



Elektrokimyasal Anotlama Yöntemiyle ZnO Nanotellerin Üretilmesi ve Fotokatalitik Aktiviteleri

Production and Photocatalytic Activities of ZnO Nanowire by Electrochemical Anodization

Ahmet Aykaç^{1*}

¹ İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Bölümü, İzmir, TÜRKİYE
Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: ahmet.aykac@ikc.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 05.02.2018

DOI:10.21205/deufmd.2019216107

Kabul Tarihi / Accepted: 12.10.2018

Araştırma Makalesi/Research Article

Atıf şekli/ How to cite: AYKAÇ, A. (2019). Elektrokimyasal Anotlama Yöntemiyle ZnO Nanotellerin Üretilmesi ve Fotokatalitik Aktiviteleri. DEUFMD, 21(61), 67-71.

Öz

Bu çalışmada ZnO nanoteller Zn plakalar üzerine elektrokimyasal anotlama yöntemi ile iki farklı voltaj (5V-10V) kullanılarak büyütülmüştür. Büyütme işleminin ardından kristalin çinko oksit fazı oluşturmak amacıyla hava ortamında 300 °C 'de 1 saat süreyle ısıtılma tabii tutulmuştur. Elde edilen yapıların morfolojik ve yapısal özellikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD) ile tespit edilmiştir. Son olarak ZnO nanotellerin fotokatalitik performansı sulu metilen mavisi çözeltileri üzerinde test edilmiştir. Büyütülen yapılarda artan voltaj ile birlikte nano tel oluşumunda artış gözlenmiştir. Anotlama ve ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen yapının ZnO nanotel yapısında olduğu belirlenmiştir. Fotokatalitik testler sonucunda 10V anotlama voltajı ile büyütülen yapılarda parçalanma hızı $112 \times 10^{-3} \text{ sa}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Fotokatalitik, Elektrokimyasal Anotlama, Lambert-Beer

Abstract

In this study, ZnO nanowires were grown on Zn sheet plates by electrochemical anodization using two different voltages (5V-10V). Following the growth process, the material was heat treated at 300 °C for 1 hour in the air to form the crystalline zinc oxide phase. The morphological and structural properties of the obtained structures were determined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction diffractometry (XRD), respectively. Finally, the photocatalytic performance of ZnO nanowires was tested on aqueous methylene blue solutions. An increase in nanowire formation was observed with increased voltage in the grown structures. It was determined that the structure obtained by anodizing and heat treatment is in the ZnO nanowire structure. As a result of photocatalytic tests, The highest photocatalytic degradation rate was determined as $112 \times 10^{-3} \text{ sa}^{-1}$ in the growth structures with 10V anodization voltage.

Keywords: ZnO, Photocatalysis, Electrochemical Anodization, Lambert-Beer

1. Giriş

Çinko oksit (ZnO), titanyumdioksit (TiO₂), kalaydioksit (SnO₂), bakır oksit (CuO) gibi metal oksitleri, ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları ve göstermiş oldukları üstün fizikokimyasal, mekanik ve fotokatalitik özelliklerden dolayı son dönemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [1]. Yarı iletken metal oksitlerin kullanımındaki bu artış nanoteknoloji alanındaki gelişmelerle açıklanabilir. Malzemelerde makro boyuttan mikro ve nano boyuta geçildiğinde değişen yüzey alanı tepkime hızı, fotokatalitik etki, optik, manyetik, fizikokimyasal ve elektronik özellikler gibi birçok özelliğin değişmesine neden olur. Yarı iletken nanomalzemeler (nanoparçacık, nanotel, nanotüp, nanokatman, nanokompozit, vb.) hem sanayide hemde tıp, eczacılık, elektronik, enerji, biyomedikal, malzeme, fizik, kimya gibi birçok bilim dalında farklı çalışmalarda kullanılmaktadır [1-4].

ZnO n-tipi yarı iletken bir metal oksit olup, bant aralığı 3,2 eV dur. Bu nedenle sadece ≤ 385 nm ve altındaki dalga boylarını soğurur. Bununla birlikte fotokatalitik etki ve pratik uygulamalardaki kullanımlar göz önüne alındığında ZnO yapının sadece UV ışığı değil, daha geniş bir bölgedeki ışığı soğurması istenir. Çinko oksite bu özelliklerin kazandırılması için ZnO nanoyapıların üretilmesi ve modifiye edilmesi gerekir [2,5].

