

L-Sistein Derişimine Bağlı β -Zn(OH)₂ Oluşumu ve Kalsinasyon Ürünleri Olarak Farklı Morfolojideki ZnO Yapıları

Ayben TOP*

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
35430, İzmir (ORCID: 0000-0003-0554-2506)

(Alınış / Received: 04.05.2017, Kabul / Accepted: 24.12.2017,
Online Yayınlanma / Published Online: 20.01.2018)

Anahtar Kelimeler
 β -Zn(OH)₂,
ZnO,
L-Sistein,
XRD,
Optik Özellikler

Özet: L-sistein katkı maddesi kullanılarak çinko nitrat ve sodyum hidroksitin çöktürme işlemiyle elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. XRD analizi, L-sistein:çinko mol oranının 0.165:1 olduğu sentez koşullarında β -Zn(OH)₂ kristal yapısının oluştuğunu göstermiştir. Örneğin SEM görüntülerinde plaka şeklinde morfoloji gözlenmiştir. L-sistein:çinko oranı on kat artırıldığında ise belirgin bir kristal yapı oluşmamıştır. Düşük ve yüksek sistein: çinko oranında sentezlenen örneklerin L-sistein içerikleri sırasıyla % 6.0 ve % 38.4 olarak hesaplanmıştır. Her iki örneğin 700°C'de 2 saat kalsinasyonu ZnO oluşumuyla sonuçlanmıştır. ZnO örneklerinin UV-Vis spektrumlarında 329 nm ve 381 nm'de olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Bu örneklerdeki kristal kusurları PL spektroskopisi ile belirlenmiştir.

L-Cysteine Concentration Dependent β -Zn(OH)₂ Formation and ZnO Structures with Different Morphology as Calcination Products

Keywords
 β -Zn(OH)₂,
ZnO,
L-Cysteine,
XRD,
Optical Properties

Abstract: Structural characterization of the precipitation products of zinc nitrate and sodium hydroxide obtained using L-cysteine additive was carried out. XRD analysis showed that β -Zn(OH)₂ crystal structure formed in the synthesis condition where L-cysteine:zinc molar ratio was 0.165:1. Plate-like morphology, was observed in the SEM micrograph of this sample. No crystal structure was apparent upon increasing L-cysteine:zinc ratio ten fold. L-cysteine contents of the samples synthesized at low and high L-cysteine:zinc ratios were calculated as 6.0 % and 38.4 %, respectively. Calcination of both samples at 700°C for 2 hours yielded formation of ZnO. In the UV-Vis spectra of the ZnO samples two peaks were observed at 329 nm and 381 nm. Crystal defects of these samples were determined via PL spectroscopy.

*Sorumlu yazar: aybentop@iyte.edu.tr

1. Giriş

Çinko hidroksit, yüksek protein bağlama kapasitesinden dolayı uzun yıllardan beri protein içermeyen serum hazırlama ve protein saflaştırma işlemlerinde inorganik adsorbent olarak kullanılmaktadır [1-3]. Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin yapıya eklenmesiyle hazırlanan hibrit katmanlı çinko hidroksitlerin geliştirilmesiyle anyon değiştirme, kontrollü salım gibi yeni uygulama alanları kazanmıştır [4-8]. Katmanlı hidroksitler artı yüklü brunit ($Mg(OH)_2$) benzeri katmanlar ve katmanlar arasında yük dengeleyici anyonlardan oluşan yapılarıdır. Formülleri $M^{2+} (OH)_{2-x} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ olup M iki değerli metal katyonu (Co, Cu, Ni, Mn, Zn), A ise Cl^- , NO_3^- ve $CH_3CO_2^-$, SO_4^{2-} gibi anyonları göstermektedir [9-13]. Katmanlı hidroksitlerin hazırlanmasında en çok alkali ortamda çöktürme metodu kullanılmaktadır. Çöktürme sırasında istenilen anyonik molekülün reaksiyon ortamına ilave edilmesi veya daha önce hazırlanmış katmanlı hidroksit ile anyon değiştirme yöntemiyle interkalasyon sağlanabilmektedir [9,13]. Çinko hidroksitin β -Zn(OH)₂ formu diğer katmanlı hidroksitler gibi lamella morfolojisine sahip olmasına rağmen, nadiren elde edildiği için yeterince incelenmemiştir. Daha önceki çalışmamızda lizozim katkı maddesi kullanarak belirli çöktürme koşullarında β -Zn(OH)₂ elde edilmiştir [14]. Katmanlı hidroksitlerin yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu farklı morfolojilerde gözenekli metal oksitler elde edilebilmektedir [10-11]. Çinko oksit oda sıcaklığında geniş bant aralığı (3.3 eV) ve yüksek eksiton bağlanma

