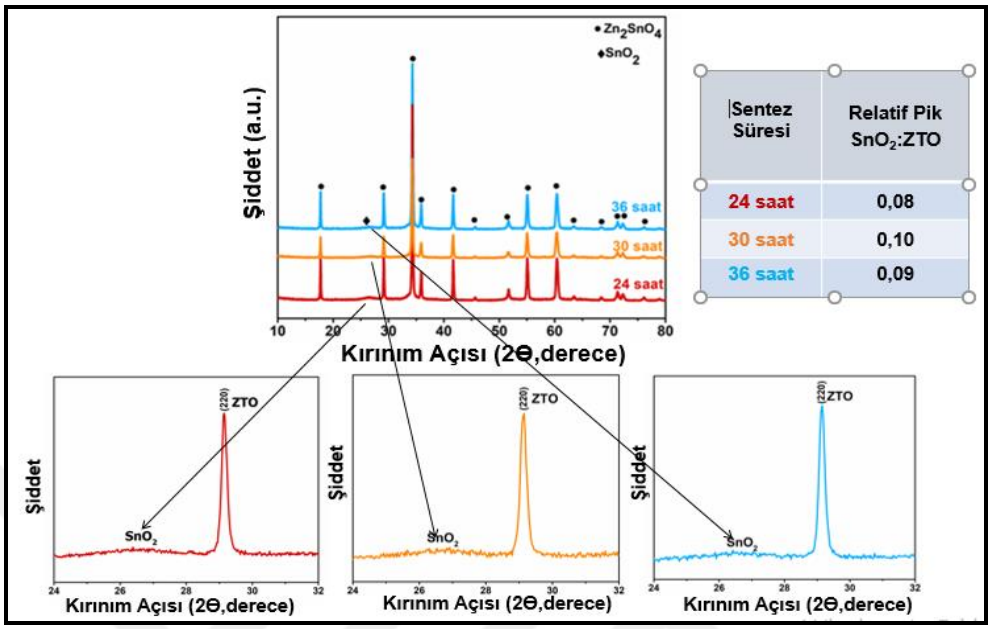
Şekil 4.19. a) Farklı pH denemelerinde (pH=8,0, 9,0 ve 10,0) sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PL grafikleri, b) pH=9,0'da sentezlenen nanoparçacıkların UV absorpsiyon grafiği ve c) bant boşluğunun belirlenmesi için ışın enerjisine karşı çizilen $(\alpha hv)^2$ grafiği (Tauc yöntemi)

4.1.4. Süre etkisi

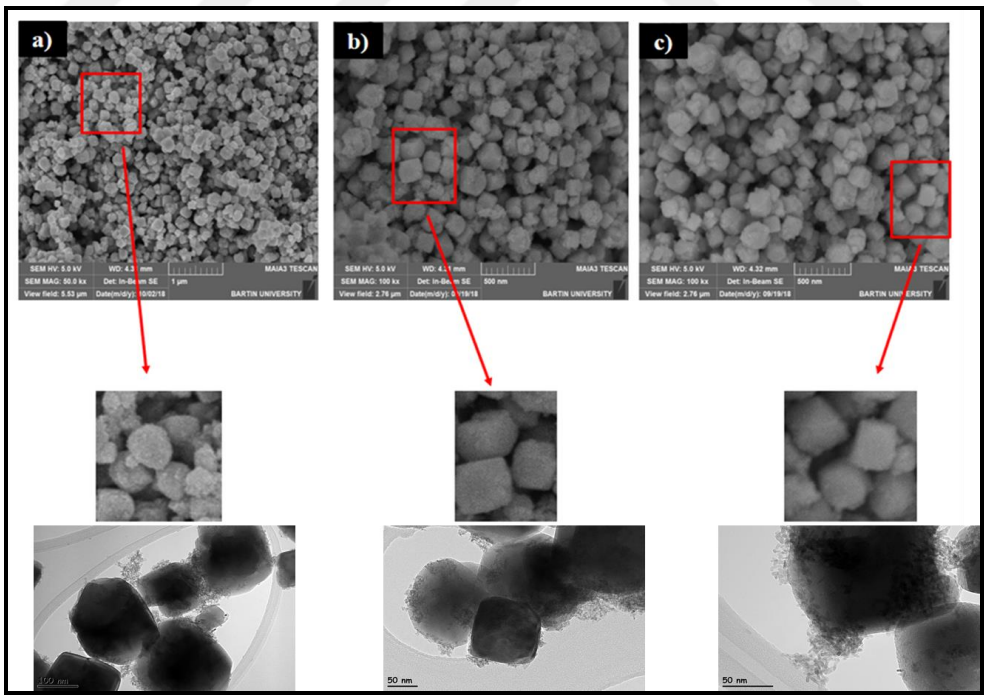
Yukarıda sentez için uygun olarak seçilen bu değerlere ek olarak 180 ℃'de ve pH=9,0 değerinde reaksiyon süresinin sentezlenen nanoparçacıklara etkisini incelemek amacıyla iki farklı sürede (30 ve 36 saat) deneysel prosedür tekrarlanmıştır. 30 ve 36 saatlik deney sürelerinde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların XRD deseni Şekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen kırınım deseni incelendiğinde, uzun reaksiyon sürelerinin sentezlenen yapının kırınım deseninde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Fakat sentezlenmek istenen ZTO yapısına ek olarak oluşan SnO_2 pikinin şiddetinin artan reaksiyon süresiyle birlikte yeniden artmaya başladığı görülmektedir.

Şekil 4.21'de sırasıyla 24, 30 ve 36 saat reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. Artan reaksiyon süresinin etkisiyle morfolojinin değiştiği açık bir şekilde görülmektedir. Morfolojinin artan

süreye bağlı olarak küreselimsi şekilden küp şekline yaklaştığı Şekil 4.21'de tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. Farklı süre denemelerinde (24,30 ve 36 saat)) 180℃'de sentezlenen (110) SnO_2 ile (220) ZTO piki arasındaki relatif pik ilişkisini gösteren XRD kırınım desenleri



Şekil 4.21. a) 24, b) 30 ve c) 36 saatte (pH=9,0 ve T=180 °C) hidrotermal reaktörde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM ve TEM görüntüleri

Zamana bağlı deneylere dayanarak, kübik ZTO oluşumunun kristal büyüme mekanizmasının 'kristallendirme-çözünme-yeniden kristallendirme' sonucu olabileceği

düşünülmektedir (Zhao ve ark., 2016). Hidrotermal reaksiyonun başlangıcında kararsız bir ara faz olan $ZnSn(OH)_6$ kristal yapısı daha kolay oluşmaktadır. $ZnSn(OH)_6$ kristal yapısının çözünüp ayrışarak küp şekilli ZTO formuna yeniden kristalleşmesi 'kristallendirme-çözünme-yeniden kristallendirme' mekanizmasına atfedilir (Ji ve ark., 2010). Ek olarak, TEM görüntülerinden kübik morfolojili ZTO nanoparçacıkların çevresinde oluşan SnO_2 fazının reaksiyon süresinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç XRD verileriyle uyum içerisindedir. Tüm bu sonuçlara göre, hem artan SnO_2 pik şiddeti hem de sentez için daha uzun sürelerde çalışmak seri üretimi yavaşlatacağından dolayı bu süreler çalışma süresi olarak uygun bulunmamıştır. Uygun çalışma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

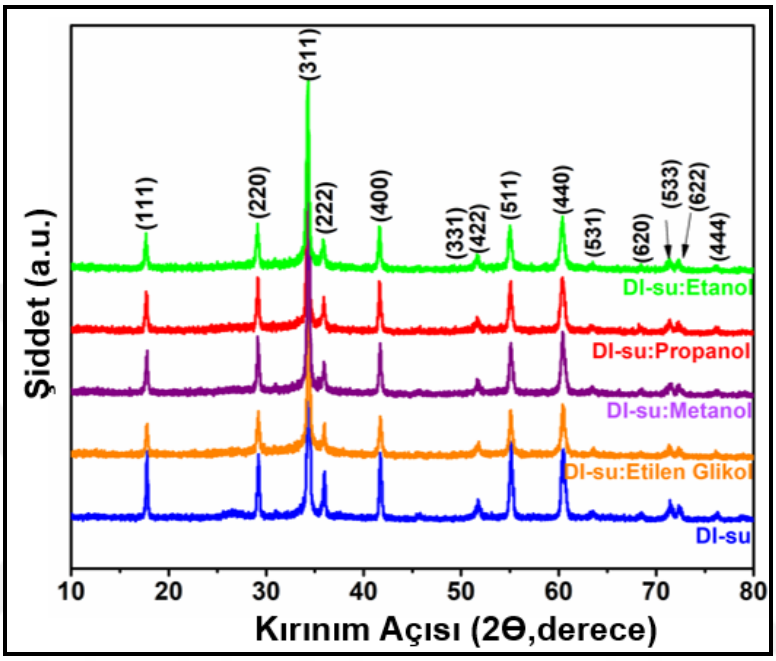
4.1.5. Çözücü ortamının etkisi

Bu tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntemle sentez sırasında farklı çözücü ortamları (DI-su, DI-su:Etilen glikol, DI-su:Metanol, DI-su:Propanol ve DI-su:Etanol) kullanılarak üretilen ZTO nanoparçacıkların XRD desenleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri incelendiğinde farklı çözücü ortamları kullanılarak gerçekleştirilen sentez sonucunda oluşan piklerin tümünün ZTO yapısına ait olduğu görülmektedir (JCPDS Kart No: 24-1470). DI-su, DI-su:Etilen glikol, DI-su:Metanol, DI-su:Propanol ve DI-su:Etanol ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların kristal boyutu XRD kırınım piklerine Debye Scherrer eşitliği uygulanarak hesaplanmış ve sırasıyla 31,21, 22,11, 24,26, 25,33 ve 20,90 nm olduğu belirlenmiştir.

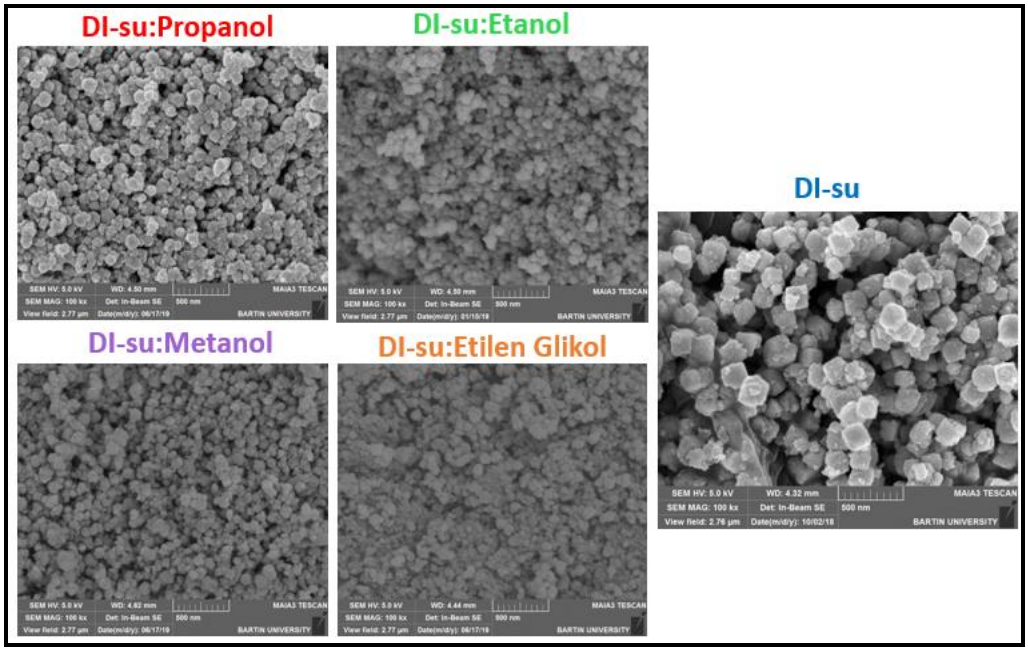
Şekil 4.23'te farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde çözücü ortamı değiştiğinde nanoparçacıkların şekil ve boyutlarında farklılık olduğu görülmektedir. Ancak önceki sonuçlardan elde edilen bilgiler doğrultusunda boyut ve morfoloji analizi için numunelerin TEM görüntüleri daha sağlıklı sonuç verecektir. Bundan dolayı bu numuneler TEM analizi ile daha detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Şekil 4.24'te farklı çözücü ortamlarında hidrotermal yöntemle sentezlenen ZTO nanoparçacıkların düşük büyütmeli ve yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri verilmiştir. Çözücülerin polarite değerleri propanol, etanol, metanol, etilen glikol ve DI-su için sırasıyla 0,617, 0,654, 0,762, 0,790 ve 1,00'dir. Çözücünün polaritesi arttıkça reaktivitesi artmaktadır. Sonuç olarak yüksek polariteye sahip çözücü içerisinde çinko ve kalay tuzlarının daha önce verilen Denklem 4.1 ve Denklem 4.2'ye göre reaksiyona

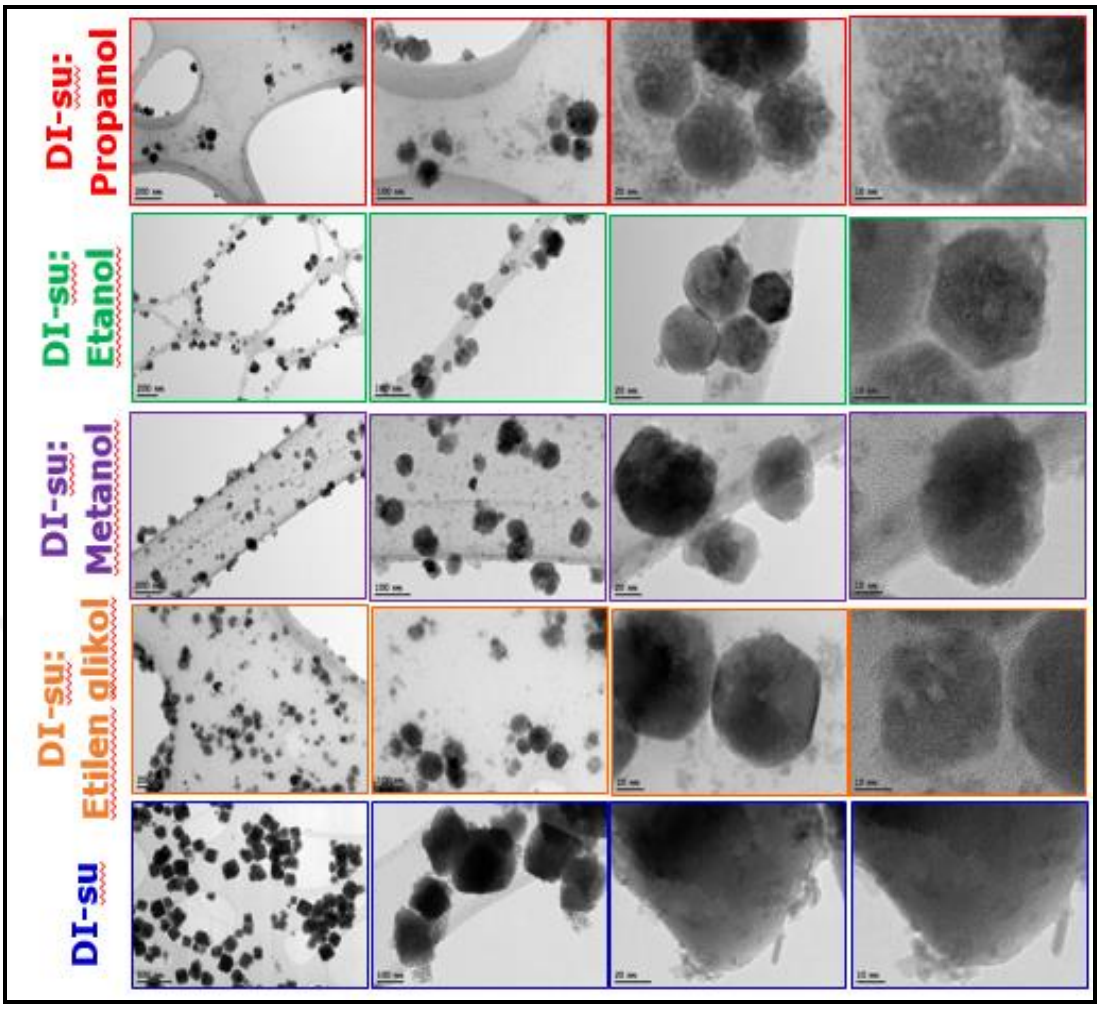
girip $Zn(OH)_6^{-2}$ ve $Sn(OH)_6^{-2}$ yapılarını oluşturma eğilimi yüksek olacak ve böylece ZTO nanoparçacıkların etkin bir şekilde oluşmasını sağlayacaktır. Şekil 4.24'te görüldüğü üzere düşük polariteli çözücüler içerisinde oluşan SnO_2 nanoparçacıkların oluşum oranı fazla olmasına rağmen SnO_2 nanoparçacıkların boyutu oldukça küçülmüştür.



