



HİDROTHERMAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN ÇİNKO STANAT (Zn_2SnO_4) NANOPARÇACIKLARIN FOTOKATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

¹Elif BAYLAN, ²Ayşe CULU, ³Mehmet YILDIRIM, ⁴Teoman ÖZTÜRK,
⁵Savaş SÖNMEZOĞLU, ⁶Ozlem ALTINTAS YILDIRIM

^{1,3,6} Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bölümü, Konya, TÜRKİYE

^{2,5} Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bölümü, Karaman, TÜRKİYE

^{2,5} Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Nanoteknoloji Ar-Ge Laboratuvarı, Karaman, TÜRKİYE
⁴ Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya, TÜRKİYE

¹baylanelif35@gmail.com, ²ayseculu95@gmail.com, ³myildirim@ktun.edu.tr,
⁴teomanozturk@selcuk.edu.tr, ⁵svssonmezoglu@kmu.edu.tr, ⁶oayildirim@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 19.02.2019; Kabul/Accepted in Revised Form: 12.03.2019)

ÖZ: Çinko stanat (Zn_2SnO_4 , ZTO) nanoparçacıklar hidrotermal yöntemle 180 °C ve 24 saatte başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ışını kırınımı, Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre spektrumu ve UV-Visible spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım methodu sonucunda elde edilen pik desenleri incelendiğinde sentezlenen yapının ters kübik spinel formda olduğu ve ortalama kristal boyutunun ~22 nm olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri, sentezlenen nanoparçacıkların küresel morfolojide olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda sentezlenen Zn_2SnO_4 nanoparçacıkların Rodamin B (RhB) boyar maddesinin bozunumuna karşı davranışı UV ve görünür ışık altında incelenmiştir. 180 dakikalık yüksek şiddetli UV ışığına maruz bırakılma sonucunda RhB boya çözeltisinin % 82'si bozunurken daha düşük enerjili görünür ışık altında 420 dakikalık ışığa sonucunda da % 86'sının bozulduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko stanat, Fotokatalitik aktive, Hidrotermal metot, Rodamin B.

Investigation of Photocatalytic Performance of Zinc Stanate (Zn_2SnO_4) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method

ABSTRACT: Zinc stanate (Zn_2SnO_4 , ZTO) nanoparticles were successfully synthesized by hydrothermal method in 180 °C and 24 hours. Structural, morphological and optical properties of synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectrophotometer and UV-Visible spectroscopy. When the XRD was used, the inverted cubic spinel structure was determined with ~ 22 nm the mean crystal size. According to the SEM images, the nanoparticles have spherical morphology. At the same time, the behavior of synthesized ZTO nanoparticles against degradation of Rhodamine B (RhB) dye was investigated under UV and visible light. As a result of exposure to 180 minutes of high intensity UV light, 82% of the RhB dye solution was degraded, while 86% degradation was observed as a result of 420 minutes of radiation under lower energy visible light.

Keywords: Zinc stanate, Photocatalytic activate, Hydrothermal method, Rhodamine B.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yarı iletken malzemeler özellikle optik ve elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İşlemciler, güneş panelleri, kapasitörler, varistörler, sensörler gibi pek çok alanda kullanılan yarı iletkenlerin önemi gittikçe artmaktadır. Fotokatalitik uygulamalarda da katalist olarak sıkça kullanılan yarı iletkenler kirletilen atık suların temizlenmesi adına oldukça önemlidir.

Literatürde CdSe, TiO₂, ZnO gibi iki bileşenli yarı iletkenlerin fotokatalitik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanıldığı görülmektedir [Yıldırım ve ark., 2013]. Günümüzde daha yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı fotokatalitik uygulamalarda iki bileşenli sistemlerden üç bileşenli sistemlere bir geçiş söz konusudur. Zn₂SnO₄ yapısı geniş bant aralığına sahip (3.6 eV), n tipi ve üç bileşenli (II–IV–VI oksitleri - A^mBⁿO₄) bir yarı iletkenidir. Yüksek elektrik iletkenliği ve kimyasal kararlılığıyla birlikte sergilediği üstün optik özelliklerinden dolayı son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir [Wang ve ark., 2017]. Gösterdiği üstün özelliklerden dolayı sensörlerde, lityum iyon bataryalarında, sinerjik alev geciktiricilerinde, boya hassaslaştırılmış güneş pillerinde, fotokatalitik uygulamalarda, kaplama malzemesi olarak antibakteriyel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [Lou ve ark., 2006]. Bu parçacıkların sentezlenmesinde de pek çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonları [Mihaiu ve ark., 2011], birlikte çöktürme [Wang ve ark., 2007], sol-jel [Fu ve ark., 2002], termal plazma [Lin ve ark., 2009] ve hidrotermal yöntem [Annamalai ve ark., 2010] gibi yöntemler Zn₂SnO₄ nanoparçacıkların sentezinde kullanılmaktadır. Tüm bu sentez yöntemleri arasında hidrotermal yöntem düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçta ZTO nanoparçacıkların yüksek bir verimlilikle sentezlenmesini sağladığından dolayı ekonomik bir yöntemdir [Liu ve ark., 2014]. Ayrıca, hidrotermal yöntem sıvı ortamındaki birleşenlerin kimyasal ve fiziksel dönüşümler ile istenilen fiziksel ve kimyasal özellikteki toz sentezine olanak sağlarken yine sentezlenecek tozların boyut ve morfolojilerinin kontrol edilmesine de imkan vermektedir.