enerjisi (60 meV) olan optoelektronik, fotokatalitik ve sensor uygulamalarında tercih edilen bir yarı iletkenidir [15-17]. Sentez veya kalsinasyon şartlarını değiştirerek ya da katkı malzemeleri kullanarak nanoparçacık, nanoçubuk, nanotüp, nanotel gibi morfolojilerde farklı optik ve yüzey özelliklerine sahip çinko oksit yapıları elde edilmektedir [16-20]. Bu çalışmanın ilk aşamasında çinkoya bağlanma özelliği olan L-sistein amino asidi kullanılarak β -Zn(OH)₂ elde edilebilecek şartlar incelenmiştir. İkinci aşamasında ise ilk aşamada elde edilen ara ürünlerin kalsinasyonu ile oluşan çinko oksitlerin yapısal ve optik karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Örneklerin sentezinde kullanılan sulu çözelti çöktürme metodunda çinko kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Riedel de Haen, >98%), çöktürme ajanı olarak NaOH (Sigma-Aldrich, 98-100.5%), katkı maddesi olarak L-sistein (Aldrich, >97%) kullanılmıştır. Top ve Çetinkaya (2015) tarafından uygulanan yöntem benzer şekilde, 120 ml 0.2 M NaOH çözeltisi 2 mg/ml veya 20 mg/ml L-sistein içeren 120 ml 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi üzerine eklenmiş, elde edilen karışım gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çökelti ürünleri santrifüjlenerek ayrılmış ve deiyonize su ile yıkanıp vakum etüvünde kurutulmuştur [14]. L-sistein ilave edilmeden, 2 mg/ml ve 20 mg/ml L-sistein kullanılarak elde edilen örnekler sırasıyla C0, C1 ve C10 olarak isimlendirilmiştir. Örnekler, kalsinasyon işlemi için hava atmosferinde çalışan fırına oda sıcaklığında yerleştirilmiş ve fırının sıcaklığı 700°C'ye 10°C/dakika ısıtma hızıyla çıkarılmıştır. 700°C'de 2 saat süresince bekletildikten sonra cihaz tarafından belirlenen soğutma

hızıyla oda sıcaklığına getirilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonunda C0H, C1H ve C10H örnekleri elde edilmiştir.

X-ışını kırınım (XRD) deneyleri Philips Xpert-Pro model difraktometre kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde 1.54 Å dalga boyunda CuK α radyasyonu kullanılmış ve 2 θ açısı 5 ile 80° arasında değiştirilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi analizleri Shimadzu IRPrestige-21 FTIR-8400S model spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr pellet tekniği kullanılarak hazırlanmış, spektrumlar 400 ve 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Isıl gravimetrik analizi (TGA) Shimadzu TGA-51 cihazında azot atmosferi kullanılarak yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için Quanta 250 FEG model cihaz kullanılmıştır. Örneklerin parçacık boyutları SEM görüntülerinin ImageJ yazılımı kullanılarak analizi ile belirlenmiştir [21]. Ultraviyole görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi analizleri Perkin-Elmer Lambda 45 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-Vis analizlerinde örnekler etil alkol içinde dağıtılıp yarım saat boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur. Toz örneklerin fotoluminesans (PL) spektrumları Perkin Elmer LS-55 model floresans spektrofotometre cihazında ön yüzey aksesuarı kullanılarak elde edilmiştir. Bütün PL emisyon spektrumlarında eksitasyon dalga boyu olarak 350 nm kullanılmıştır.