Literatürde ZnO nanoyapıların üretiminde en sık kullanılan yöntemler arasında Sol-Jel yöntemi, mikro emülsiyon, ultrasonik radyasyon yöntemi, mikrodalga ile üretim ve elektrokimyasal anotlama yöntemi ile ZnO nanoyapı eldesi bulunmaktadır [6]. Yüzeydeki pasif oksit tabakasından dolayı, Zn elektrokimyasal anotlamaya elverişli bir malzemedir. Elektrokimyasal anotlama metal yüzeyinde metal oksit nanoyapıların büyümesini sağlar. Metal oksit anotlandığında yüzey alanında çok büyük bir genişleme meydana gelir. Büyüyen yüzey alanı ise özellikle fotokatalitik reaksiyonların hızlarını önemli ölçüde artırır [1,4,5,6,7].

Bir ışık kaynağı ile uyarılan yarı iletkenin, oksitleyici yüzeyde fotoaktif organik ve toksik bileşenleri radikal, H₂O ve/ya CO₂ ye dönüştürerek yok etmesi basitçe fotokataliz olarak tanımlanabilir [8]. TiO₂, CdS, ZnS, SrTiO₃, ZnO vb. yarı iletken malzemeler, literatürde fotokatalitik aktivite gösteren malzemelerin

başında gelir [7,8]. Bu fotokatalizörlerin arasında ZnO, düşük maliyeti, yüksek redoks potansiyeli, toksik olmayışı ve çevre dostu oluşu gibi özellikleri ile oldukça ilgi çekmiştir [9- 11].

Literatür bilgileri ışığında bu çalışmada, elektrokimyasal anotlama esnasında diğer tüm koşullar sabit tutularak iki farklı voltajda Zn sac plakalar üzerine ZnO nanoteller büyütülüp, bu ZnO nanotellerin fotokatalitik aktiviteleri sulu metilen mavisi çözeltileri üzerinde test edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Ticari olarak temin edilen, 25X33 cm² boyutunda, 1,5 mm kalınlığındaki çinko plakalar 2,5x2,5 cm² boyutunda kesilerek mekanik olarak SiC zımpara ile parlatıldı. Her bir numune 20 dakika boyunca ultrasonik banyoda önce methanol (Aldrich, % 99,8) ve sonra saf su ile yıkanıp temizlendikten sonra kurutucu yardımıyla kurutulularak kullanıldı. Parlatma, yıkama, temizleme ve kurutma işlemlerinin ardından her bir numune saf su ve %40 HF (Aldrich, %40) ile hazırlanmış %1 lik HF çözeltisinin içinde sırasıyla 5V-20 dakika ve 10V-20 dakika süreleriyle elektrokimyasal anotlama yöntemiyle ZnO nanoyapılara dönüştürülmüştür. Çinko tabakalara elektrokimyasal anotlama sonrasında 300 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış böylece kristalin ZnO nanoyapıların oluşumu hedeflenmiştir.

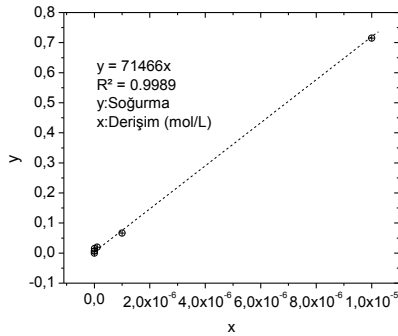
Üretilen ZnO nanoyapıların yüzey ve kesit morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss-Sigma 300VP) ile elde edilmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapıları X ışınları difraktometresi (XRD, Bruker, D2 Phaser) ile 40 kV ve 36 mA değerlerinde CuK α radyasyonu kullanılarak tespit edilmiştir.

ZnO nanoyapıların fotokatalitik parçalanma deneyleri başlangıç derişimi bilinen metilen mavisi sulu çözeltilerinin, sirküle hava soğutmalı bir fotokatalitik reaktörde Uv-vis ışık kaynağı (Osram, UltraVitalux E27) altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ışık kaynağının görünür bölge ortalama ışımaya şiddeti 18 W/m², UV-A 0,004 W/m², UV-B 0,004 W/m² ve UV-C 0,004 W/m² şeklindedir.