Zn₂SnO₄ nanoparçacıkların son zamanlarda kullanılmaya başlandığı uygulamalardan biri de fotokatalitik uygulamalardır. Bu uygulamalarda temel amaç değişik ortamlarda (hava, su vb.) bulunan kirlilikleri bir ışın kaynağı kullanarak zararsız hale dönüştürebilmektir. Bu amaç doğrultusunda kullanılan yarı iletken malzeme sahip olduğu bant aralığından daha büyük dalga boyuna sahip olan bir UV veya görünür ışık tarafından uyarılır. Uyarılan elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi ile bir elektriksel iletkenlik oluşur. Böylece yarı iletken malzemede bir elektron-boşluk çifti oluşur. Oluşan bu elektron-boşluk çiftleri malzemenin yüzeyine ulaştığında fotobozunum gerçekleşmeye başlar. Bunun sonucunda da zararlı olan organik kimyasal atıklar zararsız bir yapıya (CO₂, H₂O) dönüşmektedir.

Bu çalışmada yüksek saflığa sahip olan Zn₂SnO₄ nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile 180°C'de 24 saatte sentezlenmiştir. Ardından bu parçacıkların fotokatalitik aktivitesi RhB boyar maddesine karşı UV ve görünür ışık altında incelenmiştir.

DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

Bu çalışma kapsamında yüksek saflıktaki Zn₂SnO₄ nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deney sırasında kullanılan kimyasalların listesi

Table 1. The list of the chemicals used in the experiments.

Kimyasalın Adı	Formülü	Safılık Değeri	Markası
Çinko asetat dihidrat	C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O	% 99.0	Aldrich
Kalay (IV) klorit pentahidrat	Cl ₄ Sn.5H ₂ O	% 98.0	Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	≥ % 97	Merck

Zn_2SnO_4 (ZTO) Nanoparçacıkların Sentezi (Synthesis of Zn_2SnO_4 (ZTO) Nanoparticles)

Yukarıda Çizelge 1’de verilen öncül kimyasallardan çinko, kalay ve sodyum hidroksit tuzlarının mol oranları Zn:Sn:OH 2:1:9 [Annamalai, Carvalho ve 2010] olacak şekilde gereken çinko asetat tuzu 40 mL deiyonize su içerisinde, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 2 saat boyunca karıştırılarak homojen bir solüsyon eldesi sağlanmıştır. Ardından ayrı bir beherde gereken miktarda kalay klorit pentahidrat tuzu yine 40 mL deiyonize su içerisinde oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak homojen ve şeffaf bir solüsyon elde edilmiştir. Daha sonra kalay solüsyonunun tamamı damla damla çinko solüsyonunun üzerine ilave edilmiştir. Bu ilavenin sonucunda beyaz renkte Zn-Sn sulu çözeltisi elde edilmiş olup bu çözeltinin pH’ı 2.36 olarak ölçülmüştür. Nihai solüsyonun pH değerinin ayarlanması amacıyla kullanılacak olan 2 M’lık sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan sodyum hidroksit sulu çözeltisi çinko- kalay çözeltisinin üzerine damla damla ve oldukça yavaş bir şekilde güçlü karıştırma altında damlatılarak ana solüsyonun pH değeri 8 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan solüsyon dolun kapasitesi % 75 olan teflona aktarılıp oradan da hidrotermal üniteye otoklav içerisine yerleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi sırasıyla 180 °C ve 24 saat [Wang ve ark., 2015] olacak şekilde ayarlandıktan sonra ünite çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. 24 saatin ardından kapatılan ünitenin oda sıcaklığına doğal koşullarda soğuması beklendikten sonra sistem açılıp teflon kabın tabanına çökelen parçacıklara sırasıyla santrifüj ile ayırma, distile su ile yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Ardından katı parçacıklar 100 °C’deki etüvde 6 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