3. Bulgular

C1, C10 örnekleri ve bu örneklerin kalsine edilmiş formları olan C1H ve C10H örneklerinin XRD spektrumları Şekil 1'de gösterilmiştir. Yaklaşık 0.165:1 L-sistein:Zn molar oranı kullanılarak hazırlanan C1 örneğinin XRD deseni 20-1435 PDF kart numarasına sahip β -Zn(OH)₂ kristal yapısıyla örtüşmektedir. Ancak 17.1, 19.0 ve 20.7

2 θ değerlerine sırasıyla karşılık gelen 112, 113 ve 212 düzlemlerindeki yansımalara ait pikler gözlenmemiştir. Benzer şekilde lizozimle sentezlenen örneklerde de bazı düzlemlere ait yansımalar algılanamamıştır [14]. Şekil 1b'de verilen C10 örneğinin XRD desenleri ise başlangıçtaki L-sistein:Zn oranının 1.65:1'e artırılması durumunda kristal yapı oluşumunun engellendiğini ortaya koymuştur. Her iki örneğin kalsinasyonu sonucunda 80-0074 PDF kart numarasıyla tanımlanan vurtzit ZnO yapıları oluşmuştur (Şekil 1c ve 1d).

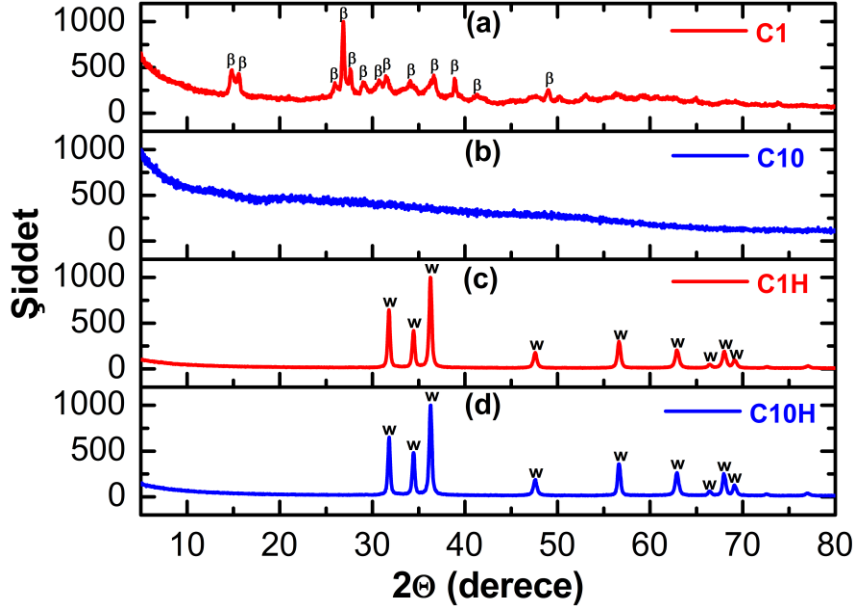
Oluşan ZnO kristallerinin kristalit boyutu aşağıda verilen Debye-Sherer denklemi kullanılarak elde edilmiştir.