Metilen mavisi sulu çözeltileri 664 nm dalga boyunda belirgin bir optik soğurma piki vermektedir [12]. Bu pikin şiddetindeki fotokatalitik parçalanma sonucu zamana bağlı azalma spektrofotometre (UV-1240 Shimadzu UV/VIS) üzerinden tespit edilmiştir. Lambert

Beer yasası bir çözeltinin derişimi ile belirli bir dalga boyundaki soğurma değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ifade etmektedir [13]. Bu ilişki sayesinde, 664 nm için ölçülen metilen mavisi soğurma değerleri derişim değerlerine dönüştürülebilmektedir.

Bu dönüşüm için, çalışmada kullanılan metilen mavisi (MB) derişimi tespiti amacıyla Lambert-Beer korelasyon eğrisi çizildi ve konsantrasyon ile soğurma arasındaki ilişki şekil 1.'de gösterildiği şekilde elde edildi. Şekil 1.'deki lineer fonksiyonda $y = 71466x$ olarak ve $R^2 = 0.9989$ olarak elde edildi. Grafikte x: derişim (mol/L), y: soğurma ve R: karesel hata ölçütünü temsil etmektedir. Bu korelasyon yardımıyla MB nin konsantrasyonunun tespiti soğurma yardımıyla etkin ve güvenilir bir şekilde yapıldı. Aynı şekilde UV-vis kullanılarak ZnO nanotellerin fotokatalitik aktiviteleri güvenli bir şekilde gerçekleştirilmiştir [14].



Şekil 1. Derişim-Soğurma korelasyon eğrisi.

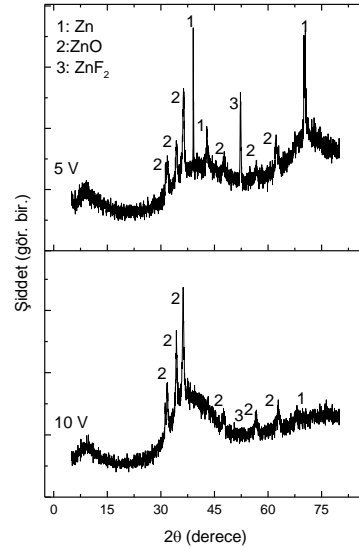
Böylece, zamana bağlı derişim değişimi eğrilerinden yararlanarak farklı iki voltajda büyütülen ZnO nanotellerin katalizör aktivitesi, tepkime hızları üzerinden tespit edilmiştir.

3. Bulgular

Elektrokimyasal anotlama ve ısı işlem ardından ilk olarak üretilen nanoyapıların özelliklerinin ve faz tayini yapılması amacı ile XRD desenleri elde edilmiştir. 5V ve 10V volt uygulanarak anotlama yapılan numuneler sırasıyla AA1, ve AA2 olarak kodlanmıştır. Şekil 1.'de filmlere ait desenler yer almaktadır.

XRD karakterizasyonundan elde edilen spektrumdaki pikler 1, 2, 3 kodlarıyla işaretlenmiş olup, bunlar sırasıyla Zn, ZnO ve ZnF₂ ye ait pikleri göstermektedir. Her iki

numuneye ait XRD desenleri incelendiğinde, ZnO nanoyapılarının başarılı bir şekilde üretildiği 1,2,3 kodlu XRD piklerden yararlanılarak net bir şekilde ifade edilebilir. Burada ZnO piklerinin yanı sıra metalik Zn piklerinin de elde edilmesi büyütülen oksit filmin ince olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. ZnO Nanotel numunelerine ait XRD desenleri.

Numunelere ait taramalı elektron görüntüleri Şekil 3.'de verilmiştir. En uzun ve düzenli yapıya sahip nanoteller AA2 kodlu numunede elde edilmiştir. Elde edilen nanotellerin boy uzunluğu ve kesit morfolojileri dikkate alındığında, her iki numunede de nanotel yapıların elde edildiği belirtilebilir.

Üretilen nanoyapıların fotokatalitik aktivitelerinin tespit edilebilmesi için, zaman bağlı derişim değişimleri UV-vis spektrofotometre kullanılarak tespit edilmiştir. Her iki yapı için de 30 mL hacimde, başlangıç derişimi $2,28 \cdot 10^{-6}$ M. olan metilen mavisi çözeltileri fotokatalitik reaktörde parçalanmış ve zamana bağlı derişim değişimi tespit edilmiştir.