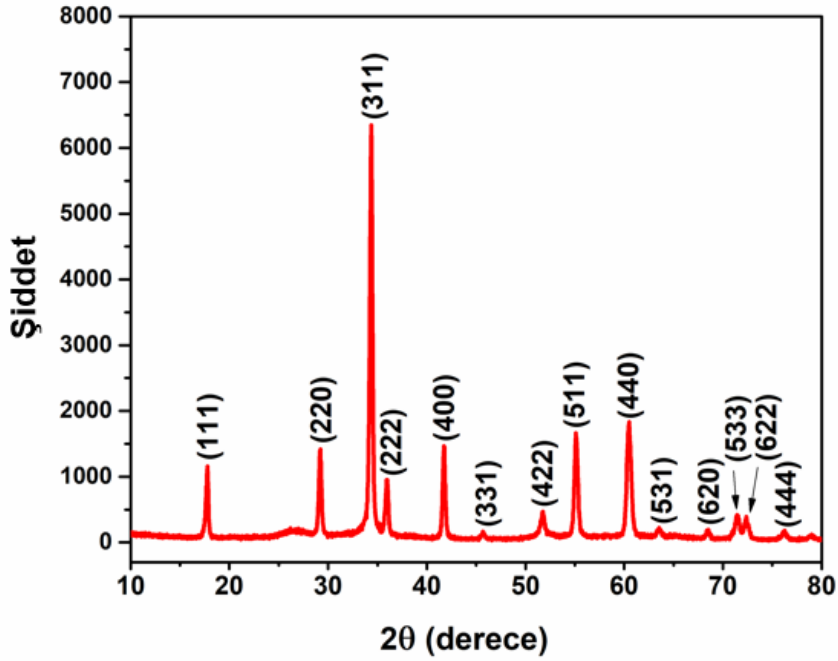
Karakterizasyon (Characterization)

Sentezlenen nanoparçacıkların faz yapısının analizi için X-ışınları kırınım (XRD) analizi uygulanmıştır (Cu $K\alpha$, çekim hızı (2 derece/dakika). Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile sentezlenen yapının boyut ve morfoloji analizleri gerçekleştirilmiştir. Yine sentezlenen Zn_2SnO_4 nanoparçacıkların kimyasal bağ tipleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) spektrumu ile araştırılmıştır. Ardından yarı iletken Zn_2SnO_4 nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesi, laboratuvar ortamında hazırlanan sulu RhB boyar maddesinin UV ve görünür ışık altındaki bozunum değerlerinin UV-Vis spektrometresi ile ölçümü sonucu belirlenmiştir. Bu ölçümler sırasında UV ışık kaynağı olarak 6 adet Osram 8 watt UVC lambası, görünür ışık kaynağı olarak da 1 adet Philips 23 watt lambası kullanılmıştır. Ayrıca görünür ışık deneylerinde ışığın içindeki UV bölgeyi süzebilmek için 1 adet Thorlabs FEL0400 filtresi kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