$$D = \frac{0.96\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (1)$$

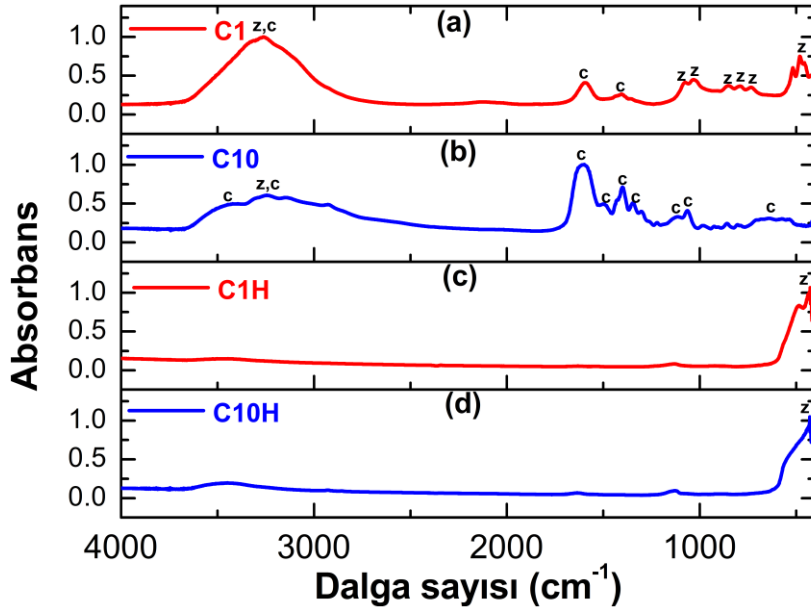
$$\beta_D^2 = \beta_{ölçüm}^2 - \beta_{cihaz}^2 \quad (2)$$

Bu denklemde D kristalit boyutunu, β_D maksimum şiddetin yarısındaki pik genişliği (FWHM) veya düzeltilmiş çizgi genişliği, θ pik pozisyonunu, λ ise X-ışını dalga boyunu göstermektedir. Düzeltilmiş çizgi genişliği ölçülen çizgi genişliği ($\beta_{ölçüm}$) ve cihazdan kaynaklı çizgi genişliğini (β_{cihaz}) gözönüne alarak denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır. β_{cihaz} için 1100°C'de 1 saat kalsine edilmiş Y₂O₃ standardının ortalama FWHM değeri kullanılmıştır [22]. C1H ve C10H örneklerinin bütün pikleri kullanılarak ortalama kristalit boyutları sırasıyla 28 ± 5 ve 32 ± 5 nm olarak belirlenmiştir.

Örneklerin L-sistein içeriğini kalitatif olarak tayin etmek ve ZnO ve Zn(OH)₂'ye ait fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizi yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 2'de verilmiştir. C1 örneğinin FTIR spektrumunda 400 ve



Şekil 1. (a) C1 (b) C10 (c) C1H (d) C10H örneklerinin XRD desenleri, β = β -Zn(OH)₂ (PDF kart no: 20-1435) ; w = vurtzit ZnO (PDF kart no: 80-0074)



Şekil 2. (a) C1 (b) C10 (c) C1H (d) C10H örneklerinin FTIR spektrumları, c: L-sistein; z: ZnO veya Zn(OH)₂ bantları

1200 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar Zn(OH)₂'in karakteristik bantlarına karşılık gelmektedir [14, 23]. 481 ve 734 cm⁻¹ civarındaki bantlar sırasıyla Zn-O ve OH titreşimleri dolayısıyla 1033 ve 1078 cm⁻¹ bantları asimetrik Zn-O-Zn köprülerini göstermektedir. 3000 ve 4000 cm⁻¹ arasında 3260 cm⁻¹ civarında merkezlenen geniş bant OH gerilmelerine karşılık gelmektedir ve örneğin hem Zn(OH)₂ hem de L-sistein içeriğinden kaynaklanmaktadır. [23-24]. Bu bantlara ilaveten 1406 ve 1597 cm⁻¹ civarında gözlenen bantlar sırasıyla L-sisteindeki CH₂-CO ve NH₂ deformasyonlarına aittir. L-sisteine ait bu bantlar C10 örneğinde daha belirgin olarak gözlenmiştir. Ancak C10 örneğinin içindeki L-sistein miktarının fazla olması dolayısıyla çinko içeren fonksiyonel gruplara ait bantlar L-sistein titreşimleri sonucunda perdelenmiştir. Yaklaşık 3461, 1494, 1346, 1115 ve 1064 cm⁻¹ değerlerinde gözlenen bantlar sırasıyla L-sisteindeki N-H, COO-, CH, C-C, ve C-N gruplarının gerilmelerini göstermektedir. C-S ve S-S gerilme bantları 530 ve 700 cm⁻¹ arasında geniş bir pik olarak gözlenmiştir [25]. Kalsine edilmiş örneklerde ise sadece Zn-O kafes titreşim bandı gözlenmesi L-sisteinin neredeyse tamamına yakın kısmının kalsinasyon sırasında bozunduğunu göstermektedir.