Tüm numuneler için zamana bağlı derişim değişimleri Şekil 4.'de yer almaktadır. Elde edilen doğrusal değişimden de anlaşılacağı gibi gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar 1. derece

reaksiyon kinetiğine sahiptirler ve bu doğruların eğimleri parçalanma hızlarını vermektedir. Tablo 1.'de kinetik eğrilerinden elde edilen reaksiyon hızları listelenmiştir.

Elde edilen fotokatalitik sonuçlar, XRD ve SEM sonuçları ile büyük ölçüde örtüşmektedir. Kristalinitenin arttığı ve ZnO nanotellerin boyunun daha uzun olduğu AA2 kodlu ZnO nanoteller en iyi aktiviteyi sergilemiştir.

Referans olarak Zn sac plakanın fotokatalitik tepkime kinetiği de incelenmiş olup, elektrokimyasal anotlama yöntemi ile üretilen örneklerin her ikisinin de fotokatalitik tepkime kinetiğini arttırdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki en yüksek verimin AA2 kodlu örneğe ait olduğu saptanmış olup, fotokatalitik tepkime verimini yaklaşık olarak 5.3 kat artırdığı tespit edilmiştir.

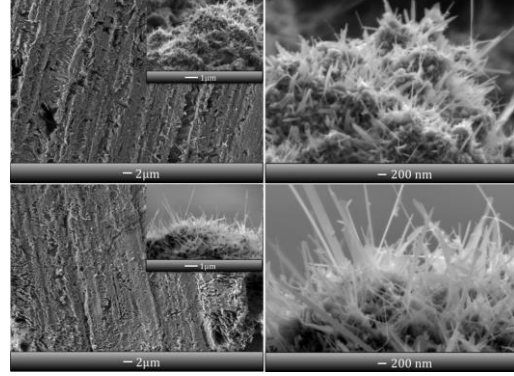
Tablo 1. Fotokatalitik tepkime kinetikleri

Numune	Hız Sabiti, k, ($\times 10^{-3} \text{sa}^{-1}$)	R ²
Referans	21	0,914
5V (AA1)	42	0,991
10 V (AA2)	112	0,989

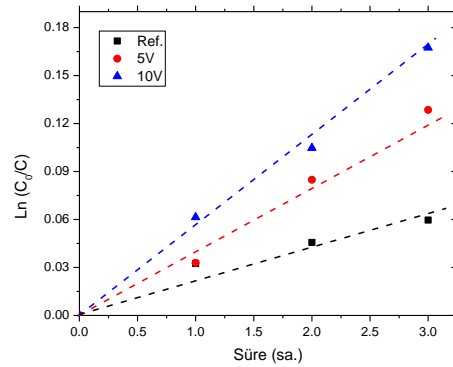
Bu çalışmada, iki farklı voltajda (5V ve 10V) ZnO nanoteller başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen ZnO nanoyapıların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu ve X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilip, fotokatalitik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Elektrokimyasal anotlama esnasında diğer tüm şartlar sabit tutulup sadece voltaj değiştirildiğinde oluşan nanotellerin, değişiklik gösterdiği saptandı. AA1 kodlu 5V kullanılarak elde edilen ZnO nanotellerin boy uzunluğunun ortalama 2-3 mikron olduğu, öte taraftan AA2 kodlu ve 10V kullanılarak elde edilen ZnO tellerinin boy uzunluğunun ortalama 4-5 mikron civarında olduğu tespit edilmiştir. Nanotel boy uzunluğu farklılaşmasının fotokatalitik kinetik üzerine etkisi olduğu tespit edildi. Daha uzun yapıdaki ZnO nanotellerin daha yüksek bir fotokatalitik etki göstermiştir. ZnO nanotellerin elektrokimyasal anotlama yöntemi ile eldesinde artan yüzey alanı ile fotokatalitik etkinin artışının doğru orantılı

olduğunu ve bununla literatürdeki sonuçlarla desteklendiğini değerlendirmek mümkündür [1-6].



Şekil 3. ZnO nanotellerin boyuna ve kesit morfolojileri. Üstteki görüntüler AA1(5V) kodlu örneğe ait SEM görüntüleri, alttaki görüntüler ise AA2 (10V) kodlu örneğe ait SEM görüntüleridir.