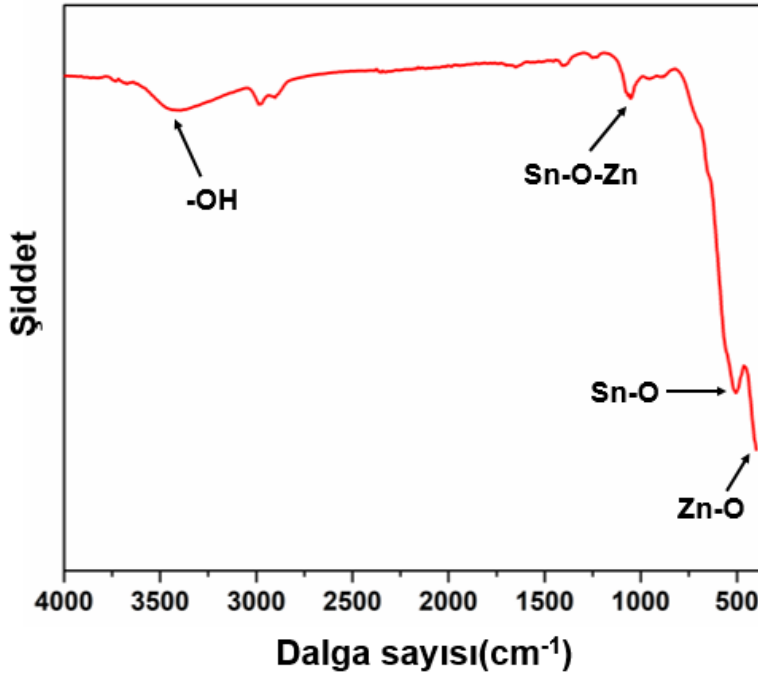
Şekil 1’de hidrotermal yöntem ile 180 °C ve 24 saatte sentezlenen Zn_2SnO_4 nanoparçacıklara ait X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Burada elde edilen kırınım pikleri incelendiğinde yapının faz analizi sonuçlarının Zn_2SnO_4 ’ün (JCPDS kart no: 24-1470) verileri ile oldukça örtüştüğü görülmektedir [Ben Ali ve ark., 2015]. XRD analizinde ZnO fazına ait bir pik belirlenmemiştir [Raoufi, 2013]. Ters kübik spinel yapıya sahip olan Zn_2SnO_4 nanoparçacıkların kafes parametreleri $a=b=c=0.8656$ nm olarak hesaplanmıştır [Zhu ve ark., 2009]. Debye Scherrer yöntemi kullanılarak Zn_2SnO_4 nanoparçacıkların kristal boyutu 22,45 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analiz sonucuna göre 180 °C ve 24 saatte hidrotermal reaksiyon tamamlanmış olup uygun orandaki kimyasallar (Zn:Sn:OH=2:1:9) ile tepkimenin gerçekleştiği görülmektedir [Fang ve ark., 2001].

Şekil 2’de sentezlenen ZTO nanoparçacıklara ait FTIR spektrumu görülmektedir. Burada sentezlenen Zn_2SnO_4 yapısına ait olan karakteristik 390 cm^{-1} ’de Zn-O, 505 cm^{-1} ’de Sn-O ve 1052 cm^{-1} ’de ise Sn-O-Zn bağlarına ait pikler mevcuttur [Das ve ark., 2017]. 3500 cm^{-1} ’de görülen geniş ve düşük şiddetli pik ise numune üretiminden sonra oluşan nemlenmeden kaynaklı -OH bağını göstermektedir.



Şekil 1. ZTO nanoparçacıklara ait XRD kırınım deseni.

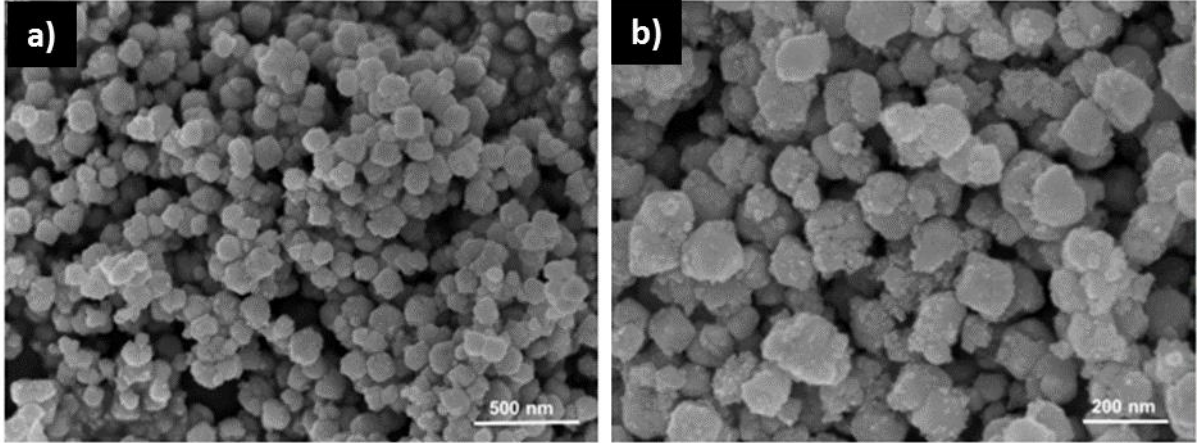
Figure 1. XRD pattern of ZTO nanoparticles.



Şekil 2. ZTO nanoparçacıklara ait FTIR spektrumu.

Figure 2. FTIR spectra of ZTO nanoparticles.