Şekil 4.22. Farklı çözücü ortamlarında hidrotermal yöntemle sentezlenen ZTO nanoparçacıkların XRD deseni



Şekil 4.23. Hidrotermal yöntemle farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların SEM görüntüleri



Şekil 4.24. Hidrotermal yöntemle farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların düşük büyütmeli ve yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri

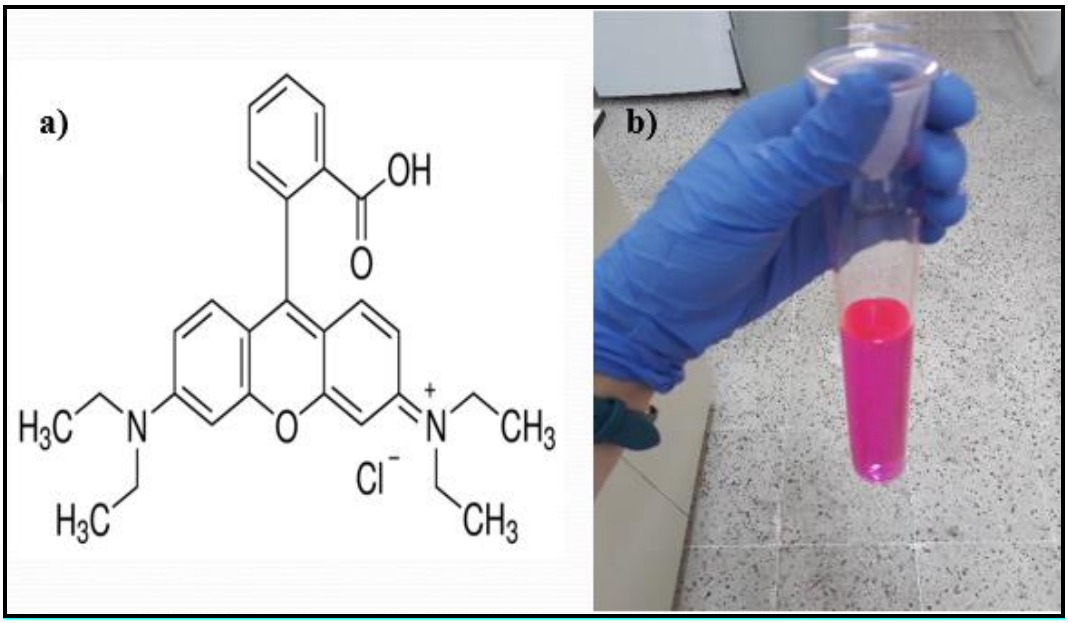
4.2. PC Aktivite

Önceki bölümlerde yapılan çalışmalar sonucunda ZTO nanoparçacıklar aşağıdaki koşullar esas alınarak sentezlenmiştir. (Tez çalışması devamında gerçekleştirilen tüm ZTO sentezinde bu parametreler sabit tutulmuştur.)

1. Başlangıç kimyasalların konsantrasyon oranı = Zn:Sn:OH=2:1:9,
2. Reaksiyon sıcaklığı = 180℃,
3. Reaksiyon süresi = 24 saat,
4. Nihai solüsyonun pH değeri = 9,0.

Sentezlenen nanoparçacıkların PC aktivitesinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar ortamında hazırlanan sulu RhB boyar maddesinin UV ve görünür ışık altında bozunumu incelenmiştir.

Tüm ölçümlerde RhB boyar maddesi 100 ml'de 5 ppm'lik çözeltiler halinde hazırlanmıştır. PC deneyler, sulu RhB çözeltisine ZTO katalizörünün eklenip oda sıcaklığında ışığa maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltisinden her seferinde 3 ml'lik numune alınarak Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile soğurma spektrumları ölçülmüştür. RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) maddesinin kimyasal yapısı Şekil 4.25.a'da ve 5 ppm konsantrasyonunda hazırlanan sulu çözeltisinin görüntüsü de Şekil 4.25.b'de verilmiştir (Sung-Suh ve ark., 2004).

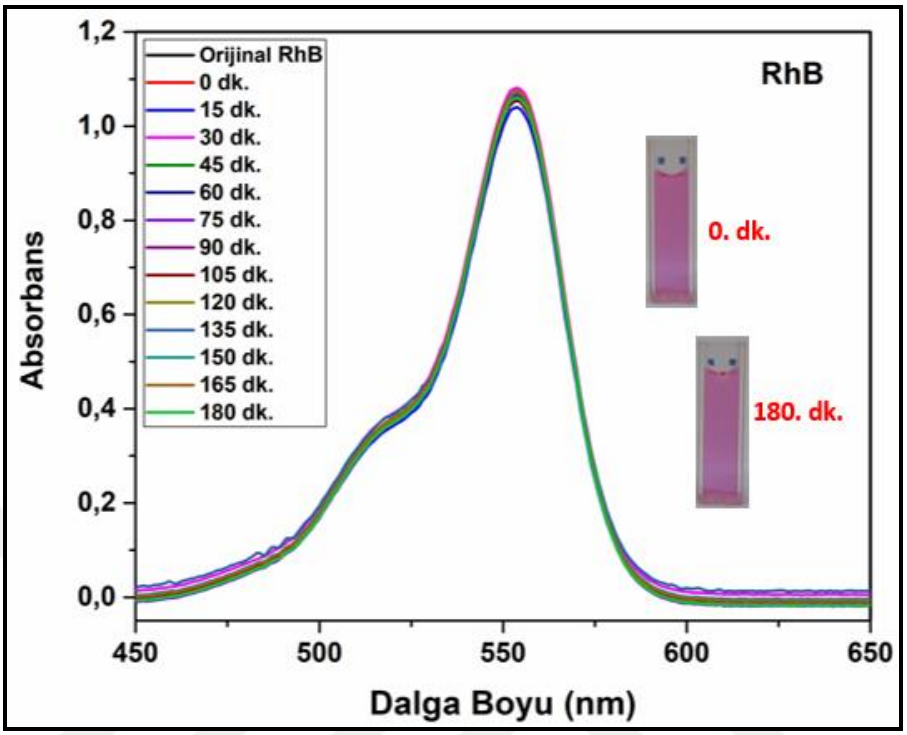


Şekil 4.25. RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) boyar maddesinin a) kimyasal yapısı ve b) 5 ppm'lik sulu çözeltisinin görüntüsü

4.2.1. DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında PC aktivitesinin incelenmesi

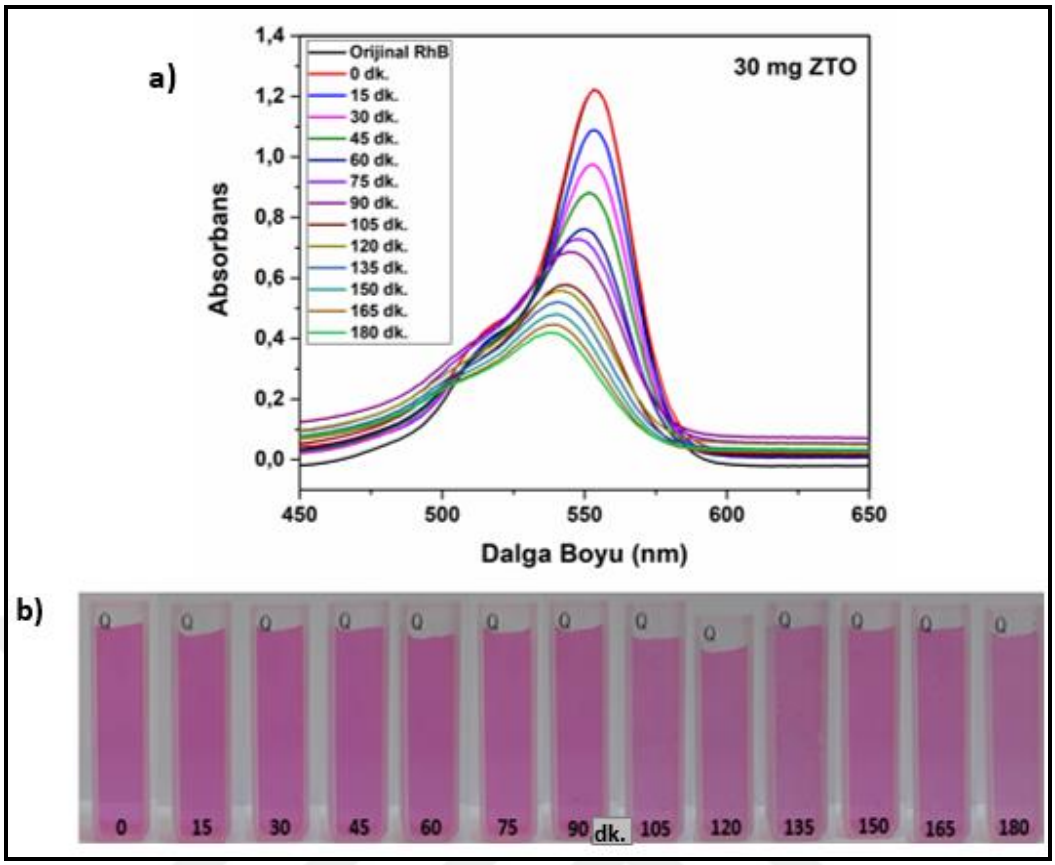
ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesinin belirlenmesi için ilk olarak RhB'nin katalizör yokluğunda UV ışığına karşı kararlılığı incelenmiştir. 5 ppm'lik RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılması sonucunda spektrumunda zamanla meydana gelen bozunumun grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir. Burada RhB boyar maddesi 554 nm'de güçlü ve karakteristik bir soğurma piki sergilemiştir. 180 dakika sonunda bu soğurma pikinin şiddetinde çok az miktarda düşüş olması ve aynı zamanda deney başlangıcında ve sonunda çekilen boya çözeltisinin fotoğrafında neredeyse hiçbir renk değişikliğinin olmaması fotokatalizör yokluğunda

UV-C ışıması altında RhB'nin oldukça kararlı davrandığını göstermektedir (Ali ve ark., 2015).



Şekil 4.26. 5 ppm'lik RhB boyar maddesinin katalizör yokluğunda, UV-C ışığı altında gerçekleşen PC bozunum sonucunda spektrumunda zamanla meydana gelen değişimin grafiği

Tez kapsamında esas alınan parametreler uygulanarak (180 °C, 24 saat ve pH=9,0) hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesinin belirlenmesi amacıyla 30 mg katalizör 5 ppm'lik RhB çözeltisine eklenmiştir. Ardından çözeltinin adsorpsiyon/desorpsiyon (tutunma/salınma) dengesinin sağlanması amacıyla çözelti 1 saat boyunca karanlık ortamda, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine devam ederken 180 dakika boyunca her 15 dakikada bir UV ışığına maruz bırakılmış çözeltiden 3 ml'lik numuneler alınarak RhB'nin soğurma pik şiddeti ölçülmüştür. Şekil 4.27.a'da boya çözeltisi içerisindeki RhB miktarının UV-C ışığıyla etkileşim sonucunda zamanla azaldığı görülmektedir. RhB'nin 554 nm'deki pikinin absorbans değerindeki bu azalmanın ilave edilen ZTO nanoparçacıklarından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Yine Şekil 4.27.b'de her 15 dakikalık ölçümde alınan sulu boya çözeltisinde ışığa maruz kalma sonucunda meydana gelen renk değişimi fotoğraflanmıştır. Boya çözeltisinin renginde meydana gelen bu değişiklik yine ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altıda RhB boyar maddesinin bozunumu üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.27. RhB boyar maddesinin a) 30 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında UV-C ışığı altında PC bozunum spektrumu ve b) zamanla renginde meydana gelen değişimin fotoğrafı

RhB'nin 554 nm'deki soğurma pikinde UV ışığı altında meydana gelen azalmayla birlikte pik noktasının kademeli olarak sola doğru kaydığı ve daha düşük dalga boylarında ortaya çıktığı görülmüştür. Bu kaymanın, RhB'nin UV-C ışınımı altında adım adım deetilasyona uğraması sonucunda gerçekleştiği düşünülmektedir. RhB'deki etil grupları bu deetilasyon ile farklı pik zirvelerinde açığa çıkmaktadır. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde 552 nm'de N,N,N,N' tetraetil RhB, 539 nm'de N,N,N' trietil RhB, 522 nm'de dietil RhB ve 510 nm'de N-etil RhB yapılarının açığa çıktığı görülmektedir (Wu ve ark., 1998). Şekil 4.27.a'da eş zamanlı olarak gözlemlenen absorbans değerindeki düşüş ve pik pozisyonundaki kayma UV ışığı altında RhB'nin ZTO nanoparçacıkların yüzeyinde deetilasyona uğradığı ve kromofon halkasının bozunduğunu göstermektedir. 180 dakikalık ışıma sonucunda boyada meydana gelen bozunum miktarı % 66,39'a ulaşmıştır. Bu sonuca göre, tez kapsamında sentezlenen ZTO katalizörlerin UV ışığı altında RhB boyar maddesini gidermede oldukça etkili olduğu söylenebilir.

Genel olarak PC reaksiyon sonucunda RhB'nin kataliz etkisi ile ışın altında bozunum reaksiyon mekanizması Denklem 4.7-4.12'de verilmiştir.



$ZTO \xrightarrow{hv} h^+ + e^-$ (4.7)

$h^+ + e^- \rightarrow$ enerji (4.8)

$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^*$ (4.9)

$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{-*}$ (4.10)

$O_2^{-*} + H^+ \rightarrow H_2O$ (4.11)

$OH^* + O_2^{-*} + RhB \rightarrow$ Bozunum ürünleri (CO_2 ve H_2O) (4.12)

Genel mekanizmaya göre Denklem 4.7'de gösterildiği gibi ZTO yapısı bant boşluğundan daha fazla enerjiye sahip olan bir ışın enerjisi ile uyarıldığında VB'de h^+ ve CB'de e^- oluşmaktadır. Oluşan e^- ve h^+'lar Denklem 4.8'de gösterildiği gibi kristal kafes yapısında tekrar birleşime uğrayarak enerji açığa çıkarabilecekleri gibi, Denklem 4.9-4.11'deki gibi reaksiyona girerek radikalleri de oluşturabilir. Reaksiyonun gerçekleşmesi sonucunda oluşan bu radikaller Denklem 4.12'de olduğu gibi boyar maddeyi oksitleyerek son bozunum ürününe (CO_2 ve H_2O) indirgerler.

Denklem 4.7' ye göre RhB'nin bozunumunun etkili bir şekilde gerçekleşmesi;

- Boya moleküllerinin, H_2O, OH^- ve O_2'nin kataliz yüzeyinde etkili bir şekilde emilimine,
- Kataliz yüzeyinde e^--h^+ çiftlerin ve radikallerin üretimine,
- e^--h^+ çiftlerinin tekrar birleşiminin engellenmesine bağlıdır.

Çalışmanın bu aşamasından sonra gerçekleştirilen deneylerde;

- boya çözeltisi içerisine eklenen katalizör miktarı,
- katalizör-boya çözeltisinin ışımaya maruz kaldığı süre aralığı,
- boya çözeltisinin pH değeri ve
- farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PC aktiviteye

etkisi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir.

4.2.1.1. Boya çözeltisi içerisine eklenen katalizör miktarının PC aktiviteye etkisi

Katalizör miktarının RhB'nin bozunumuna etkisini gözlemleyebilmek için boya çözeltisine DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıklarından farklı miktarlarda (20, 30, 40 ve 50 mg) ilave edilerek çözelti UV ışığına maruz bırakılmıştır. RhB'nin ışığın etkisiyle yüzde olarak ne kadarlık bir konsantrasyonunun bozunduğunu ya da

başka bir deyişle bozunma oranının belirlenmesi amacıyla Denklem 4.13'te verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$(C_o\text{-}C_t/\ C_t)*100 \qquad (4.13)$$

Burada C_o ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anında alınan boya çözeltisinin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Şekil 4.28'de farklı ZTO miktarları için, UV ışığı altında gerçekleşen fotokatalitiksel bozunma sonucunda normalize edilmiş RhB konsantrasyonunun zamana karşı çizilen grafiği verilmiştir. Burada farklı miktarlarda ZTO eklenmiş RhB çözeltileri 15'er dakikalık aralıklarla UV ışığına maruz bırakılmış ve ardından soğurma pikleri ölçülmüştür. Katalizör miktarının 20 mg'dan 40 mg'a arttırılmasıyla bozunum miktarı da kademeli olarak artmıştır. En yüksek bozunum değerine 40 mg ZTO ilavesinde ulaşılmıştır. 180 dakika UV ışığına maruz bırakılan 40 mg ZTO eklenmiş boya çözeltisindeki RhB'nin % 86,4'ü bozunmuştur. Katalizör miktarı 50 mg'a ulaştığında ise bozunumda bir miktar azalma olduğu görülmüştür (180 dakikada % 82,1).

Katalizör yüklemesi belirli bir seviyeden fazla olduğunda, foton sayısı doygunluk değerine doğru eğim gösterir ve katalizör tanecikleri ışın yolunda birbirini engelleyerek taneciklerin bir kısmının ışıktan yeteri kadar aydınlanmamasına sebep olur (Lou ve ark., 2006). Ayrıca, gelen ışının aşırı miktardaki yükleme nedeniyle katalizör taneciklerine çarparak geri yansıması ve bundan dolayı bozunum miktarının azalması da beklenen bir durumdur (Konstantinou ve Albanis, 2014). Bu etkiler sonucunda katalizör miktarının belirli bir seviyeden fazla olması (50 mg) bozunum oranında azalmaya sebep olmuştur. En yüksek bozunum miktarına 40 mg ZTO ilavesinde ulaşıldığı için bu değer uygun katalizör miktarı olarak belirlenmiş ve bundan sonra UV ışığında gerçekleştirilen tüm PC deneylerde bu miktar esas alınmıştır.