Şekil 4. ZnO nanotel numunelerinin fotokatalitik tepkime kinetikleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Son olarak elde edilen ZnO nanotellerin kolay, hızlı ve ucuz yöntemle eldesi dolayısıyla birçok fotokatalitik uygulamada umut vadeden bir malzeme olarak düşünülebilir. Farklı elektrokimyasal anotlama parametreleri kullanılarak çeşitli ZnO nano yapıların (nanotüp, nanoçubuk, nanoçiçek, vb) üretimi ve bunların fotokatalitik aktivitelerinin kıyaslanması bir başka araştırma konusu olarak önerilebilir. Bu başlık altında; çalışmada elde edilen bulgular ilgili literatürlerle karşılaştırılmalı, sonuçların benzerlik ve farklılıkları yorumlanarak, elde edilen sonuçların önemi belirtilmelidir.

Teşekkür

Bu çalışmanın deneysel ve karakterizasyon aşamalarındaki yardım ve desteklerinden dolayı Arş. Gör. Ahmet Yavaş ve Uzm. Saadet Güler'e teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Zhang Y., Ram M. K., Stefanakos E. K., Goswami D. Y., 2012. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires, *Journal of Nanomaterials*, Cilt. 2012, s. 1-22, DOI:10.1155/2012/624520.
- [2] Weintraub B., Zhou Z., Y. Li Y., Deng Y., 2010. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications, *Nanoscale*, Cilt. 2, s. 1573-1587, DOI: 10.1039/c0nr00047g.
- [3] Leitner J., Bartunek V., Sedmidubsky D., Jankosky O., 2018. Thermodynamic properties of nanostructured ZnO, *Applied Materials Today*, Cilt. 10, s. 1-11, DOI:10.1016/j.apmt.2017.11.006.
- [4] Navrotsky A., 2011. Nanoscale effects on thermodynamics and phase equilibria in oxide systems, *Chemphyschem*, Cilt. 12, s. 2207-2215, DOI: 10.1002/cphc.201100129.
- [5] Hsiu-Fen L., Shih-Chieh L., Sung-Wei H., 2005. The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Cilt. 174, s. 82-87, DOI:10.1016/j.jphotochem.2005.02.015.
- [6] Chandrappa K G, Venkatesha, T V, 2012. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles, *Nano-Micro Letters*, Cilt. 4, s. 14-24, DOI:10.3786/nml.v4i1.p14-24.
- [7] Gancheva M., Markova-Velichkova M., Atanasova G., Kovacheva D., Uzunov I., Cukeva R., 2016. Design and photocatalytic activity of nanosized zinc oxides, *Applied Surface Science*, Cilt. 368, s. 258-266, DOI:10.1016/j.apsusc.2016.01.211.
- [8] Alessandro D. M., Maria E. F., Vittorio P., Giuliana I., 2017. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt. 69, s. 44-51, DOI:10.1016/j.mssp.2017.03.029.
- [9] Yun Z., Zhiming P., Xinchun W., 2013. Advances in photocatalysis in China, *Chinese Journal of Catalysis*, Cilt. 34, s.1872-2067. DOI:10.1016/S1872-2067(12)60548-8.
- [10] Kezhen Q., Bei C., Jiaguo Y., Wingkei H., 2017. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 727, s. 792-820. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.08.142.
- [11] Cui J., 2012. Zinc oxide nanowires, *Materials Characterization*, Cilt. 64, s. 43-52, DOI:10.1016/j.matchar.2011.11.017
- [12] Demirci S., Yurddaskal M., Dikici T., Sarıoğlu C., 2018. Fabrication and characterization of novel iodine doped hollow and mesoporous hematite (Fe₂O₃) particles derived from sol-gel method and their photocatalytic performances, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 345, s. 27-37, DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.11.009.
- [13] Dikici T., Demirci S., Erol M., 2017. Enhanced photocatalytic activity of micro/nano textured TiO₂ surfaces prepared by sandblasting/acid-etching/anodizing process, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 694, s. 246-252, DOI:10.1016/j.jallcom.2016.09.330.
- [14] Erol M., Dikici T., Toparli M., Celik E., 2014. The effect of anodization parameters on the formation of nanoporous TiO₂ layers and their photocatalytic activities, *Journal of Alloy and Compounds*, Cilt. 604, s. 66-72, DOI:10.1016/j.jallcom.2014.03.105.