Şekil 3'te sentezlenen ZTO nanoparçacıkların düşük ve büyük büyütme SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntüler incelendiğinde, taneciklerin çoğunlukla küresele yakın bir morfolojide olduğu tespit edilmiştir. Parçacıkların ortalama tane boyutu 100 parçacık ile Image J programı kullanılarak hesaplanmış ve $30,1 \pm 2,6$ nm olarak bulunmuştur. Bu değerin XRD analizi ile belirlenen kristal boyutuna yakın olduğu görülmektedir. Nanoparçacıkların yüzeylerinde yer yer pürüzlülük olduğu ve aynı zamanda parçacıkların bir miktar aglomerasyona uğradığı da görülmektedir.

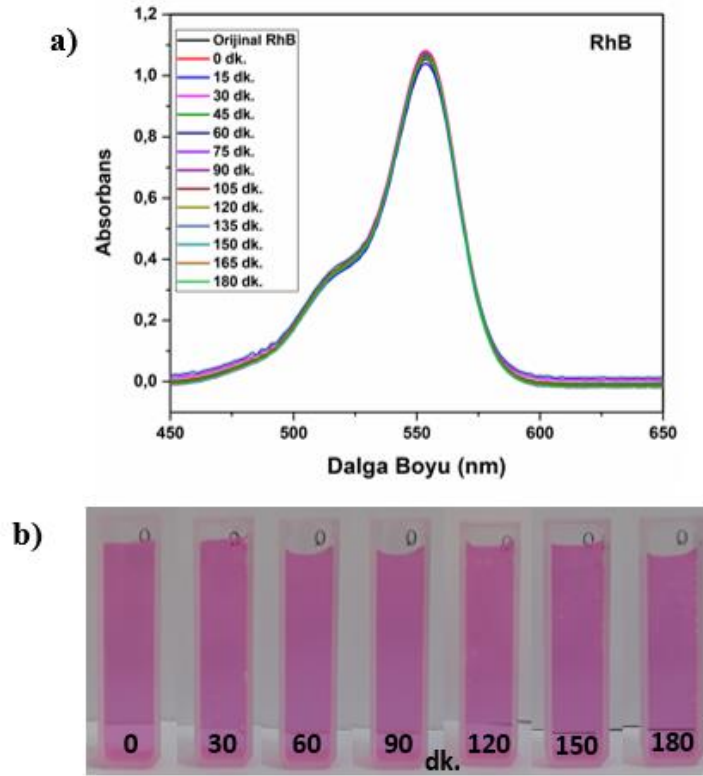


Şekil 3. ZTO nanoparçacıkların a) düşük (100 kx) ve b) büyük (200 kx) büyütme SEM görüntüleri.

Figure 3. (a) The low (100 kx) and (b) high magnification (200 kx) SEM image of ZTO nanoparticles.

Sentezlenen ZTO nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi için UV ışığı altında RhB boyar maddesinin bozunum reaksiyonu zamana bağlı olarak incelenmiştir. İlk olarak 400 ml 5 ppm'lik sulu RhB boya çözeltisi stok olarak hazırlanmıştır. Ve fotokatalitik deneyler RhB çözeltisine ZTO nanoparçacıkların eklenerek ışığa maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltisinden her seferinde 3 mL'lik numune alınarak Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile soğurma spektrumları ölçülmüştür.