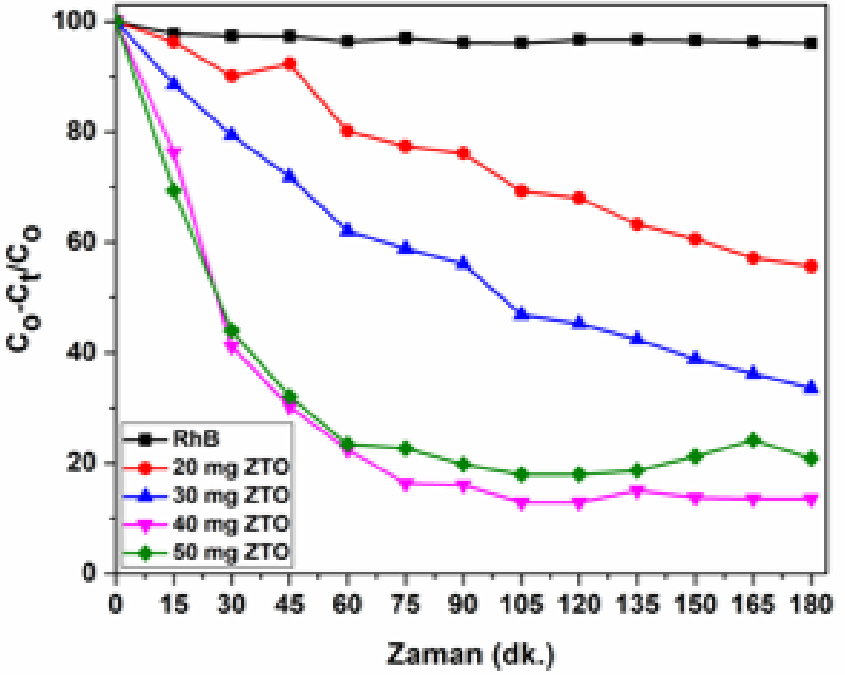
PC reaksiyon sonucunda bozunan boyar maddenin bozunum kinetikleri oldukça önemli olup reaksiyon oranı sabiti Denklem 4.14 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{In}\ (C_t/C_o) = k.t \qquad (4.14)$$

Burada k reaksiyon oranı sabitini ve t zamanı temsil etmektedir. Şekil 4.29'da farklı miktarlarda ZTO nanoparçacıkların eklendiği RhB çözeltisinin kinetik inceleme

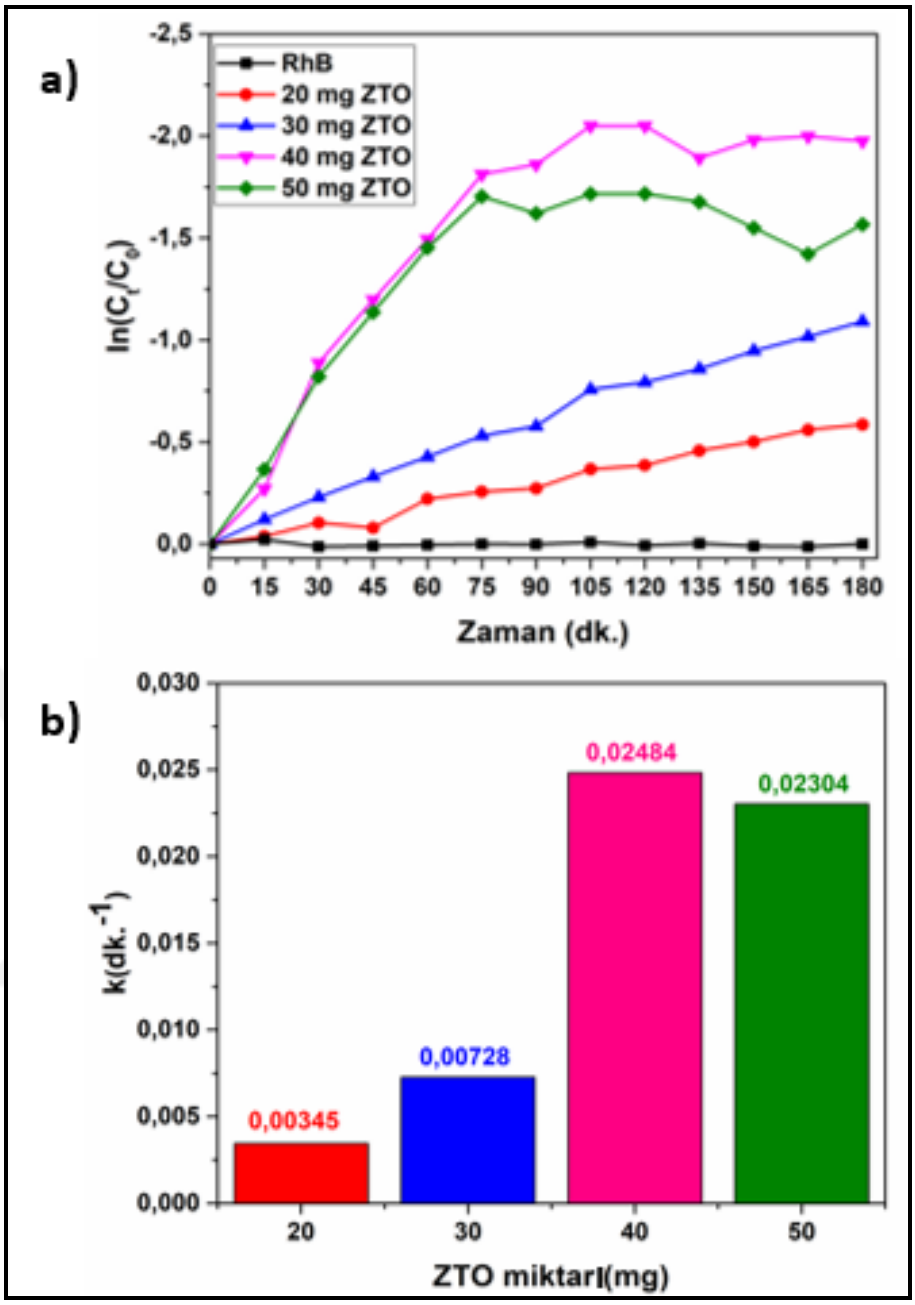
sonuçları verilmiştir. Katalizör miktarına bağlı olarak reaksiyon oran sabitleri Şekil 4.29.a'da verilen normalize edilmiş eğrilerin eğiminden belirlenmiştir.

Farklı miktarlarda ZTO ilave edilen RhB çözeltisi için hesaplanan reaksiyon oranı sabitleri sırasıyla k_{20}=0,00345, k_{30}=0,00728, k_{40}=0,02484, k_{50}=0,02304 şeklindedir. Şekil 4.29.b'de katalizör miktarı ile bozunum reaksiyon oran sabiti arasındaki ilişki kolon grafiğiyle gösterilmiştir. Artan k değeri, ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesindeki artışı göstermekte olup en yüksek bozunum değerine 40 mg'lık ZTO ilavesinde ulaşılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar farklı miktarda ZTO eklenen RhB çözeltisinin bozunumunun kinetik modelle uyumlu olduğunu göstermiştir.



	% Bozunum
Katalizör Miktarı (mg)	180 dk.
20	~ 44,3
30	~ 66,3
40	~ 86,4
50	~ 82,1

Şekil 4.28. DI-su ortamında sentezlenen farklı miktarlarda ZTO nanoparçacıkları ilavesiyle RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV-C ışığına maruz bırakılmasıyla gerçekleşen bozunum spektrumu ve oranı

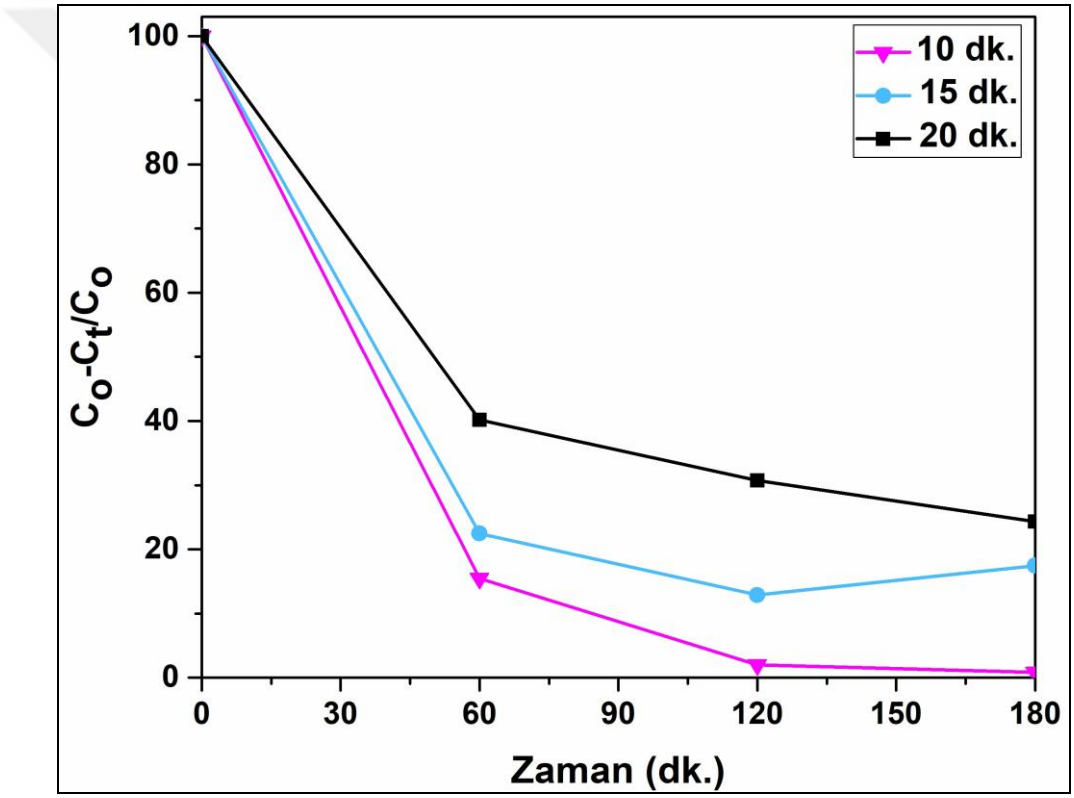


Şekil 4.29. a) DI-su ortamında sentezlenen farklı miktarlarda ilave edilen ZTO nanoparçacıkları için hesaplanan kinetik oran sabitleri ve b) katalizör miktarı ile bozunum reaksiyon oran sabiti arasındaki ilişki kolon grafiği

4.2.1.2. Farklı zaman aralıklarında ölçüm almanın PC aktiviteye etkisi

Daha önce gerçekleştirilen deneyler sonucunda 5 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisinin bozunumu için en iyi PC aktivite gösteren katalizör miktarı 40 mg olarak belirlenmiştir. Bu aşamada, 40 mg ZTO ilave edilmiş RhB çözeltisinden UV ışığı altında farklı zaman aralıklarında ölçüm almanın (10, 15 ve 20 dakika) PC aktiviteye etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.30'da verilmiştir.

UV ışığı altında ölçüm alma aralığının 15 dakikadan 10 dakikaya düşürülmesi sonucunda bozunum oranı başlangıçta benzer bir şekilde olsa da 180 dakika sonunda bu oranın % 99,46'ya ulaştığı belirlenmiştir (15 dakikada bir ölçüm alındığında 180 dakika sonunda bozunum oranı % 86,4'tür.). Ölçüm alma aralığının 20 dakikaya çıkarılması sonucunda ise bozunum oranında bir miktar azalma olduğu gözlemlenmiştir (180 dakikada % 75,69). Boya çözeltisinin UV ışığına maruz kalma aralığının arttırılmasıyla RhB'nin bozunum oranındaki azalma Denklem 4.8'de verilen e^--h^+ çiftlerinin hızlı bir şekilde tekrar birleşim oranındaki artış ile açıklanabilir. 10 dakikalık ölçüm alma aralığında e^--h^+ çiftlerinin tekrar birleşimi için yeteri kadar zaman/enerji sağlanmadığından dolayı bozunum oranında iyileşme olmaktadır.

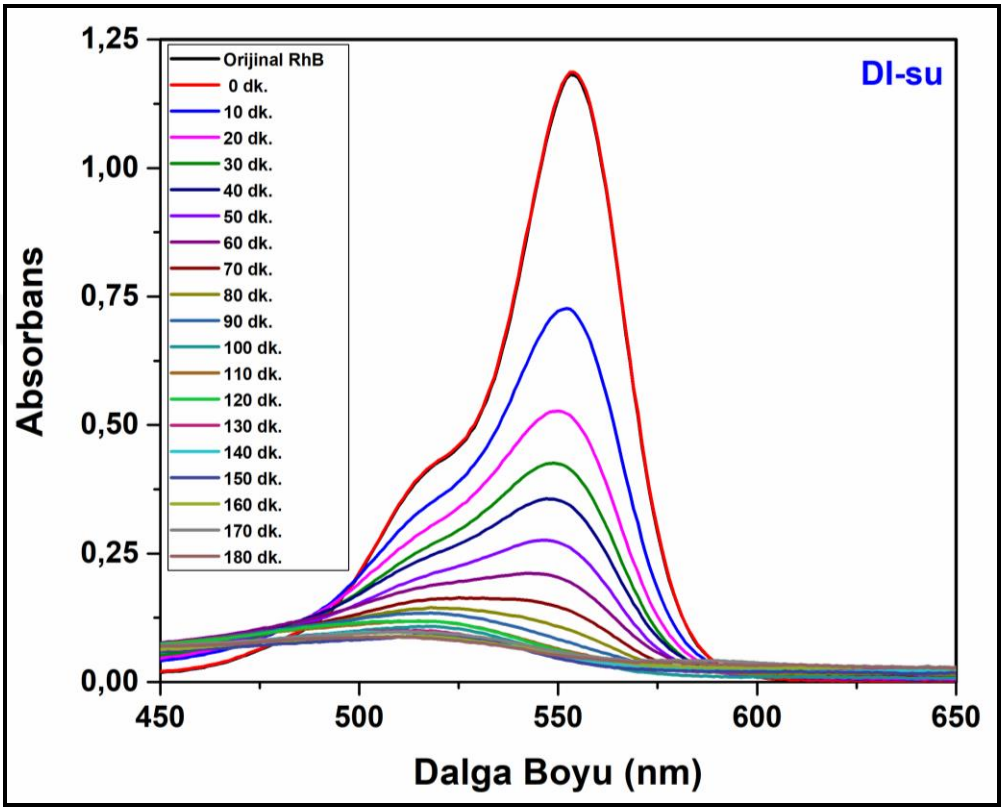


Şekil 4.30. DI-su ortamında sentezlenen 40 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, UV-C ışığı altında, farklı zaman aralıklarında alınan ölçümler sonucunda RhB'de meydana gelen bozunum spektrumları

4.2.1.3. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında sergilediği PC aktivitesi

Daha önce DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesinin belirlenmesi amacıyla UV ışığı altında gerçekleştirilen deneylerin sonucunda uygun katalizör miktarı 40 mg ve ölçüm alma aralığı da 10 dakika olarak belirlenmiştir. Şekil

4.31'de hidrotermal ünitede DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV-C ışığı altında sergilediği bozunum spektrumu verilmiştir. Bozunum spektrum grafiği incelendiğinde 180 dakika ışığa maruz kalma sonucunda RhB'nin % 99,46'sının bozunduğu görülmüştür. Bu bozunum oranı DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında yüksek PC aktivite sergilediğini göstermiştir.

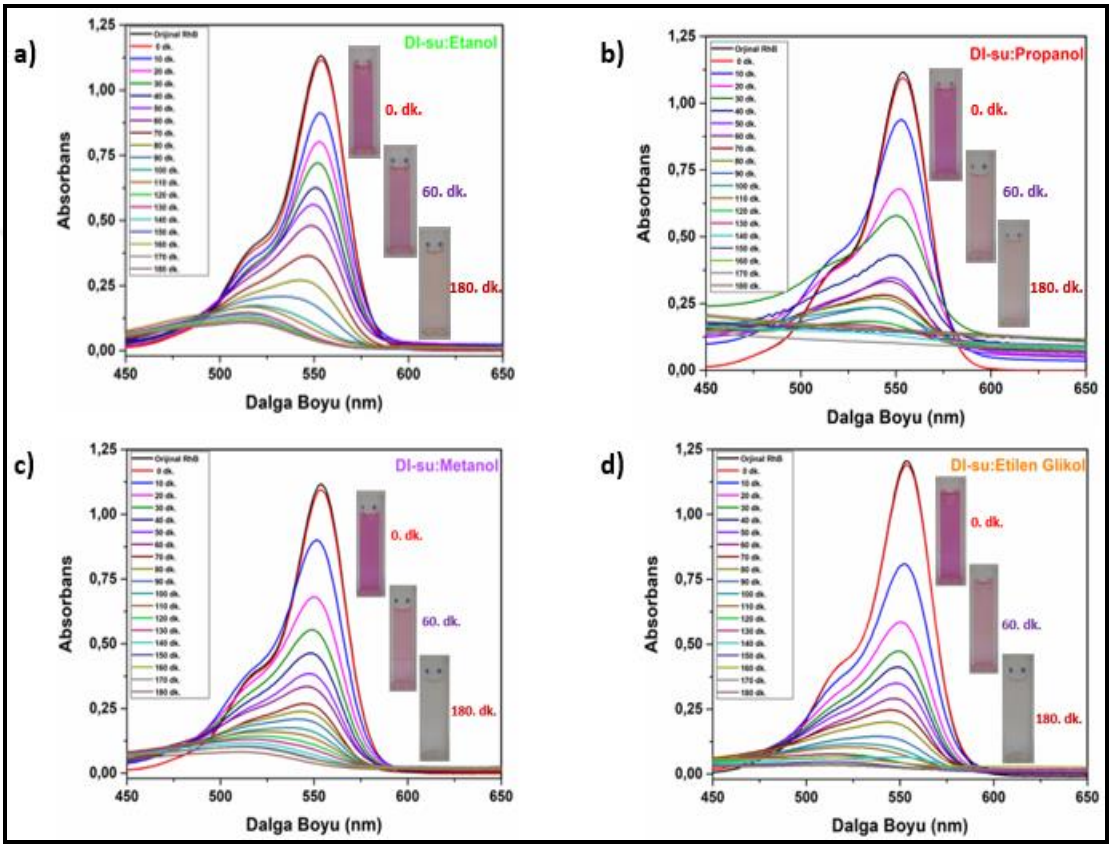


Şekil 4.31. DI-su ortamında sentezlenen 40 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum spektrumları

Bu tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntemle farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında PC etkinliği incelenmiştir. Şekil 4.32'de sırasıyla DI-su:Etanol, DI-su: Propanol, DI-su:Metanol ve DI-su:Etilen glikol (hacimce 4:1) ortamında hazırlanan ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında fotobozunum spektrumları verilmiştir. 180 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılma sonucunda elde edilen bozunum oranları sırasıyla % 90,5, % 92,2, % 98,4 ve % 99,3'tür.

Şekil 4.33'te farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların, UV ışığı altında fotobozunumu sırasında normalize edilmiş RhB konsantrasyonlarının zamana karşı çizilen grafiği verilmiştir. Burada farklı ortamlarda sentezlenen ZTO ilave

edilmiş RhB çözeltileri 10'ar dakikalık aralıklarla UV ışığına maruz bırakılmış ve ardından soğurma pikleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen soğurma pikleri, sentez sırasında çözücü ortamının değiştirilmesinin üretilen numunelerin PC aktivitelerini etkilediğini göstermiştir. Sentez ortamının değiştirilmesiyle 120 dakikada UV ışığı altında en yüksek bozunum oranına DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları varlığında ulaşılmıştır.

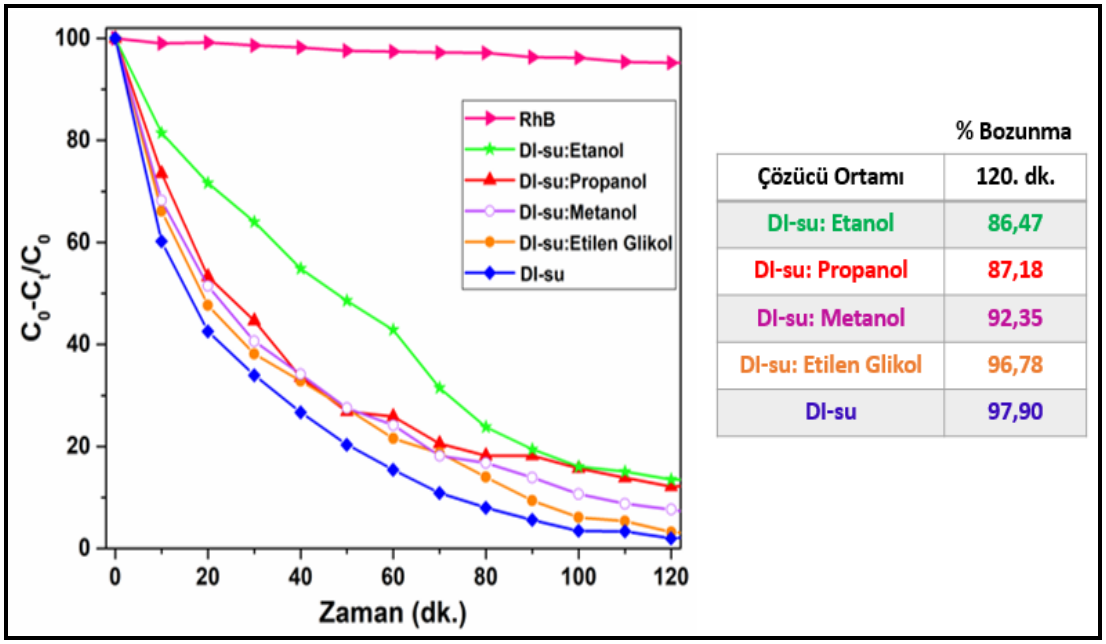


Şekil 4.32. a) DI-su:Etanol, b) DI-su:Propanol, c) DI-su:Metanol, d) DI-su:Etilen glikol ortamında sentezlenen 40 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, RhB boyar maddesinin 180 dakika UV ışığına maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum spektrumları

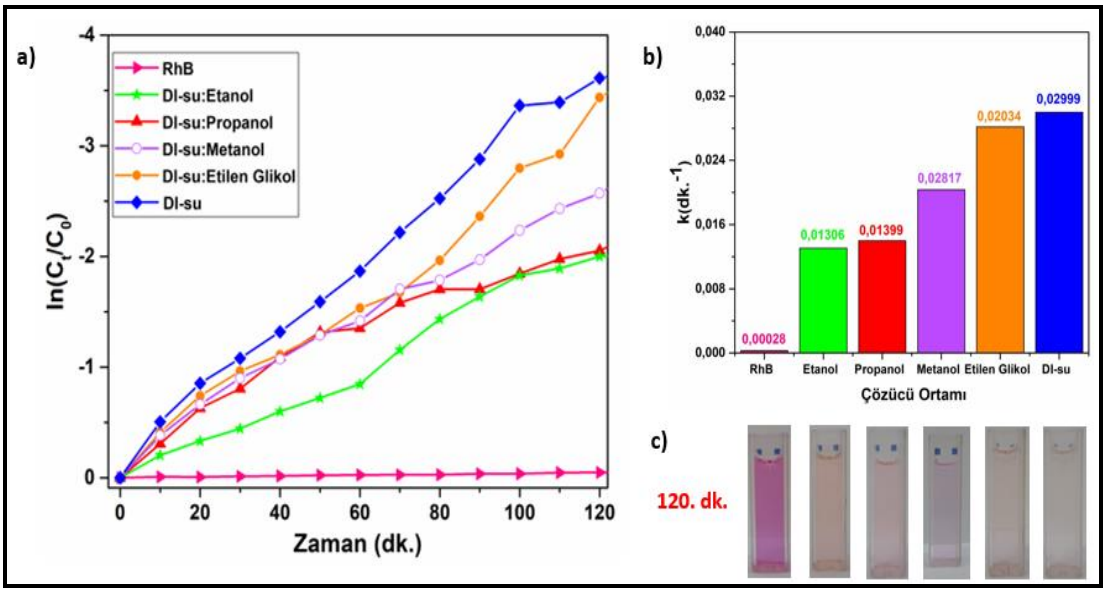
Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında PC aktivitelerindeki farklılık çözücülerin polaritesindeki farklılığa dayanmaktadır. Daha önceden de belirtildiği üzere çözücülerin polarite değerleri etanol, propanol, metanol, etilen glikol ve DI-su için sırasıyla 0,654, 0,617, 0,762, 0,790 ve 1,00 olarak değişmektedir. Artan polarite ile birlikte çözücü reaktivitesinin artmasına bağlı olarak ZTO oluşum eğiliminin arttığı Şekil 4.24'te verilen TEM görüntüsünden anlaşılmaktadır. Genel olarak çözücü polaritesi arttıkça PC aktivitede iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. S.M.Hosseinpoun-Mashkani ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada

su ve propilen glikol ortamında sentezlenen çinko tungsten ($ZnWO_4$) nanoparçacıkların PC aktivitesini incelediklerinde benzer sonuçlar gözlemlemişlerdir (Hosseinpour-Mashkani ve ark., 2016). Ancak Şekil 4.32'de verilen bozunum oranlarına göre en düşük polarite değerine sahip olan propanol (180 dakikada % 92,2) ortamında sentezlenen numunenin etanol (180 dakikada % 90,5) ortamında sentezlenen numuneden daha iyi PC aktivite gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç ZTO nanoparçacıkların oluşumu esnasında oluşan SnO_2 fazına bağlanmaktadır. Şekil 4.24'te propanol ortamında sentezlenen numunenin TEM görüntüsü incelendiğinde oluşan küresel şekilli SnO_2 nanoparçacıkların boyutunun oldukça küçük olmasına bağlıdır (3,083 ± 0,1578 nm).

Yine Şekil 4.34'te farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların ilave edildiği RhB çözeltisi için hesaplanan kinetik oran sabitleri, bu ortamlarla oran sabitleri arasındaki ilişkiyi gösteren kolon grafiği ve fotobozunumun 120. dakikasında her bir çözücü ortamı için boya çözeltisinin renginde meydana gelen değişimin fotoğrafları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere DI-su ortamında sentezlenen numune eklenmiş boya çözeltisinin başlangıçta parlak pembe olan rengi 120 dakika sonrasında şeffaf bir hal almıştır.



Şekil 4.33. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları varlığında, RhB boyar maddesinin 120 dakika UV ışığına maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum oranları



Şekil 4.34. a) Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları için hesaplanan kinetik oran sabitleri, b) çözücü ortamı ile bozunum reaksiyon oran sabiti arasındaki ilişki kolon grafiği ve c) foto bozunumun 120. dakikasında RhB boyar maddesinde meydana gelen renk değişiminin fotoğrafları

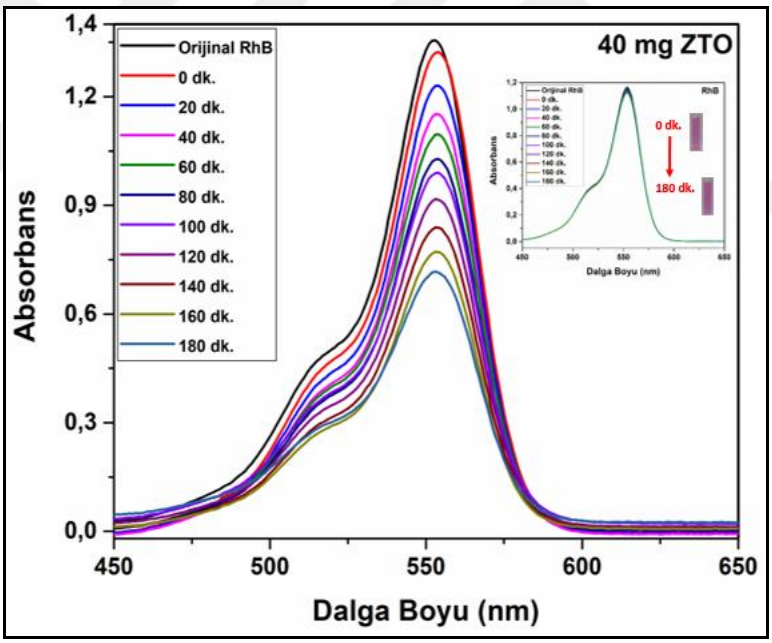
Sonuç olarak; elde edilen tüm grafikler incelendiğinde farklı ortamlarda sentezlenen ZTO nanoparçacıkların tümünün UV ışığı altında oldukça etkin davranarak yüksek PC aktivite sergilediği belirlenmiştir. Fakat bu ortamların her birinin polaritesi farklı olduğu için sentezlenen numunelerin PC bozunum hızı da birbirinden farklıdır. En yüksek polariteye sahip olan çözücü ortamının DI-su olmasından dolayı bu ortamda sentezlenen ZTO nanoparçacıkların reaktivitesi ve PC bozunum oranı diğer ortamlarda sentezlenen numunelerden daha yüksektir.

4.2.2. DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında PC aktivitesinin incelenmesi

ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında PC aktivitesinin belirlenmesinde ilk olarak RhB boyar maddesinin fotokatalizör yokluğunda görünür ışığa karşı kararlılığı incelenmiştir. Laboratuvar ortamında hazırlanan 5 ppm'lik sulu RhB çözeltisi 20 dakikalık ölçüm alma aralıklarıyla toplam 180 dakika görünür ışığa maruz bırakılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen soğurma grafiği Şekil 4.35'te verilmiştir. (Işın kaynağı ile boya çözeltisi arasındaki mesafe ölçümler esnasında 11 cm olarak sabit tutulmuştur.)

RhB çözeltisi UV ışıkta olduğu gibi görünür ışık altında da herhangi bir katalizör yokluğunda bozunmaya karşı oldukça kararlı davranıp 180 dakikalık ışığa maruz kalma sonucunda toplam bozunma miktarı % 2,85 olarak belirlenmiştir.

Ardından RhB çözeltisinin içerisine DI-su ortamında sentezlenmiş ZTO nanoparçacıklarından 40 mg ilave edilmiş ve boya çözeltisi aynı şekilde 180 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılmıştır. Şekil 4.35'te ZTO nanoparçacıkların ilavesiyle 180 dakika sonunda RhB çözeltisinin soğurma pik şiddetlerinde meydana gelen azalmanın grafiği verilmiştir. 180 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılma sonucunda RhB'nin % 47,39'unun bozunduğu belirlenmiştir. Zamanla boya çözeltisinin pik şiddetlerinde meydana gelen bu azalmanın ZTO nanoparçacıkların ilavesinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Boya çözeltisi ile ışık arasındaki mesafe, katalizör miktarı ve çözeltinin pH değeri gibi çeşitli parametrelerin değiştirilerek ZTO nanoparçacıkların bu kirlikleri daha verimli bir şekilde giderebileceği düşünülmektedir. Bundan dolayı görünür ışık altında daha verimli PC bozunum için uygun parametreleri belirlemek amacıyla DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesi incelenmiştir.

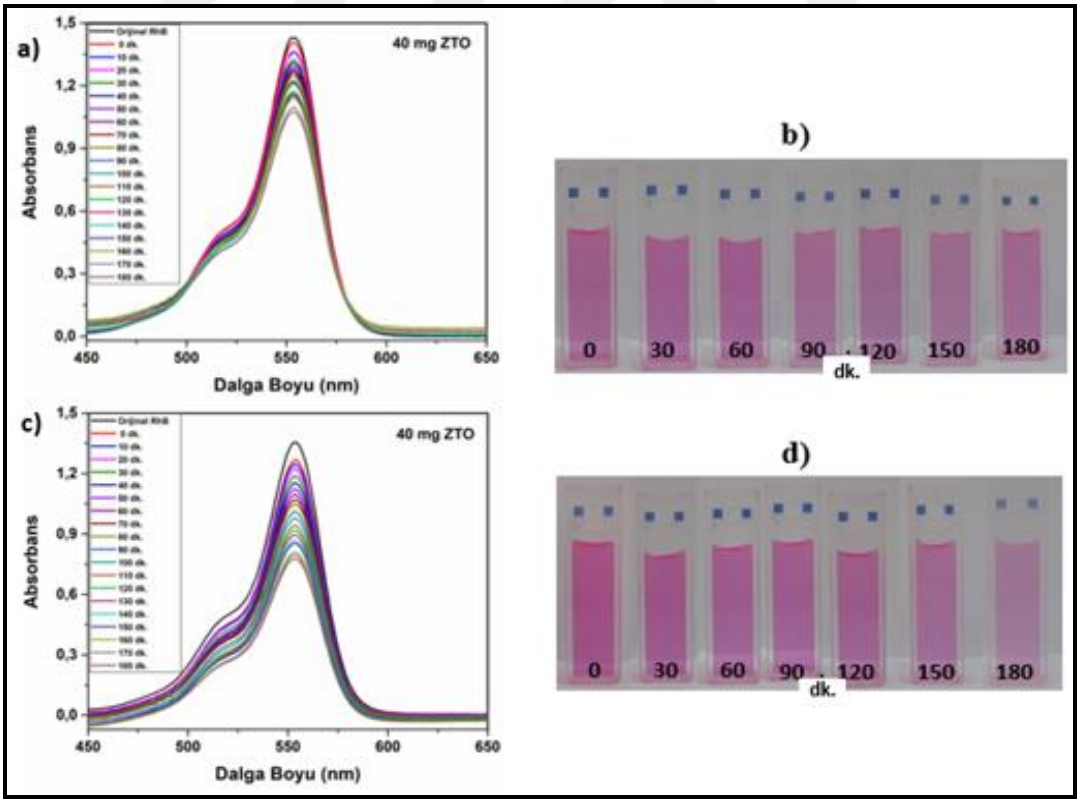


Şekil 4.35. RhB boyar maddesinin fotokatalizör yokluğunda ve DI-su ortamında sentezlenen 40 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında görünür ışık altında 180 dakika sonunda meydana gelen PC bozunum spektrumu (İç resim, RhB boyar maddesinin fotokatalizör yokluğunda PC bozunum spektrumunu göstermektedir.)

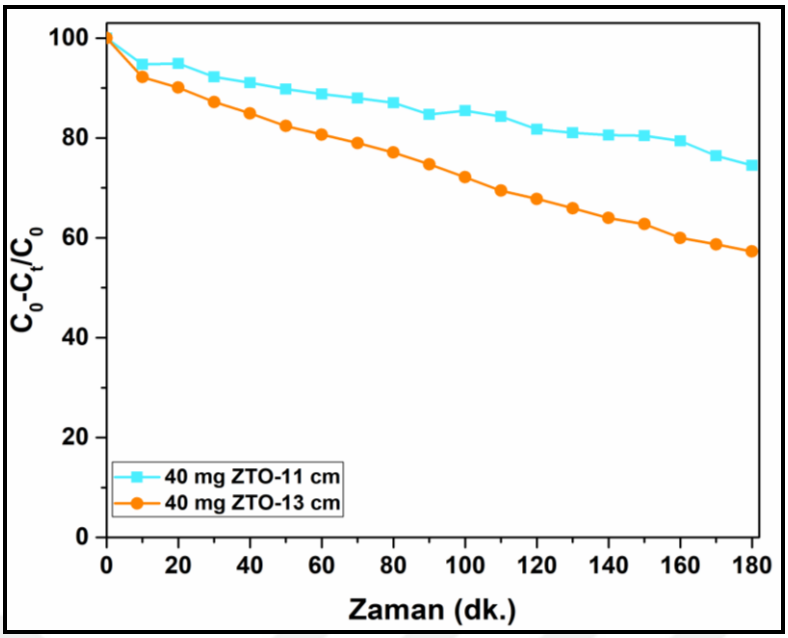
4.2.2.1. Görünür ışık kaynağı ile boya çözeltisi arasındaki mesafenin PC aktiviteye etkisi

Görünür ışık kaynağı olarak kullanılan lamba ile RhB çözeltisi arasındaki mesafe PC bozunum açısından oldukça önemlidir. Bu mesafenin etkisini

inceleyebilmek için 40 mg ZTO sabit tutularak görünür ışık kaynağı ile boya çözeltisi arasındaki mesafe 13 cm olarak değiştirilmiş ve ölçümler tekrarlanmıştır. Şekil 4.36.a'da verilen grafiğe göre ışık kaynağı ile boya çözeltisi arasındaki mesafe 11 cm iken 180 dakikada % 25,50 bozunum sağlanmış ve bu bozunum sırasında boya çözeltisinin renginde meydana gelen değişim Şekil 4.36.b'de fotoğraflanmıştır. Şekil 4.36.c'deki grafiğe göre ise bu mesafenin 13 cm'ye çıkarılmasıyla yine 180 dakika sonunda bozunum oranının % 42,73'e çıktığı görülmektedir. Bu mesafe için boya çözeltisinin renginde meydana gelen değişim de Şekil 4.36.d'de fotoğraflanmıştır. Her iki mesafe çalışmasından elde edilen bozunum oranlarını gösteren grafik Şekil 4.37'de verilmiştir. Sonuçlar ışık kaynağından daha uzak mesafede olan (13 cm) ZTO ilave edilmiş RhB çözeltisinin bozunum oranının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Işık kaynağına bağlı olarak yarı iletken malzemelerin PC aktivitesindeki değişimleri inceleyen çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur. Örneğin Ollis ve ark. yaptıkları bir çalışmada ışık kaynağının gücünün bozunum oranına etkisini incelemişlerdir (Ollis ve ark., 1991).