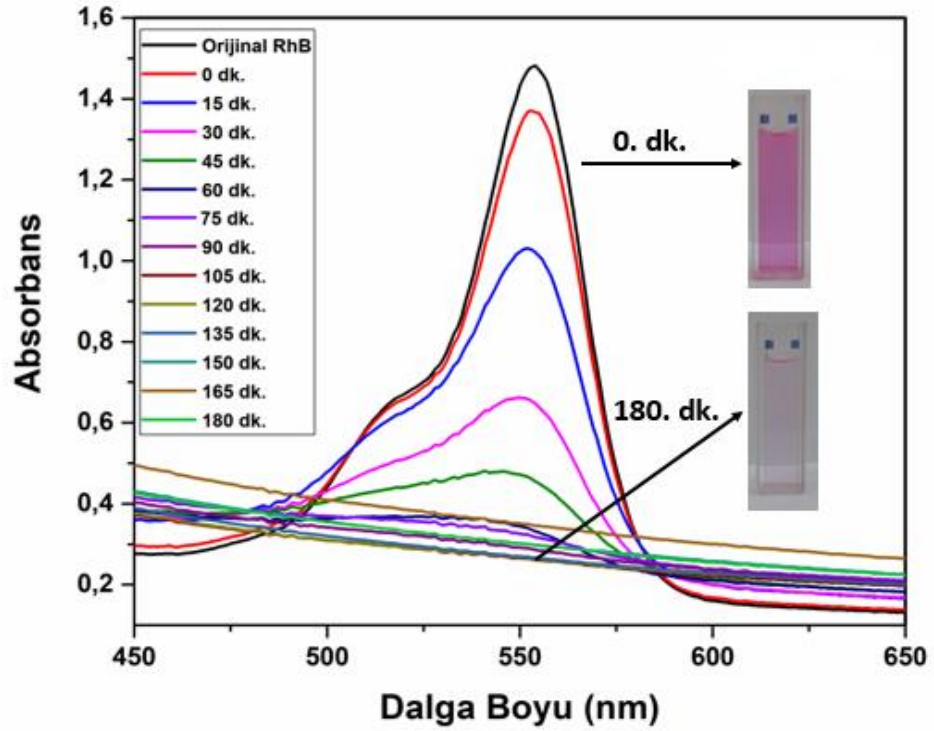
ZTO nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesi için ilk olarak RhB boyar maddesinin katalizör yokluğunda UV ışığa karşı kararlılığı incelenmiştir. 5 ppm'lik RhB boyar maddesinin 3 saatlik UV ışık altında zamana bağlı bozunum grafiği Şekil 4 (a)'da verilmiştir. Burada RhB sulu çözeltisi 554 nm'de güçlü ve karakteristik bir soğurma piki sergilemiştir [Sung-Suh ve ark., 2004]. Şekil 4 (a)'dan görüldüğü gibi katalizör yokluğunda UVC ışınlanması altında RhB oldukça kararlı davranmaktadır [Ali ve ark., 2015]. Şekil 4 (b)'de ise 30'ar dakikalık aralıklarla alınan boya çözeltileri görülmektedir. Işığa maruz kalma süresi artmasına rağmen boya çözeltisinin renginde bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre kataliz ilavesinde gözlemlenecek fotokatalitik aktivitenin katalizden kaynaklanacağı sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 4. (a) RhB boyar maddesinin (5 ppm) katalist yokluğunda UVC ışığı altında fotokatalitik bozunum spektrumu, **(b)** Boya çözeltisinin UVC ışık altında farklı zamanlarda elde edilen görüntüleri.

Figure 4. (a) Real-time UV-Vis absorption spectra of the photodegradation of RhB solutions and (b) Appearance of dye solutions under the UVC light.

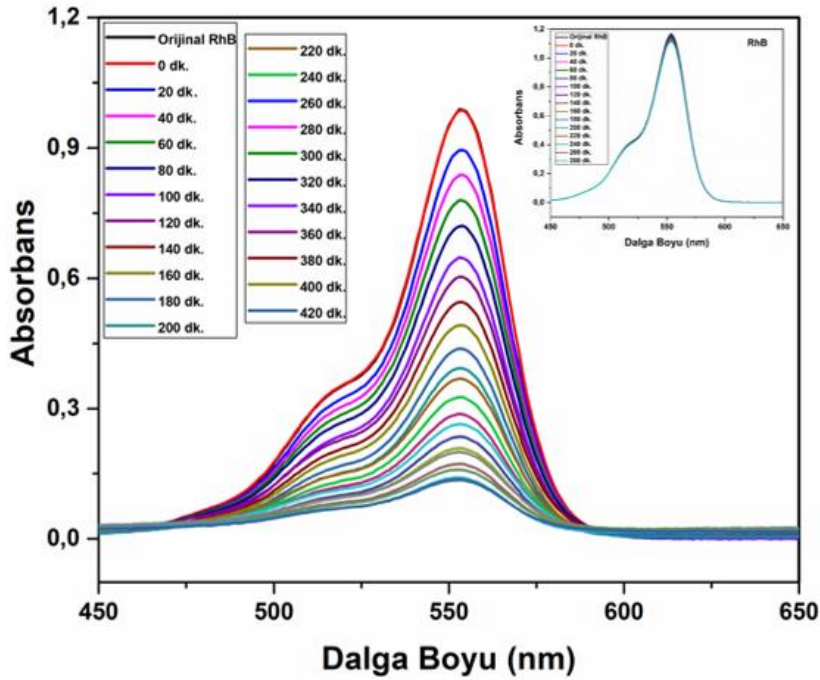
RhB boyar maddesinin UV ışığı altında kararlılığı ölçüldükten sonra ZTO nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi için boya çözeltisinin içerisine ZTO katalisti ilave edilmiştir. İlk olarak tutunma-salınma dengesinin sağlanması için katalist eklenmiş sulu boya çözeltisi karanlık ortamda manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda çözeltiden 3 ml'lik numune alınıp santrifüj ile çöktürme işleminden sonra numunenin ölçümü alınmıştır (bu işlem her defasında tekrarlanmıştır). Işık tarafından bir uyarılma olmadığı için herhangi bir bozunum gözlemlenmemiştir. Ardından ışık açılıp her 15 dakikada bir ölçüm alınarak toplam 180 dakika boyunca ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altındaki foto bozunumu incelenmiştir. Şekil 5'te RhB'nin soğurma pik şiddetinin UV ışığa maruz kalma süresi ile azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda boya çözeltisinin 180 dakika sonra renginde meydana gelen değişim de fotoğraflanmış ve Şekil 5 içerisinde verilmiştir. Bu sonuca göre RhB'nin 554 nm'de sergilediği keskin pikinin absorbans değerindeki değişim ilave edilen katalizör maddeden kaynaklanmaktadır [Zhao ve ark., 2016].