Şekil 4.36. a-b) Işık kaynağından 11 cm ve c-d) 13 cm uzaklıktaki 40 mg DI-su ortamında sentezlenmiş ZTO katkılı RhB çözeltisinin bozunum spektrumu ve renginde meydana gelen değişimin fotoğraflanması



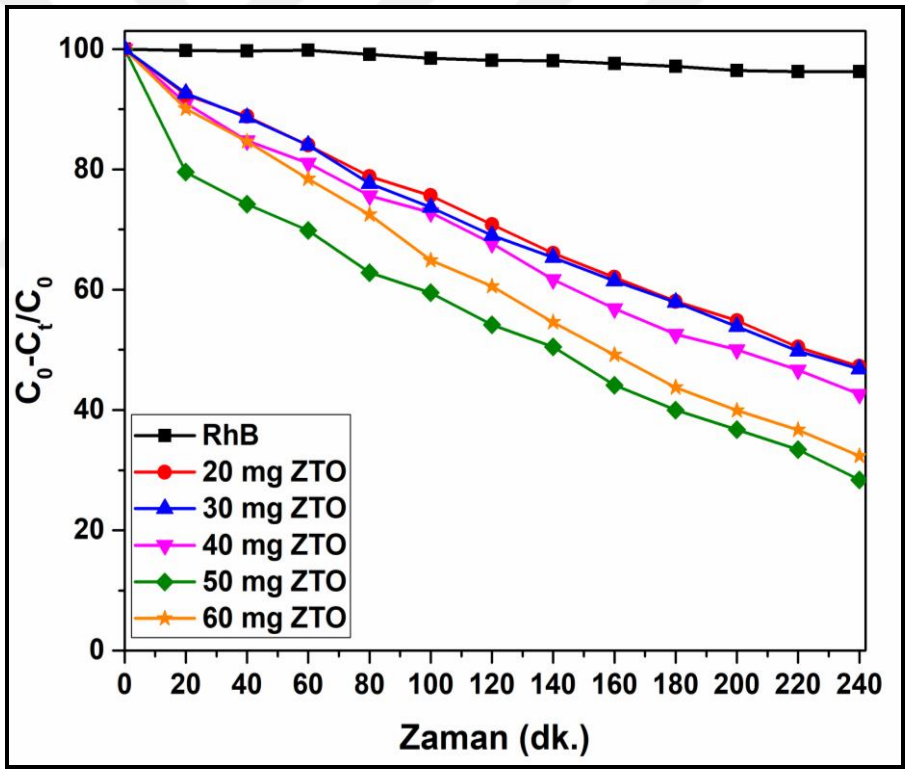
Şekil 4.37. Boya çözeltisi ile ışık kaynağı arasındaki 11 ve 13 cm uzaklıktaki mesafede RhB çözeltisinde zamanla meydana gelen bozunum oranlarının grafiği

Düşük şiddetli ışık kaynağı (0-20 mW/cm^2) kullanıldığında bozunum, ışık şiddetinin artmasıyla orantılı olarak artmakta iken orta şiddetli ışık kaynağı kullanıldığında (~25 mW/cm^2) bozunum ışık şiddetinin kareköküyle orantılı olarak değişmektedir. Kaynak şiddetinin çok yüksek olduğu durumda ise bozunumla ışık şiddeti arasında bir ilişki olmadığı bulunmuştur. Bu olayın temelinde düşük ışık şiddeti kullanıldığında e^--h^+ oluşumu baskınken e^--h^+ çiftinin tekrar birleşim oranının düşük olması yatmaktadır. Ancak artan ışık şiddeti ile e^--h^+ birleşim oranı artmaktadır. Bu da bozunum oranının azalmasına sebep olmaktadır (Konstantinou ve Albanis, 2004). Ollis ve arkadaşlarının düşük şiddetli ışık kaynağı kullanmaları sonucunda elde ettikleri yaklaşımlar benzer sonuçlar olup; uzak mesafede e^--h^+ oluşumu baskınken e^--h^+ çiftinin yeniden birleşim oranının düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Ollis ve ark., 1991). Tez çalışması kapsamında mesafenin PC aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda mesafenin 11 cm'den 13 cm'ye arttırılmasıyla daha etkin bozunum değerlerine ulaşıldığı sonucuna varılmıştır.

4.2.2.2 Görünür ışık altında boya çözeltisine ilave edilen katalizör miktarının PC aktiviteye etkisi

Görünür ışık altında RhB boya çözeltisine ilave edilen katalizör miktarının PC'ye etkisini inceleyebilmek için DI-su ortamında sentezlenen ZTO

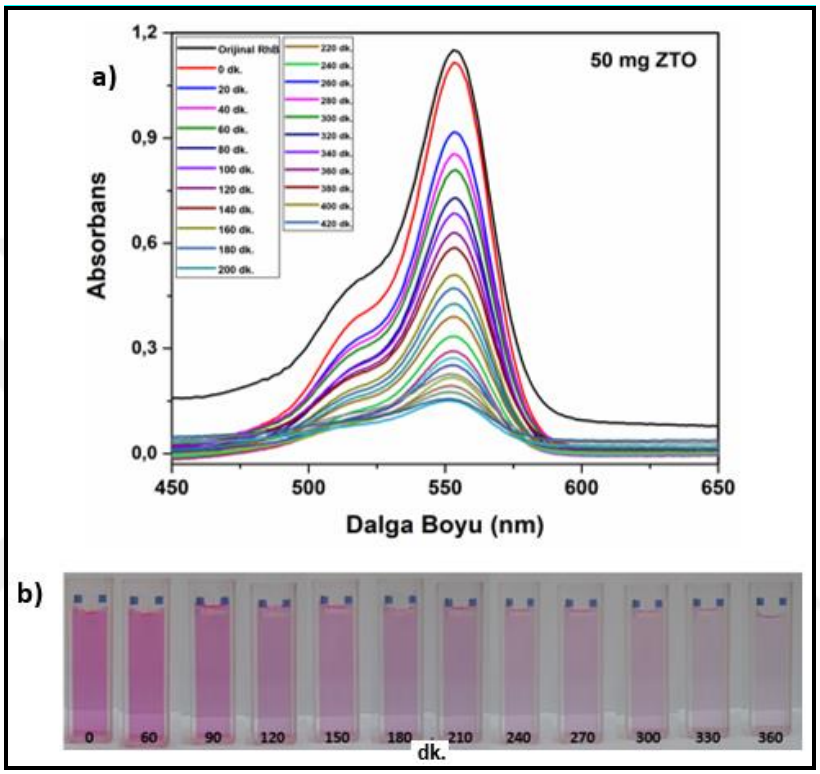
nanoparçacıklarından 20, 30, 40, 50 ve 60 mg alınarak RhB'ye eklenmiştir. Bu ilaveler sonucunda boya çözeltisinden her 20 dakikada bir ölçüm alınmış ve boya çözeltisi toplam 240 dakika görünür ışığa maruz bırakılmıştır. Bu süre sonucunda RhB çözeltisinde meydana gelen bozunum oranları Şekil 4.38'de verilmiştir. Burada elde edilen bozunum grafiklerine göre 240 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılan ZTO eklenmemiş RhB çözeltisi sadece % 3,73'lük bir bozunma göstererek oldukça kararlı davranmıştır. Ardından boya çözeltisine DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların ilave edilmesiyle gerçekleşen bozunum oranları; % 52,74 (20 mg), % 53,18 (30 mg), % 57,35 (40 mg), % 71,60 (50 mg) ve % 67,65 (60 mg) olarak belirlenmiştir. 50 mg ZTO ilavesine kadar bozunum oranı katalizör miktarının arttırılmasıyla artarken bu değerden sonra (60 mg) azalmıştır. Sonuç olarak en iyi bozunum değerine 50 mg ZTO ilavesinde ulaşılmıştır.



Şekil 4.38. DI-su ortamında sentezlenen farklı miktarlarda ZTO nanoparçacıkları ilave edilmiş RhB boya çözeltisinin 240 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum spektrumları

Şekil 4.39.a'da en yüksek bozunum değerine ulaşabilmek için uygun katalizör miktarı olarak belirlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, ışık ile boya çözeltisi arasındaki mesafenin 13 cm olduğu durumda RhB çözeltisinde gerçekleşen bozunum spektrumu verilmiştir. Yine Şekil 4.39.b'de bu koşullar altında gerçekleştirilen PC

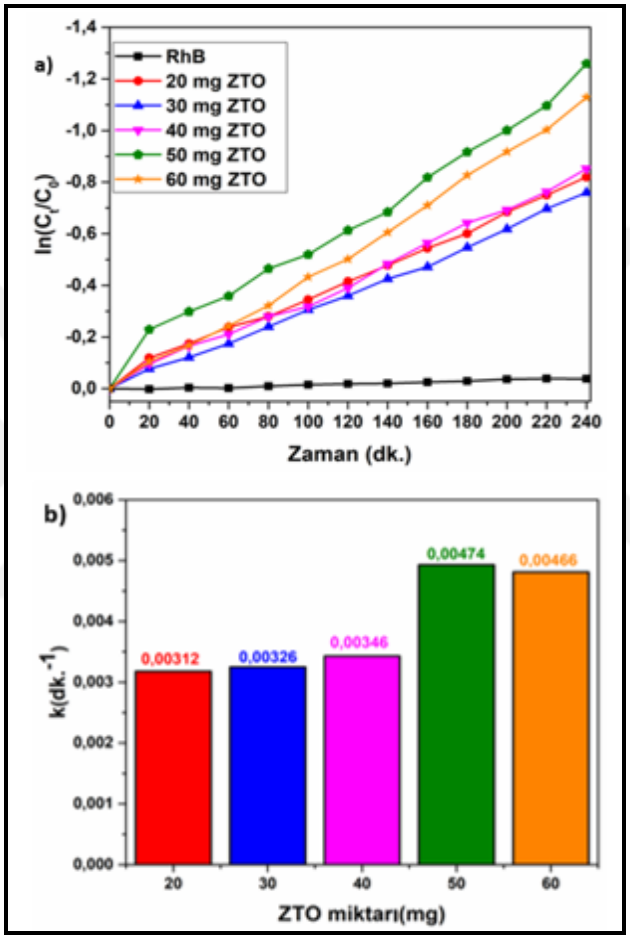
ölçümler sırasında belirli zaman aralıklarında alınan boya solüsyonunun görünür ışık ile etkileşimi sonucunda meydana gelen renk değişimi fotoğraflanmıştır. Bu sonuç UV ışığında yapılan PC deneylerde elde edilen sonuçlarla benzer şekilde olup katalizör miktarının optimum değeri aştıktan sonra bozunum oranının azalmasıyla açıklanabilir. Aşırı miktardaki ZTO nanoparçacıkları ışığın nüfuz etme gücünü azaltacak ve geri yansımasına neden olacaktır.



Şekil 4.39. a) DI-su ortamında sentezlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, boya ile ışık kaynağı arasındaki mesafenin 13 cm olduğu durumda RhB'nin görünür ışık altında sergilediği bozunum spektrumları ve b) zamanla boya çözeltisinin renginde meydana gelen değişimin fotoğraflanması

DI-su ortamında sentezlenen farklı miktarlarda ZTO nanoparçacıkların bulunduğu RhB çözeltisinin görünür ışık altındaki bozunum kinetikleri yine Denklem 4.8 ile hesaplanmış ve Şekil 4.40'ta verilmiştir. Hesaplanan reaksiyon oranı sabitleri sırasıyla k_{20}=0,00326, k_{30}=0,00312, k_{40}=0,00346, k_{50}=0,00474 ve k_{60}=0,00466 şeklindedir. Artan k değerleri, ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesindeki artışı göstermekte olup en yüksek bozunum değerine 50 mg'lık ZTO ilavesiyle ulaşılmıştır. 60 mg'lık ZTO ilavesinde ise bozunum değerinde bir miktar azalma gözlemlenmiştir. Bu nedenle en yüksek bozunum değerine ulaşabilmek için belirlenen katalizör değeri 50 mg'dır.

Görünür ışık altında elde edilen reaksiyon oranı sabitlerini UV ışık altında elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak amacıyla 50 mg ZTO ilave edilmiş RhB çözeltisinin her iki ışık altındaki davranışını gösteren grafik Şekil 4.41'de verilmiştir. Bu sonuç ZTO'nun geniş bant yapısı (3,6 eV) nedeniyle düşük dalga boyuna sahip olan güçlü UV ışık altında daha iyi uyarıldığını ve böylece oluşan e^--h^+ çiftleriyle daha yüksek PC aktivite sergilediğini göstermektedir.



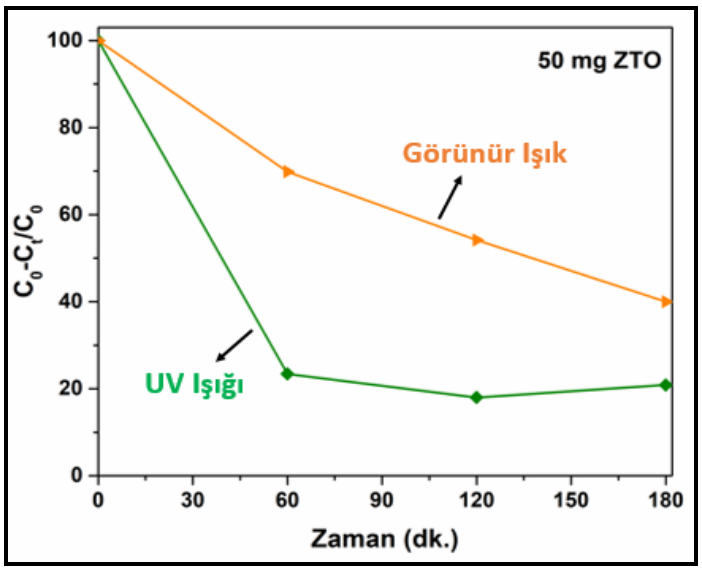
Şekil 4.40. a) DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıklarından farklı miktarda ilave edilen boya çözeltisi için hesaplanan kinetik oran sabitleri ve b) katalizör miktarı ile bozunum reaksiyon oran sabiti arasındaki ilişki kolon grafiği

RhB boyasının ZTO nanoparçacıkları varlığında UV ve görünür ışık altında farklı bozunum davranışı sergilemesi ışık etkisiyle organik boyanın farklı bozunum reaksiyonuna uğraması ile açıklanabilir (Konstantinou ve Albanis, 2004). UV ışığı altında PC bozunum ZTO yarı iletken parçacıkların VB'de bulunan e^-'ların ışık enerjisiyle uyarılarak CB'ye geçmeleri ve VB'de h^+ bırakmasına dayanmaktadır. Uyarılan e^-'lar ZTO yüzeyine tutunmuş ya da suda bulunan O_2 ile reaksiyona girerek O_2^-* radikal anyonları oluşturur. Oluşan h^+'lar ise ya organik molekülleri R^+ oluşturacak

şekilde oksitler ya da OH^- ve H_2O ile reaksiyona girerek OH* radikallerini oluştururlar. 2,8 eV standart redoks potansiyelleri ile oldukça güçlü oksitleyici ajanlar olan OH* radikalleri boya moleküllerini oksitleyerek onları CO_2 ve H_2O gibi zararsız son ürüne dönüştürürler.

Görünür ışık ($\lambda \geq 420$ nm) altında organik RhB boyasının bozunumu ise ışığa duyarlı oksidasyon (photosensitized oxidation) mekanizması ile gerçekleşir ve bu mekanizma UV ışık altında gerçekleşen RhB'nin PC bozunum mekanizmasından farklıdır. Görünür ışık altında boyar maddenin uyarılmasıyla uyarılmış bu maddenin bir e^-'u ZTO parçacığın CB'sine geçer. Bu şekilde RhB katyonik boya radikalleri (RhB^+) oluşturur. Bu radikallerin son ürüne bozunmasıyla boyar madde çözelti ortamından uzaklaştırılmış olur.

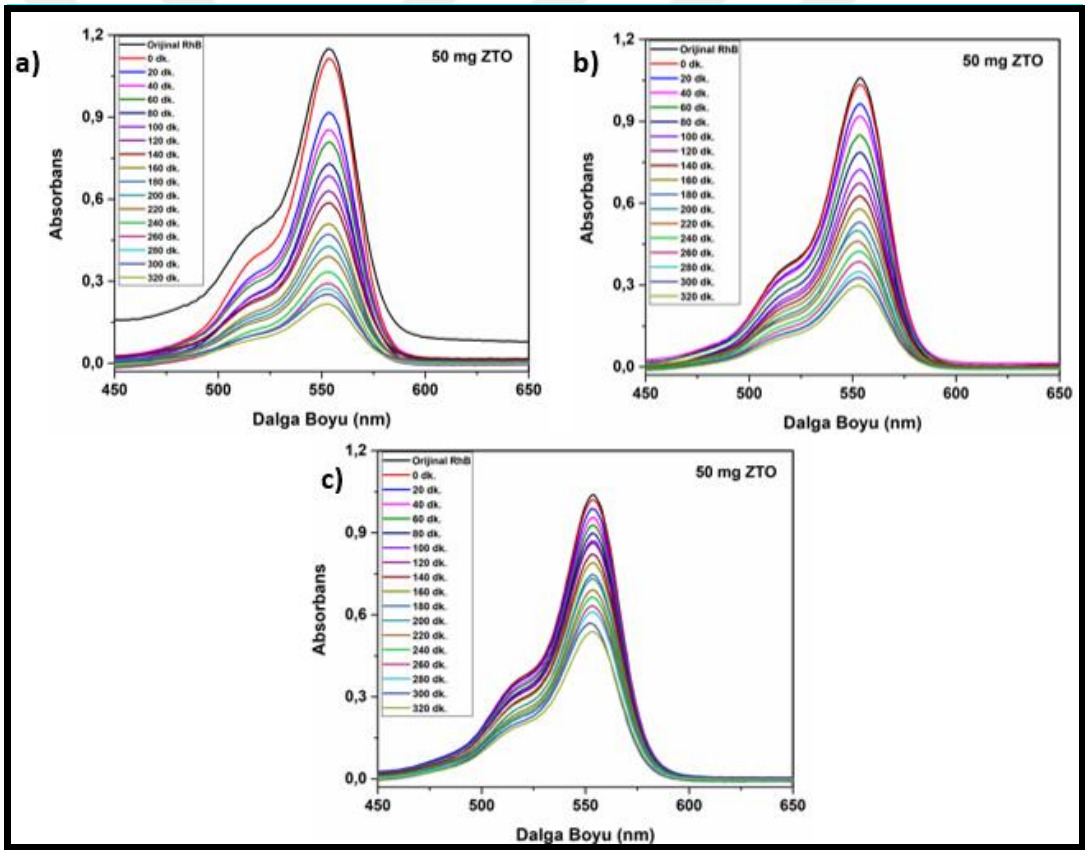
Güneş ışığı ya da laboratuvar ortamında kullanılan görünür ışık kaynakları ile yapılan boya bozunum deneylerinde ışık altında foto oksidasyon ve ışığa duyarlı fotobozunum mekanizmalarının her ikisinde de reaksiyonların gerçekleşmesi için ZTO ve ışık kaynağının ortamda bulunması gerekir. UV ışığı altında yapılan boya bozunum deneylerinde ise ZTO uyarılmalı ve e^--h^+ yük ayrımı gerçekleşmelidir. Görünür ışık UV ışık enerjisinden daha düşük enerji değerine sahip olduğundan RhB'nin bozunum ürünlerine dönüşmesi için gerekli olan radikallerin oluşumu daha azdır. Bu nedenle Şekil 4.41'de görüldüğü üzere görünür ışık altında gerçekleşen bozunum oranı UV ışığı altındakinden daha düşüktür.



Şekil 4.41. DI-su ortamında sentezlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV ve görünür ışığa maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum oranları arasındaki ilişki

4.2.2.3. Görünür ışık altında farklı pH değerlerindeki boya çözeltisinin PC aktiviteye etkisi

PC bozunum esnasında pH'ın rolünü araştırmak için optimum madde miktarı olan 50 mg ZTO nanoparçacık ile RhB boya çözeltisi soğurma spektrumları asidik (pH=5,15), nötr (pH=7,24) ve bazik (pH=10,30) olmak üzere üç farklı ortamda incelenmiştir. Boya çözeltisinin pH'ını değiştirmek için 1 M'lik NaOH çözeltisinden uygun miktarda alınarak ana çözeltiye damla damla ilave edilmiş ve istenilen pH değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.42'de DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları varlığında RhB boya çözeltisinde farklı pH değerlerindeki çözelti ortamında meydana gelen bozunumun soğurma spektrumları verilmiştir.

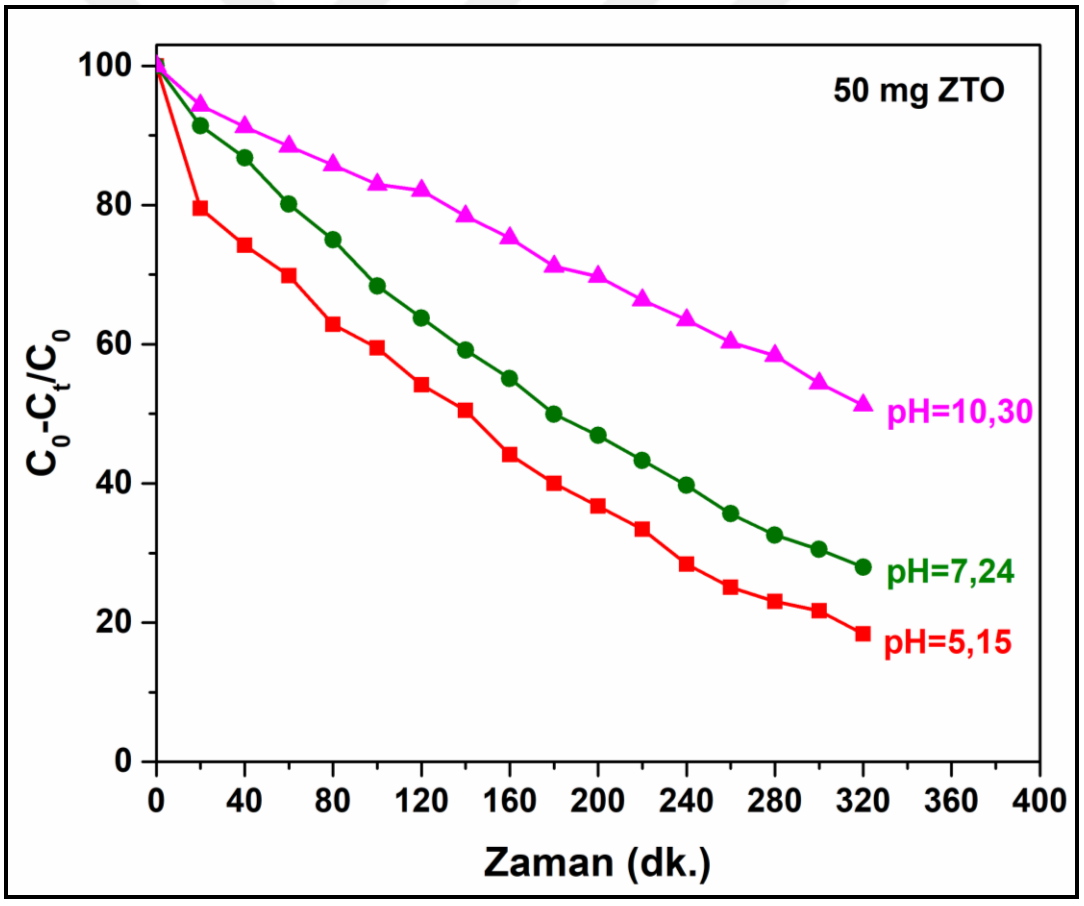


Şekil 4.42. DI-su ortamında sentezlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında RhB boyar maddesinin görünür ışık altında; a) asidik (pH=5,15), b) nötr (pH=7,24) ve c) bazik (pH=10,30) ortamda meydana gelen bozunum spektrumları

DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları varlığında farklı pH ortamlarında RhB'de gerçekleşen bozunum oranları Şekil 4.43'te verilmiştir. Bozunum grafiklerine göre asidik ortamda % 82,50 bozunum değerine ulaşılırken, nötr ortamda %

72,02 ve bazik ortamda % 48,76 bozunma gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek bozunum asidik ortamda (pH=5,15) gerçekleşmiştir.

Asidik ortamda RhB'nin bozunumunun yüksek olmasının nedeni, RhB'nin ZTO nanoparçacıklarına tutunmasından kaynaklanmaktadır. pH 5,15 iken, ZTO'nun yüzeyi negatif olarak yüklenmekte ve bu da RhB katyonlarını elektrostatik olarak çekmektedir. RhB zwitteriyonik (hem pozitif hem de negatif yük içeren iyon) haldedir. Yüksek pH değerlerinde bu zwitteriyonik hal RhB'nin daha büyük bir moleküler şekle doğru kümeleşmesini arttırır (Zamouche ve Hamdaoui, 2012). Böylelikle RhB'nin ZTO'nun yüzeyine tutunması ve parçalanması zorlaşacaktır. pH 10,30 değerinde ZTO'nun yüzeyi negatif olarak yüklenmekte ve RhB'nin kümeleşmesi nedeniyle sahip olacağı negatif yük fazlası sebebiyle bir itme olacaktır. Böylelikle yüksek pH değerlerinde RhB'nin bozunması az olacaktır.

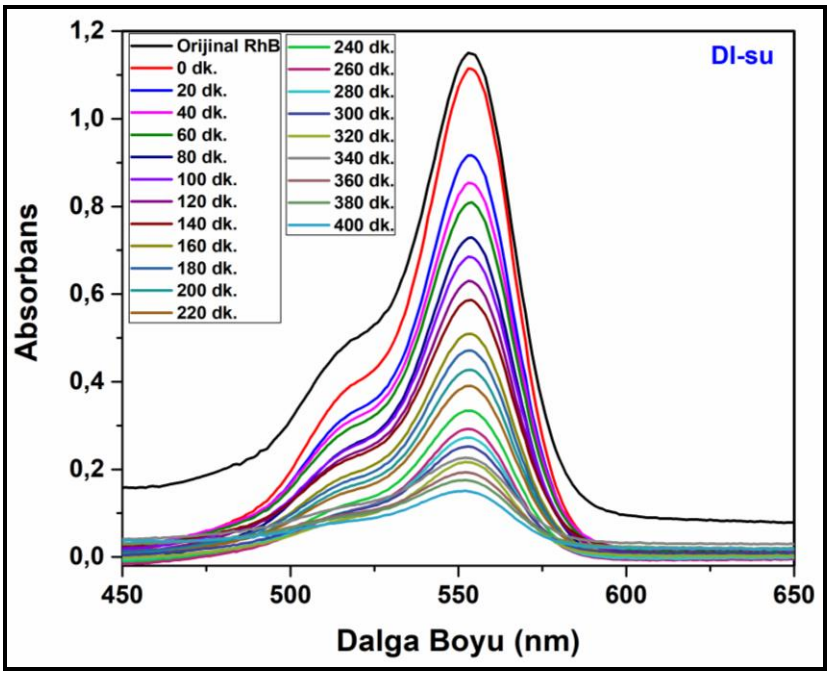


Şekil 4.43. DI-su ortamında sentezlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkların farklı pH ortamlarında RhB çözeltisine ilave edilmesi sonucunda zamanla meydana gelen bozunumun değişimi

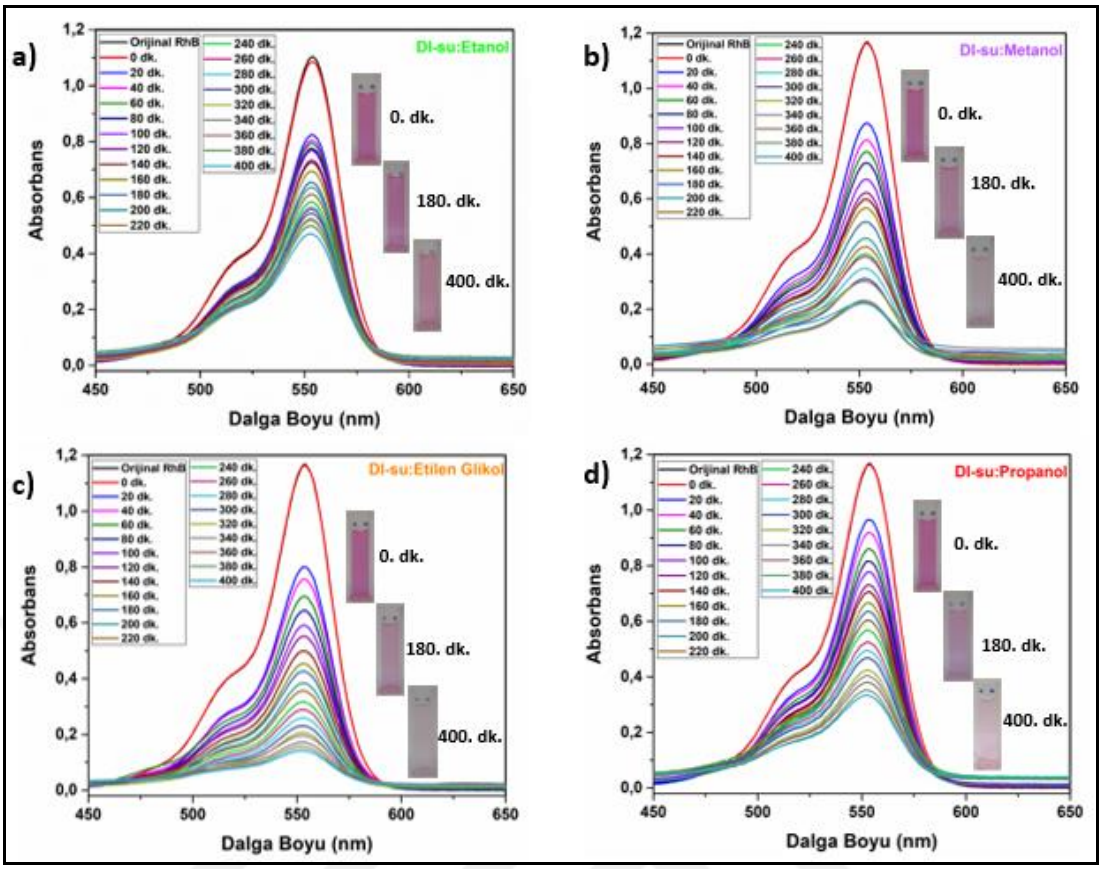
4.2.2.3. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında sergilediği PC aktivitesi

Yukarıda bahsedildiği gibi DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında sergilediği PC'sinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda uygun katalizör miktarı 50 mg ve ışık ile boya çözeltisi arasındaki mesafe 13 cm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.44'te DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında sergilediği bozunum spektrumu verilmiştir. 400 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılan RhB boya çözeltisinin % 88,18'inin bozunduğu görülmektedir. Buradan anlaşıldığı üzere DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları tıpkı UV ışığında olduğu gibi görünür ışık altında da yüksek PC aktivite sergilemektedir.

Şekil 4.45'te sırasıyla DI-su:Etanol, DI-su:Metanol, DI-su:Etilen glikol ve DI-su:Propanol (hacimce 4:1) ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında sergilediği fotobozunum spektrumları verilmiştir. 400 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılma sonucunda boya çözeltisinde meydana gelen bozunum oranları sırasıyla % 57,99, % 80,00, % 87,64 ve % 73,09'dur. Elde edilen bozunum spektrumları incelendiğinde en yüksek bozunum değerine DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları varlığında ulaşıldığı belirlenmiştir.



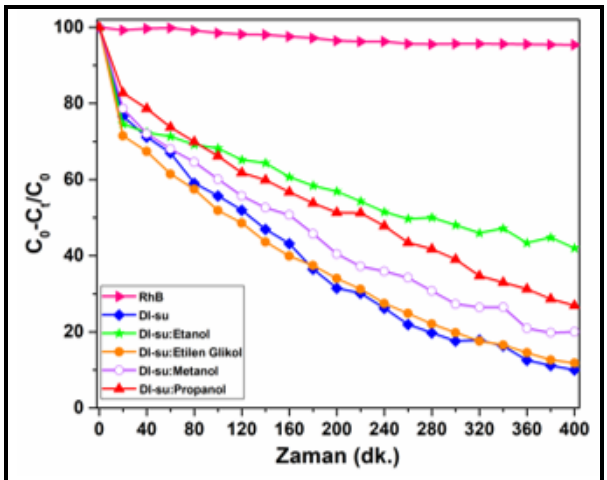
Şekil 4.44. DI-su ortamında sentezlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkların ilave edildiği boya çözeltisinin 400 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum spektrumları



Şekil 4.45. a) DI-su:Etanol, b) DI-su:Metanol, c) DI-su:Etilen glikol, d) DI-su:Propanol ortamında sentezlenen 50 mg ZTO nanoparçacıkları varlığında, RhB boyar maddesinin 400 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum spektrumları

Şekil 4.46'da farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların boya çözeltisine ilave edilmesiyle görünür ışık altında gerçekleşen fotobozunum sırasında normalize edilmiş RhB konsantrasyonlarının grafiği verilmiştir. Aynı zamanda 400 dakika sonucunda elde edilen bozunum değerleri hesaplanmış ve yine Şekil 4.46'da verilmiştir.