Şekil 5. ZTO nanoparçacıkların UVC ışığı altında RhB boyar maddesini fotokatalitik bozunum spektrumu. Boya çözeltisinin UVC ışık altında 0. ve 180. dakikada elde edilen görüntüleri şekil içinde verilmiştir.

Figure 5. Real-time UV-Vis absorption spectra of the photodegradation of RhB solutions containing ZTO nanoparticles. Appearance of dye solutions are also given as insets in the Figure.

ZTO nanoparçacıkların UV ışığı altındaki fotokatalitik aktivitesinin incelenmesinin ardından görünür ışık altındaki davranışının incelenmesi amacıyla yine 5 ppm'lik RhB sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan boya çözeltisinin 20 dakikalık aralıklarla toplam 280 dakika görünür ışığa maruz bırakılarak soğurma spektrumu incelenmiştir. Katalizör yokluğunda görünür ışık altında 280 dakikalık ışık maruziyetinde boya çözeltisinin sadece ~% 2'sinin indirgendiği ve RhB'nin görünür ışık altında oldukça kararlı davrandığı belirlenmiştir [Rakibuddin, 2017]. Ardından boya çözeltisine belirli bir miktarda ZTO katalizörü ilave edilerek çözelti toplam 420 dakika görünür ışığa maruz bırakılmıştır. 20 dakikada bir ölçüm alınarak gerçekleştirilen deney sonucunda katalizör varlığında RhB boya çözeltisinin bozunum spektrum grafiği Şekil 6'da verilmektedir. 420 dakika sonunda katalizör varlığında bozunum oranı ~% 86 olarak belirlenmiştir. ZTO nanoparçacıkların görünür ışık altında sergilediği fotokatalitik aktivite UV ışık altında sergilediğinden daha düşüktür. Bu sonuç daha düşük dalga boyuna sahip görünür ışık altında ZTO'nun valans bandından iletkenlik bandına uyarılacak elektron sayısının az olması ve buna bağlı olarak oluşacak elektron-boşluk çifti sayısının az olması ile açıklanabilir. Sonuç olarak hidrotermal yöntemle 180°C, 24 saatte sentezlenen ZTO nanoparçacıkların UV ve görünür ışık altında da iyi fotokatalitik aktivite sergilediğini görülmüştür.



Şekil 6. Görünür ışık altında ZTO nanoparçacıklar içeren RhB çözeltisinin absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. ZTO nanoparçacıkların ilave edilmedi durumdaki değişim şekil içinde verilmiştir.

Figure 6. Photodegradation of MB solutions containing ZTO nanoparticles under Visible light illumination. RhB degradation without catalyst addition is also given as inset in the figure.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Hydrotermal yöntem kullanılarak Zn_2SnO_4 nanoparçacıklar başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. XRD sonucuna göre oluşan pikler yapının JCPDS kart verileri ile oldukça örtüşerek hedef malzemenin sentezlendiğini ve başka bir faza ait herhangi bir pik oluşumunun olmadığı gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden sentezlenen nanoparçacıkların ortalama $30,1 \pm 2,6$ nm tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Başarılı bir şekilde yüksek saflıkta sentezlenen partiküllerin RhB boyar maddesinin bozunumunda fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi amacıyla UV ve görünür ışık altında çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. 180 dakikalık yüksek şiddetli UV ışığına maruz bırakılma sonucunda RhB boya çözeltisinin % 82'sinin indirgendiği, daha düşük enerjili görünür ışık altında 420 dakikalık ışığa sonucunda da % 86'sının indirgendiği belirlenmiştir. Böylece geniş bant aralığına sahip olan ZTO nanoparçacıkların hem UV hem de görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite sergilediği gerçekleştirilen deneyler ile belirlenmiştir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 216M011 numaralı COST projesi (aksiyon numarası: CA15114) kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar TÜBİTAK'a finansal desteklerinden dolayı teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Ali, M. B., Barka-Bouaifel, F., Elhouichet, H., Sieber, B., Addad, A., Boussekey, L., Férid, M. and Boukherroub, R. 2015. "Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, 457 360-369.