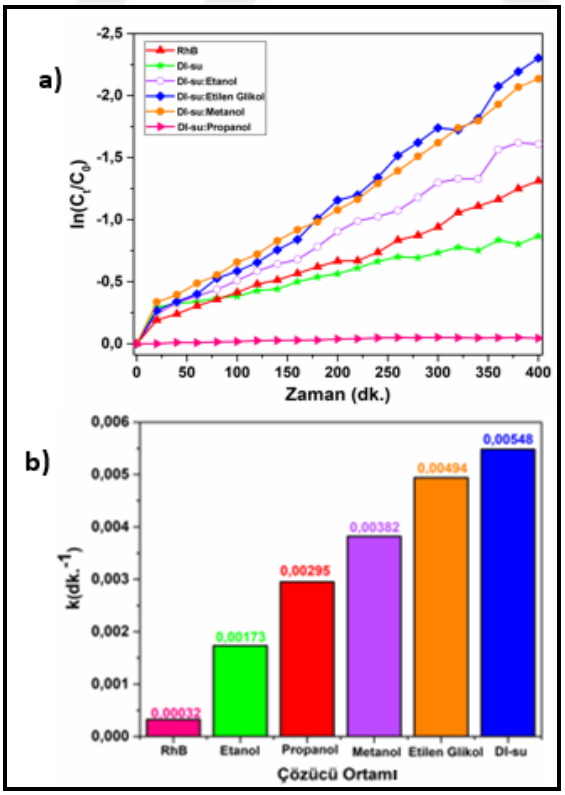
Ayrıca farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların ilave edildiği boya çözeltisinde meydana gelen bozunum kinetikleri oranları yine Denklem 4.8 ile hesaplanmış ve Şekil 4.47.a'da verilmiştir. Aynı zamanda hesaplanan bozunum oranı sabiti ve çözücü ortamı arasındaki ilişki Şekil 4.47.b'de verilen kolon grafiğiyle gösterilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda belirlenen k değerleri $k_{DI\text{-}su:Etanol}$:0,00173, $k_{DI\text{-}su:Propanol}$:0,00295, $k_{DI\text{-}su:Metanol}$:0,00382, $k_{DI\text{-}su:Eilen\ glikol}$:0,00494 ve $k_{DI\text{-}su}$:0,00548'dir. Burada elde edilen k değerleri, ZTO nanoparçacıkların PC aktivitesindeki artışı göstermekte olup en yüksek bozunum değerine DI-su ortamında sentezlenen ZTO ilavesiyle ulaşılmıştır.



% Bozunma

Çözücü Ortamı	400. dk.
DI-su: Etanol	57,99
DI-su: Propanol	73,09
DI-su: Metanol	80,01
DI-su: Etilen Glikol	87,64
DI-su	88,18

Şekil 4.46. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları varlığında, RhB boyar maddesinin 400 dakika boyunca görünür ışığa maruz bırakılması sonucunda elde edilen bozunum oranları



Şekil 4.47. a) Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkları için hesaplanan kinetik oran sabitleri ve b) çözücü ortamı ile bozunum reaksiyon oran sabiti arasındaki ilişki kolon grafiği

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda SnO_2 fazının oluşumuna bağlı olarak sentezlenen nanoparçacıkların PC aktivitesinin arttırılması iki ana faktöre bağlı olabilir; (i) ZTO-SnO_2 ikili faz yapısının bir arada oluşumu ve (ii) daha fazla katyon ve oksijen boşluğu üretilmesi (Joshi ve ark., 2018; Li ve ark., 2018). İlk olarak ZTO nanoparçacıklarına ek olarak oluşan SnO_2 nano çubukların PC aktiviteyi arttırdığı görülmektedir. Bu gelişme, ikili yâri iletken malzemelerin oluşturduğu kompozit yapılar da olduğu gibi daha etkin yük dağılımının sağlanmasına bağlanabilir. ZTO nanoparçacıklarına ek olarak oluşan SnO_2 nano çubukların elektronik özellikleri hakkında bilgi edinmek için her iki yapının ara yüzeyindeki enerji bant uyumu, XPS analizlerinin çekirdek seviyeleri kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla sentezlenen yapının VB'deki ΔE_V değeri kitlesel ZTO ve nano çubuk şekilli SnO_2'nin Zn(2p) ve Sn(3d) pik pozisyonları kullanılarak Denklem 4.15'te verilen eşitliğe göre belirlenmiştir.

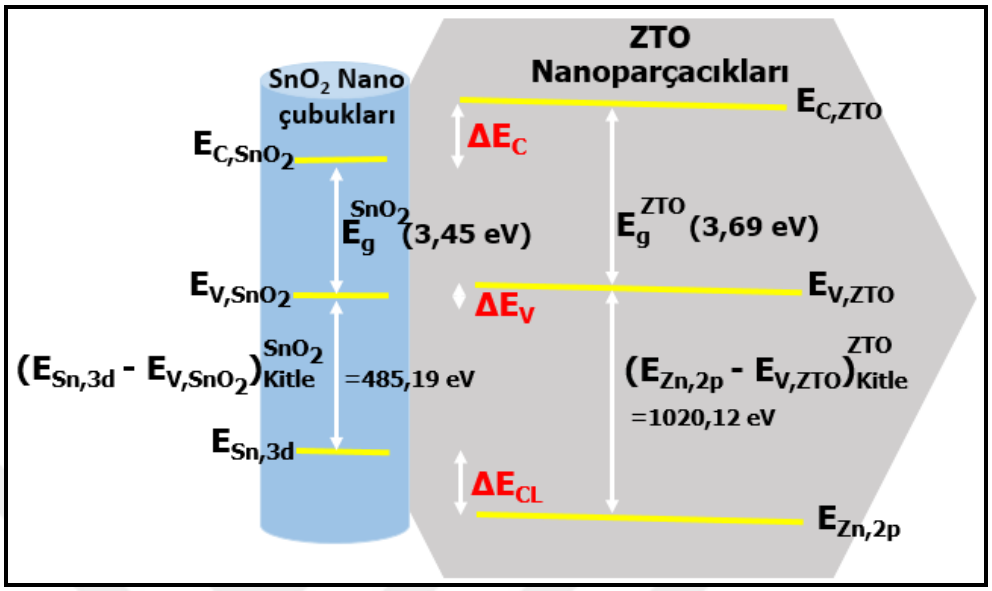
$$\Delta E_V = (E_{Zn,2p} - E_{V,ZTO})^{ZTO}_{Kitle} - (E_{Sn,3d} - E_{V,SnO_2})^{SnO_2}_{Kitle} - \Delta E_{C,L} \quad (4.15)$$

Burada $E_{Zn,2p}$ ve $E_{Sn,3d}$ sırasıyla Zn(2p) ve Sn(3d) piklerinin bağlanma enerjilerini ifade etmektedir. $E_{Zn,2p}$ ve $E_{Sn,3d}$, kitlesel ZTO ve nano çubuk yapılı SnO_2 için maksimum VB enerji değeridir ve sırayla 0,23 ve 0,26 olarak belirlenmiştir (Sato ve ark., 2009). Denklemde yer alan $\Delta E_{C,L}$ ifadesi ZTO ve SnO_2 yapılarının Zn(2p) (1020,35 eV) ve Sn(3d) (485,19 eV) çekirdek seviyeleri arasındaki enerji farkını ifade etmektedir ve bu değer 535,19 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuçta CB'de bulunan ΔE_C değeri Denklem 4.16'da verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\Delta E_C = \Delta E_V + E_g^{ZTO} - E_g^{SnO_2} \quad (4.16)$$

Burada $E_g{}^{ZTO}$ ve $E_g{}^{SnO_2}$ ifadeleri sırasıyla ZTO (3,69 eV) ve SnO_2 (3,45 eV)yapılarına ait bant boşluğu değerleridir. Bu hesaplamalardan ΔEV ve ΔEC sırasıyla 0,03 ve 0,27 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.48'de ZTO nanoparçacıkların ve SnO_2 nano çubukların bant yapısının şematik çizimi verilmiştir.



Şekil 4.48. UV ışığı altında ZTO nanoparçacıkların ve SnO_2 nano çubukların bant yapısının şematik gösterimi

5. SONUÇLAR

5.1. Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hidrotermal yöntemle DI-su ortamında ZTO sentezi için gerekli deneysel parametreler;

- Zn:Sn:OH=2:1:9
- Çözelti pH'ı=9,0
- Sentez süresi=24 saat
- Sentez sıcaklığı=180 ℃ olarak belirlenmiş ve sentez başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra çözücü ortamı DI-su:Etanol, DI-su:Metanol, DI-su:Propanol ve DI-su:Etilen Glikol (Hacimce 4:1) olarak değiştirilerek bu ortamlarda yine hidrotermal yöntemle ZTO nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Beş farklı ortamda sentezlenen ZTO nanoparçacıkların boyut ve morfolojisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altında PC aktivitesi incelenmiştir. Uygun katalizör miktarı 40 mg ve ölçüm alma aralığı 10 dakika

olarak belirlenip 180 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılma sonucunda RhB'nin % 99,4'ünün bozunduğu belirlenmiştir. Ardından görünür ışık deneylerinde uygun deneysel şartlar belirlenmiş ve 400 dakika ışığa maruz bırakılma sonucunda RhB'nin % 88,18 bozunum oranına ulaşılmıştır. Bunun sonucunda DI-su ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ve görünür ışık altında oldukça etkin PC aktivite sergilediği belirlenmiştir.

Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ve görünür ışık altında PC aktivitesi incelenmiştir. Her iki ışık altında gerçekleştirilen PC deneyler soncunda bozunum oranının çözücü polaritesine bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Fakat buna aykırı davranan tek numune propanol ortamında sentezlenen numunedir. Burada oluşan tersliğin TEM görüntülerinden de belirlendiği üzere oluşan SnO_2 fazının çok küçük ve fazla miktarda olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1'de farklı çözücü ortamında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların Şekil 4.33 ve Şekil 4.46'dan elde edilen UV ve görünür ışık altındaki RhB bozunum değerleri listelenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere farklı çözücü ortamlarında sentezlenen nanoparçacıkların RhB boyar maddeyi UV ışık altında oldukça etkin bir şekilde bozarken görünür ışık altında bozunum değerleri daha az çıkmaktadır. Bunun sebebi farklı ışık kaynakları altında boya bozunumunun farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir.

Farklı ortamlarda sentezlenen ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında UV ışık altında bozunduğundan daha az oranda RhB boyasını bozması; nanoparçacıkların her iki ışık altında boya bozunumunda farklı bozunum mekanizmaları takip etmesi ile açıklanabilir. UV ışık altında ZTO fotokatalist olarak davrandığı gibi aynı zamanda ışığa duyarlı madde olarak davranmaktadır. Görünür ışık altında ise boyar madde ışığa duyarlı madde ve bozunan ürün olarak davranmaktadır. Her iki ışık altında da boya bozunumu ZTO enerji bant yapısında elektron uyarılması ile e^--h^+ çiftinin oluşması ve madde ve bozunan ürün olarak davranmaktadır. Her iki ışık altında da boya bozunumu ZTO enerji bant yapısında elektron uyarılması ile e^--h^+ çiftinin oluşması ve sonuçta bu e^-'ların O_2'ye transfer sonucunda aktif oksijen radikalleri (O_2) oluşumu boya fotobozunumu için oldukça önemlidir. Ancak görünür ışık altında ZTO yüzeyine tutunan RhB'nin ışığa duyarlı madde olarak davrandığında görünür ışık enerjisi ($\lambda \geq 420$ nm) etkisi altında ZTO değil RhB aktif hale geçecektir. Aktif RhB molekülü ZTO yarı iletkeninin iletim bandına bir e^- transfer ederken kendisi de katyonik radikal ($RhB^{+\cdot}$) hale dönüşecektir. ZTO'ya transfer olan e^- ise O_2 ile reaksiyona girerek reaktif oksijen

radikalleri (O_2) üretecektir. Sonuç olarak $RhB^{+\cdot}$ Bu oksijen radikalleri tarafından indirgenecektir. Görünür ışık altında ZTO molekülü sadece elektron transfer aracı olarak rol alırken, oksijen ise uyarılan e^- ve $RhB^{+\cdot}$ radikali arasında etkili bir şekilde yük ayrılmasını sağlayarak e^- tutucu olarak davranacaktır. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların RhB boyasını UV ve görünür ışık altındaki bozunum davranışları karşılaştırıldığında UV ışık altında RhB absorbans pikinin daha düşük dalga boylarına kaydığını ve böylece RhB molekülünün deetilasyon reaksiyona uğradığı ancak görünür ışık altında deetilasyon reaksiyonunun gerçekleşmediği görülmektedir. Sonuç olarak görünür ışık altında bozunum oranı daha az olmaktadır.

Çizelge 4.1. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ve görünür ışık altındaki bozunum değerleri

	% Bozunma	
Numune	**UV-C (120 dk.)**	**Görünür Işık (400 dk.)**
DI-su:Etanol	86,47	57,99
DI-su:Propanol	87,18	73,09
DI-su:Metanol	92,35	80,01
DI-su:Etilen glikol	96,78	87,64
DI-su	97,90	88,18

5.2.Öneriler

Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen ZTO nano yapıların farklı boyar maddelerin bozunumu üzerine etkisi incelenebilir.

Morfolojinin tamamen kübik ya da tamamen küresel olduğu ZTO nano yapıları sentezlenebilir ve onların PC aktivitesi araştırılabilir.

Hidrotermal yöntemle sentez sonucunda elde edilen numunelere ek olarak kalsinasyon işlemi uygulanabilir ve bu işlemin yapı üzerindeki etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

Abanades-Velasco, A., Bernardos-Rodriguez, E., Lopez-Paniagua, I., Gonzalez-Fernandez, C. ve Munoz-Anton, J., 2010, Thermoelectric solar energy. Technology and development, *DYNA*, 85 (7), 563-574.

Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. ve Lhadi, E. K., 2005, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57 (1), 55-62.

Al-Hardan, N. H., Hamid, M. A. A., Shamsudin, R. ve Othman, N. K., 2017, Ultraviolet Sensors Based on Two-Dimensional Zinc Oxide Structures, *Optoelectronics: Advanced Device Structures*, 251.

Ali, M. B., Barka-Bouaifel, F., Elhouichet, H., Sieber, B., Addad, A., Boussekey, L., Férid, M. ve Boukherroub, R., 2015, Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn2SnO4 nanoparticles, *Journal of colloid and interface science*, 457, 360-369.

Anchieta, C. G., Sallet, D., Foletto, E. L., Da Silva, S. S., Chiavone-Filho, O. ve do Nascimento, C. A., 2014, Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant, *Ceramics International*, 40 (3), 4173-4178.

Annamalai, A., Carvalho, D., Wilson, K. ve Lee, M.-J., 2010, Properties of hydrothermally synthesized Zn2SnO4 nanoparticles using Na2CO3 as a novel mineralizer, *Materials Characterization*, 61 (9), 873-881.

Annamalai, A., Eo, Y. D., Im, C. ve Lee, M.-J., 2011, Surface properties and dye loading behavior of Zn2SnO4 nanoparticles hydrothermally synthesized using different mineralizers, *Materials Characterization*, 62 (10), 1007-1015.

Bai, W., Zhang, Z., Tian, W., He, X., Ma, Y., Zhao, Y. ve Chai, Z., 2010, Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: a physicochemical study of toxicity mechanism, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (5), 1645-1654.

Bai, X., Wang, L., Zong, R., Lv, Y., Sun, Y. ve Zhu, Y., 2013, Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization, *Langmuir*, 29 (9), 3097-3105.

Baruah, S. ve Dutta, J., 2009, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Science and technology of advanced materials*, 10 (1), 013001.

Baruah, S. ve Dutta, J., 2011, Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis, *Science and technology of advanced materials*, 12 (1), 013004.

Batzill, M. ve Diebold, U., 2005, The surface and materials science of tin oxide, *Progress in surface science*, 79 (2-4), 47-154.

Beketoff, M., 1859, Note sur l'action de l'hydrogène à différentes pressions sur quelques dissolutions metalliques, *Compte Rendu Académie Sci. Paris*, 48, 442-444.

Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M. ve 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.

Bora, T., 2009, Studies on zinc oxide nanorod dye-sensitized solar cell, *AIT, Arunachal Pradesh, India*.

Byrappa, K. ve Adschiri, T., 2007, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53 (2), 117-166.

Byrappa, K. ve Yoshimura, M., 2012, Handbook of hydrothermal technology, William Andrew, p.

Chakrabarti, S. ve Dutta, B. K., 2004, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of hazardous materials*, 112 (3), 269-278.

Chen, H., Wang, J., Yu, H., Yang, H., Xie, S. ve Li, J., 2005, Transmission electron microscopy study of pseudoperiodically twinned Zn2SnO4 nanowires, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (7), 2573-2577.

Chen, K.-C., Wu, J.-Y., Liou, D.-J. ve Hwang, S.-C. J., 2003, Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains, *Journal of Biotechnology*, 101 (1), 57-68.

Chen, X., Liu, F., Liu, B., Tian, L., Hu, W. ve Xia, Q., 2015, A novel route to graphite-like carbon supporting SnO2 with high electron transfer and photocatalytic activity, *Journal of hazardous materials*, 287, 126-132.

Chrissanthopoulos, A., Baskoutas, S., Bouropoulos, N., Dracopoulos, V., Tasis, D. ve Yannopoulos, S., 2007, Novel ZnO nanostructures grown on carbon nanotubes by thermal evaporation, *Thin Solid Films*, 515 (24), 8524-8528.

Chung, K.-T., 2016, Azo dyes and human health: a review, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34 (4), 233-261.

Cun, W., Xinming, W., Jincai, Z., Bixian, M., Guoying, S., Ping'an, P. ve Jiamo, F., 2002, Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn 2 SnO 4, *Journal of Materials Science*, 37 (14), 2989-2996.

Cusack, P., Monk, A., Pearce, J. ve Reynolds, S. J., 1989, An investigation of inorganic tin flame retardants which suppress smoke and carbon monoxide emission from burning brominated polyester resins, *Fire and materials*, 14 (1), 23-29.

Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. ve O'Connor, C. J., 2004, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chemical reviews*, 104 (9), 3893-3946.

Díaz Delgado, R., 2002, Tin oxide gas sensors: an electrochemical approach, Universitat de Barcelona, p.

Djurišić, A., Leung, Y., Tam, K., Ding, L., Ge, W., Chen, H. ve Gwo, S., 2006, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Applied Physics Letters*, 88 (10), 103107.

Eanes, M. E., 2001, Synthesis and characterization of alkali silver chalcogenides and alkali rare earth germanates by supercritical fluids.

Eral, L., 2006, Hydrothermal synthesis and characterization of transition metal (Mn and V) oxides containing phosphates, *İzmir Institute of Technology*.

Facchetti, A. ve Marks, T., 2010, Transparent electronics: from synthesis to applications, John Wiley & Sons, p.

Fang, J., Huang, A., Zhu, P., Xu, N., Xie, J., Chi, J., Feng, S., Xu, R. ve Wu, M., 2001, Hydrothermal preparation and characterization of Zn2SnO4 particles, *Materials Research Bulletin*, 36 (7-8), 1391-1397.

Foletto, E. L., Jahn, S. L. ve Moreira, R. d. F. P. M., 2010, Hydrothermal preparation of Zn 2 SnO 4 nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye, *Journal of applied electrochemistry*, 40 (1), 59.

Fu, G., Chen, H., Chen, Z., Zhang, J. ve Kohler, H., 2002, Humidity sensitive characteristics of Zn2SnO4–LiZnVO4 thick films prepared by the sol–gel method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81 (2-3), 308-312.

Fu, X., Wang, X., Long, J., Ding, Z., Yan, T., Zhang, G., Zhang, Z., Lin, H. ve Fu, X., 2009, Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn2SnO4, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (3), 517-524.

Fujishima, A. ve Honda, K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358), 37.

Görrn, P., Hölzer, P., Riedl, T., Kowalsky, W., Wang, J., Weimann, T., Hinze, P. ve Kipp, S., 2007, Stability of transparent zinc tin oxide transistors under bias stress, *Applied Physics Letters*, 90 (6), 063502.

Gu, F., Wang, S. F., Song, C. F., Lü, M. K., Qi, Y. X., Zhou, G. J., Xu, D. ve Yuan, D. R., 2003, Synthesis and luminescence properties of SnO2 nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 372 (3-4), 451-454.

Handore, K., Bhavsar, S., Horne, A., Chhattise, P., Mohite, K., Ambekar, J., Pande, N. ve Chabukswar, V., 2014, Novel green route of synthesis of ZnO nanoparticles by using natural biodegradable polymer and its application as a catalyst for oxidation of aldehydes, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51 (12), 941-947.

He, Z.-Q., Xiong, L.-Z., Xiao, Z.-B., Ma, M.-Y., Wu, X.-M. ve Huang, K.-L., 2005, Electrochemical properties of novel calcium stannate anode for lithium ion batteries, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 15 (6), 1420-1424.

Hirayama, J., Kondo, H., Miura, Y.-k., Abe, R. ve Kamiya, Y., 2012, Highly effective photocatalytic system comprising semiconductor photocatalyst and supported bimetallic non-photocatalyst for selective reduction of nitrate to nitrogen in water, *Catalysis Communications*, 20, 99-102.

Hosseinpour-Mashkani, S. M., Maddahfar, M. ve Sobhani-Nasab, A., 2016, Precipitation synthesis, characterization, morphological control, and photocatalyst application of ZnWO 4 nanoparticles, *Journal of Electronic Materials*, 45 (7), 3612-3620.

Ishchenko, O. M., Rogé, V., Lamblin, G. ve Lenoble, D., 2016, TiO2-and ZnO-Based Materials for Photocatalysis: Material Properties, Device Architecture and Emerging Concepts, In: Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications, Eds: IntechOpen, p.

Jackson, W., Hoffman, R. ve Herman, G., 2005, High-performance flexible zinc tin oxide field-effect transistors, *Applied Physics Letters*, 87 (19), 193503.

Ji, X., Huang, X., Liu, J., Jiang, J., Li, X., Ding, R., Hu, Y., Wu, F. ve Li, Q., 2010, Hydrothermal synthesis of novel Zn2SnO4 octahedron microstructures assembled with hexagon nanoplates, *Journal of Alloys and Compounds*, 503 (2), L21-L25.

Jie, J., Wang, G., Wang, G., Han, X., Fang, J., Yu, Q., Liao, Y., Xu, B., Wang, Q. ve Hou, J., 2004, Growth of ternary oxide nanowires by gold-catalyzed vapor-phase evaporation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (24), 8249-8253.

Joshi, S., Canjeevaram Balasubramanyam, R. K., Ippolito, S. J., Sabri, Y. M., Kandjani, A. E., Bhargava, S. K. ve Sunkara, M. V., 2018, Straddled Band Aligned CuO/BaTiO3 Heterostructures: Role of Energetics at Nanointerface in Improving Photocatalytic and CO2 Sensing Performance, *ACS Applied Nano Materials*, 1 (7), 3375-3388.

Kang, J.-g., Park, J.-S. ve Lee, H.-J., 2017, Pt-doped SnO2 thin film based micro gas sensors with high selectivity to toluene and HCHO, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 1011-1016.

Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H. ve Hosono, H., 1997, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO 2, *Nature*, 389 (6654), 939.

Kaya, I. C., Sevindik, M. A. ve Akyıldız, H., 2016, Characteristics of Fe-and Mg-doped CuCrO 2 nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (3), 2404-2411.

Khan, M. M., Ansari, S. A., Amal, M. I., Lee, J. ve Cho, M. H., 2013, Highly visible light active Ag@ TiO 2 nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm: a novel biogenic approach, *Nanoscale*, 5 (10), 4427-4435.

Kim, S. P., Choi, M. Y. ve Choi, H. C., 2016, Photocatalytic activity of SnO2 nanoparticles in methylene blue degradation, *Materials Research Bulletin*, 74, 85-89.

Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A., 2004, TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (1), 1-14.

Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A., 2014, TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B: Environmental 49*, 49, 1-14.

Kovacheva, D. ve Petrov, K., 1998, Preparation of crystalline ZnSnO3 from Li2SnO3 by low-temperature ion exchange, *Solid State Ionics*, 109 (3-4), 327-332.

Kuang, Q., Lao, C.-S., Li, Z., Liu, Y.-Z., Xie, Z.-X., Zheng, L.-S. ve Wang, Z. L., 2008, Enhancing the photon-and gas-sensing properties of a single SnO 2 nanowire based nanodevice by nanoparticle surface functionalization, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (30), 11539-11544.

Kuo, C. W., Shiu, J. Y., Cho, Y. H. ve Chen, P., 2003, Fabrication of large-area periodic nanopillar arrays for nanoimprint lithography using polymer colloid masks, *Advanced materials*, 15 (13), 1065-1068.

Kurz, A., Brakecha, K., Pütz, J. ve Aegerter, M. A., 2006, Strategies for novel transparent conducting sol–gel oxide coatings, *Thin Solid Films*, 502 (1-2), 212-218.

Lana-Villarreal, T., Boschloo, G. ve Hagfeldt, A., 2007, Nanostructured zinc stannate as semiconductor working electrodes for dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (14), 5549-5556.

Laudise, R. A., 1970, The growth of single crystals, Prentice Hall, p.

Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. ve Juan, J. C., 2016, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review, *Water research*, 88, 428-448.

Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A., 1993, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (2), 671-698.

Li, Y., Wu, X., Ho, W., Lv, K., Li, Q., Li, M. ve Lee, S. C., 2018, Graphene-induced formation of visible-light-responsive SnO2-Zn2SnO4 Z-scheme photocatalyst with surface vacancy for the enhanced photoreactivity towards NO and acetone oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 336, 200-210.

Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F. ve Jiazhong, S., 2006, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (12), 1773-1787.

Lobachev, A., 2013, Crystallization processes under hydrothermal conditions, Springer Science & Business Media, p.

Lou, X., Jia, X., Xu, J., Liu, S. ve Gao, Q., 2006, Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn2SnO4 nanocrystal, *Materials Science and Engineering: A*, 432 (1-2), 221-225.

Lu, G., Huebner, K. L., Ocola, L. E., Gajdardziska-Josifovska, M. ve Chen, J., 2006, Gas sensors based on tin oxide nanoparticles synthesized from a mini-arc plasma source, *Journal of Nanomaterials*, 2006.

Matsui, H., Saitou, Y., Karuppuchamy, S., Hassan, M. ve Yoshihara, M., 2012, Photo-electronic behavior of Cu2O-and/or CeO2-loaded TiO2/carbon cluster nanocomposite materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 538, 177-182.

Miller, T., Bakrania, S., Perez, C. ve Wooldridge, M., 2006, Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications, *Functional Nanomaterials*, 30, 453.

Minegishi, K., Koiwai, Y., Kikuchi, Y., Yano, K., Kasuga, M. ve Shimizu, A., 1997, Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 (11A), L1453.

Nacken, R., 1946, Artificial Quartz Crystals, etc., US Office of Technical Services Report, *PB-18-748 and 28-897*.

O'neil, M., Marohn, J. ve McLendon, G., 1990, Dynamics of electron-hole pair recombination in semiconductor clusters, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (10), 4356-4363.

Ollis, D. F., Pelizzetti, E. ve Serpone, N., 1991, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology*, 25 (9), 1522-1529.

Palmer, G., Poeppelmeier, K. R. ve Mason, T. O., 1997, Zn2− xSn1− xIn2xO4− δ: An indium-substituted spinel with transparent conducting properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 134 (1), 192-197.

Prakash, K., Senthil Kumar, P., Pandiaraj, S., Saravanakumar, K. ve Karuthapandian, S., 2016, Controllable synthesis of SnO2 photocatalyst with superior photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye solution, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11 (14), 1138-1155.

Qi, K., Cheng, B., Yu, J. ve Ho, W., 2017, Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 792-820.

Qu, Y. ve Duan, X., 2013, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2568-2580.

Rabenau, A., 1985, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24 (12), 1026-1040.

Rasoulifard, M., Dorraji, M. S. ve Taherkhani, S., 2016, Photocatalytic activity of zinc stannate: preparation and modeling, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 324-332.

Riman, R. E., Suchanek, W. L. ve Lencka, M. M., 2002, Hydrothermal crystallization of ceramics, *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 15-36.

Rong, A., Gao, X., Li, G., Yan, T., Zhu, H., Qu, J. ve Song, D., 2006, Hydrothermal synthesis of Zn2SnO4 as anode materials for Li-ion battery, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (30), 14754-14760.

Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M. ve Murugesan, V., 2003, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO2, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (1), 65-82.

Sarıbel, M., 2017, SnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Sato, Y., Kiyohara, J., Hasegawa, A., Hattori, T., Ishida, M., Hamada, N., Oka, N. ve Shigesato, Y., 2009, Study on inverse spinel zinc stannate, Zn2SnO4, as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 518 (4), 1304-1308.

Stock, N. L., Peller, J., Vinodgopal, K. ve Kamat, P. V., 2000, Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation, *Environmental Science & Technology*, 34 (9), 1747-1750.

Sung-Suh, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M. ve Bae, Y. C., 2004, Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO2 under visible and UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (1-2), 37-44.

Tan, B., Toman, E., Li, Y. ve Wu, Y., 2007, Zinc stannate (Zn2SnO4) dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (14), 4162-4163.

Thamima, M. ve Karuppuchamy, S., 2015, Biosynthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles from natural sources: A review, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 7 (1), 18-25.

Wager, J., 2008, Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations, *Thin Solid Films*, 516 (8), 1755-1764.

Wang, C. ve Xu, B.-Q., 2009, Coprecipitation synthesis and optical absorption property of Zn 2 Ti x Sn 1–x O 4 (0≤ x≤ 1) solid solutions, *Journal of Materials Science*, 44 (3), 919-925.

Wang, J., Xie, S., Gao, Y., Yan, X., Liu, D., Yuan, H., Zhou, Z., Song, L., Liu, L. ve Zhou, W., 2004, Growth and characterization of axially periodic Zn2SnO4 (ZTO) nanostructures, *Journal of Crystal Growth*, 267 (1-2), 177-183.

Wang, J., Li, H., Meng, S., Zhang, L., Fu, X. ve Chen, S., 2017, One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient SnOx/Zn2SnO4 composite photocatalyst for the degradation of methyl orange and gaseous benzene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 19-30.

Wang, S., Yang, Z., Lu, M., Zhou, Y., Zhou, G., Qiu, Z., Wang, S., Zhang, H. ve Zhang, A., 2007, Coprecipitation synthesis of hollow Zn2SnO4 spheres, *Materials Letters*, 61 (14-15), 3005-3008.

Wen, J., Lao, J., Wang, D., Kyaw, T., Foo, Y. ve Ren, Z., 2003, Self-assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods, and nanoribbons, *Chemical Physics Letters*, 372 (5-6), 717-722.

Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. ve Serpone, N., 1998, Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO2 dispersions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (30), 5845-5851.

Yan, H., He, R., Johnson, J., Law, M., Saykally, R. J. ve Yang, P., 2003, Dendritic nanowire ultraviolet laser array, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (16), 4728-4729.

Yang, H., Ma, S., Yang, G., Chen, Q., Zeng, Q., Ge, Q., Ma, L. ve Tie, Y., 2017, Synthesis of La2O3 doped Zn2SnO4 hollow fibers by electrospinning method and application in detecting of acetone, *Applied Surface Science*, 425, 585-593.

Yildirim, O. A., Arslan, H. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts, *Applied Surface Science*, 390, 111-121.

Yıldırım, Ö. A. ve Durucan, C., 2010, Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2), 944-949.

Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E. ve Durucan, C., 2013, Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (3), 766-773.

Yıldırım, Ö. A. ve Durucan, C., 2016, Room temperature synthesis of Cu incorporated ZnO nanoparticles with room temperature ferromagnetic activity: structural, optical and magnetic characterization, *Ceramics International*, 42 (2), 3229-3238.

Yin, J., Huang, S., Jian, Z., Wang, Z. ve Zhang, Y., 2015, Fabrication of heterojunction SnO2/BiVO4 composites having enhanced visible light photocatalystic activity, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34, 198-204.

Yoshimura, M. ve Suda, H., 1994, Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present, and future, *Hydroxyapatite and Related Compounds. Boca Raton (EE. UU.): CRC Press Inc*, 45-72.

Zamouche, M. ve Hamdaoui, O., 2012, Sorption of Rhodamine B by cedar cone: effect of pH and ionic strength, *Energy Procedia*, 18, 1228-1239.

Zeng, J., Xin, M., Li, K., Wang, H., Yan, H. ve Zhang, W., 2008, Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn2SnO4 nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (11), 4159-4167.

Zhang, R. Q., Lifshitz, Y. ve Lee, S. T., 2003, Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires, *Advanced materials*, 15 (7-8), 635-640.

Zhang, Y., Guo, M., Zhang, M., Yang, C., Ma, T. ve Wang, X., 2007, Hydrothermal synthesis and characterization of single-crystalline zinc hydroxystannate microcubes, *Journal of Crystal Growth*, 308 (1), 99-104.

Zhang, Y., Li, J., An, G. ve He, X., 2010, Highly porous SnO2 fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144 (1), 43-48.

Zhao, J.-W., Qin, L.-R. ve Zhang, L.-D., 2007, Single-crystalline Zn2SnO4 hexangular microprisms: Fabrication, characterization and optical properties, *Solid state communications*, 141 (12), 663-666.

Zhao, Q., Ju, D., Song, X., Deng, X., Ding, M., Xu, X. ve Zeng, H., 2016, Polyhedral Zn2SnO4: synthesis, enhanced gas sensing and photocatalytic performance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229, 627-634.

Zhu, H., Yang, D., Yu, G., Zhang, H., Jin, D. ve Yao, K., 2006, Hydrothermal synthesis of Zn2SnO4 nanorods in the diameter regime of sub-5 nm and their properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (15), 7631-7634.

Zhu, X., Geng, L., Zhang, F., Liu, Y. ve Cheng, L., 2009, Synthesis and performance of Zn2SnO4 as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method, *Journal of Power Sources*, 189 (1), 828-831.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif KELEŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Menemen/İZMİR- 05.09.1994
Telefon : 5551101503
Faks : -
e-mail : baylanelif35@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Menemen Lisesi Menemen/İZMİR	2012
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Selçuklu/KONYA	2016
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Selçuklu/KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2017	Tübitak Proje	Proje Asistanı

UZMANLIK ALANI

Nano malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, fotokatalitik uygulamalar

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Uluslararası Çalışmalar

1. Elif Keles, Mehmet Yildirim, Teoman Öztürk and Ozlem Altintas Yildirim, “Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO2) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications” *Materials Science in Semiconductor Processing* , kabul edilmiş yayın (2020).
2. Baylan, Elif, and Ozlem Altintas Yildirim. "Highly efficient photocatalytic activity of stable manganese-doped zinc oxide (Mn: ZnO) nanofibers via electrospinning method." *Materials Science in Semiconductor Processing* 103 (2019): 104621.
3. Baylan, Elif, Akyıldız, Hasan, and Ozlem Altintas Yildirim. “Stable $CuCrO_2$ nanoparticles – ZnO fibres p-n heterostructure system for effective photocatalytic activity.” *Processing and Application of Ceramics* 13 [2] (2019): 189–201.

Ulusal Çalışmalar

1. Elif Baylan, Ayşe Culu, Mehmet Yıldırım, Teoman Öztürk, Savaş Sönmezoğlu, and Ozlem Altintas Yildirim. "Hidrotermal yöntemle sentezlenen çinko stanat (Zn_2SnO_4) nanoparçacıkların fotokatalitik performansları. "*Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi'* v.7, n.3, pp. 643-651, 2019.

Uluslararası Bildiriler

1. Baylan, Elif, Altintas Yildirim Ozlem. 'Synthesıs Of Manganese Doped Zinc Oxide Nanofibers By Electrospinning Method and Investigation of the Photocatalytic Activities.' *19th International Metallurgy and Materials Congress* 25-27 October 2018, Istanbul, Turkey, Congress e-Book, pp. 510-513. (Sözlü Sunum).
2. Baylan Elif, Altintas Yildirim Ozlem, Akyıldız Hasan. '$CuCrO_2$-decorated ZnO Fibers for Highly Efficient Visible Light Photocatalysis.' *13th Nano Science and Nanotechnology Conference of Turkey*,22-25 December 2017 (Sözlü Sunum).
3. Elif Baylan, Ayse Culu, Mehmet Yildirim, Teoman Öztürk, Savaş Sönmezoglu and Ozlem Altintas Yildirim, "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of reduced graphene oxide:zinc stannate ($rGO:Zn_2SnO_4$) photo catalyst composite structures", International Conference on Functional Nanomaterials and Nanodevices, 11-13 September 2019, Prague, Czech Republic (NanoMAT2019), Congress e-Book, p.98 (Sözlü Sunum).