- Annamalai, A., Carvalho, D., Wilson, K. and Lee, M.-J. 2010. "Properties of hydrothermally synthesized Zn_2SnO_4 nanoparticles using Na_2CO_3 as a novel mineralizer", *Materials Characterization*, 61 (9), 873-881.
- Ben Ali, M., Barka-Bouaifel, F., Elhouichet, H., Sieber, B., Addad, A., Boussekey, L., Férid, M. and Boukherroub, R. 2015. "Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 457 360-369.
- Das, P. P., Roy, A., Tathavadekar, M. and Devi, P. S. 2017. "Photovoltaic and photocatalytic performance of electrospun Zn_2SnO_4 hollow fibers", *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 692-703.
- Fang, J., Huang, A., Zhu, P., Xu, N., Xie, J., Chi, J., Feng, S., Xu, R. and Wu, M. 2001. "Hydrothermal preparation and characterization of Zn_2SnO_4 particles", *Materials Research Bulletin*, 36 (7-8), 1391-1397.
- Fu, G., Chen, H., Chen, Z., Zhang, J. and Kohler, H. 2002. "Humidity sensitive characteristics of Zn_2SnO_4 - $LiZnVO_4$ thick films prepared by the sol-gel method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81 (2-3), 308-312.
- Lin, H.-F., Liao, S.-C., Hung, S.-W. and Hu, C.-T. 2009. "Thermal plasma synthesis and optical properties of Zn_2SnO_4 nanopowders", *Materials Chemistry and Physics*, 117 (1), 9-13.
- Liu, N., Chen, X., Zhang, J. and Schwank, J. W. 2014. "A review on TiO_2 -based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications", *Catalysis Today*, 225 34-51.
- Lou, X., Jia, X., Xu, J., Liu, S. and Gao, Q. 2006. "Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 nanocrystal", *Materials Science and Engineering: A*, 432 (1-2), 221-225.
- Mihaiu, S., Atkinson, I., Mocioiu, O., Toader, A., Tenea, E. and Zaharescu, M. 2011. "Phase formation mechanism in the ZnO - SnO_2 binary system", *Rev Roum Chim*, 56 (6), 465-472.
- Rakibuddin, M. D. (2017). Fabrication of graphene aerosol hybridized coordination polymer derived CdO/SnO_2 heteronanostructure with improved visible light photocatalytic performance.
- Raoufi, D. 2013. "Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method", *Renewable Energy*, 50 932-937.
- Sung-Suh, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M. and Bae, Y. C. 2004. "Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (1-2), 37-44.
- Wang, B.-Y., Wang, H.-Y., Ma, Y.-L., Zhao, X.-H., Qi, W. and Jiang, Q.-C. 2015. "Facile synthesis of fine Zn_2SnO_4 nanoparticles/graphene composites with superior lithium storage performance", *Journal of Power Sources*, 281 341-349.
- Wang, J., Li, H., Meng, S., Zhang, L., Fu, X. and Chen, S. 2017. "One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient SnO_x/Zn_2SnO_4 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. and Zhang, A. 2007. "Cocprecipitation synthesis of hollow Zn_2SnO_4 spheres", *Materials Letters*, 61 (14-15), 3005-3008.
- Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E. and 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.
- Zhao, Q., Deng, X., Ding, M., Huang, J., Ju, D. and Xu, X. 2016. "Synthesis of hollow cubic Zn_2SnO_4 sub-microstructures with enhanced photocatalytic performance", *Journal of Alloys and Compounds*, 671 328-333.
- Zhu, X., Geng, L., Zhang, F., Liu, Y. and Cheng, L. 2009. "Synthesis and performance of Zn_2SnO_4 as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method", *Journal of Power Sources*, 189 (1), 828-831.