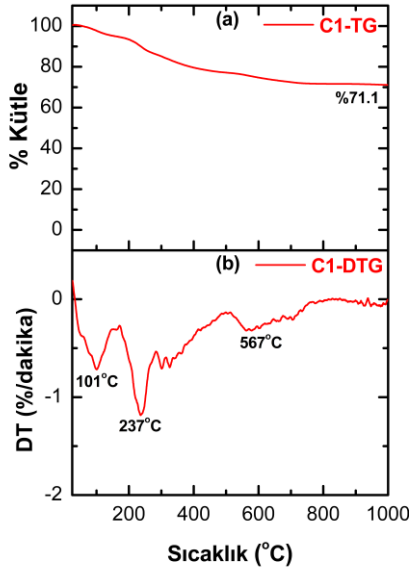
C1 ve C10 örneklerinin ısı değişimlerini gözlemek ve L-sistein içeriklerini belirlemek için ısı gravimetrik analiz yöntemi kullanılmış ve elde edilen TGA ve birinci türev (DTG) eğrileri C1 ve C10 örneği için sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. C1 ve C10 örneklerinin 1000°C sonunda % kütle kaybı % 28.9 ve % 65.1 olarak gözlenmiştir. Her iki örneğin DTG eğrilerinde ise üç pik gözlenmiştir. 100°C civarındaki ilk pik örnek içindeki suyun ve diğer uçucu maddelerin buharlaşmasına karşılık gelmektedir. C1 için 237°C, C10 için

252°C'de gözlenen ikinci pik ise L-sisteinin bozunma reaksiyonları dolayısıyladır. C1 örneğinin DTG eğrisinde 500 ve 750°C arasındaki geniş pik C10 örneğinde daha keskin bir geçiş olarak 580 ve 680°C arasında gözlenmiştir ve muhtemelen ZnO oluşumununun tamamlanmasına aittir. Zn(OH)₂'ten son ürün olarak ZnO oluşması %18.1 kütle kaybıyla gerçekleşmektedir. Her iki örneğin TGA ve DTG eğrilerinden görülebileceği üzere örnek içerisindeki nem ve uçucu maddelerin yüzdesi yaklaşık 150°C'deki kütle kaybı (C1 için % 4.8, C10 için % 8.6) şeklinde alınmıştır. C1 ve C10 örneklerinin 1000°C sonundaki toplam kütle kaybı, nem ve uçucu madde miktarı ve ZnO'ye dönüşüm reaksiyonundan L-sistein içerikleri yaklaşık olarak sırasıyla % 6.0 ve % 38.4 olarak hesaplanmıştır.

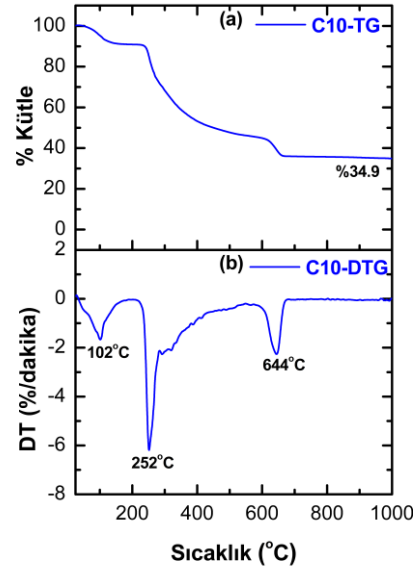
Örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. C1 örneğinde plaka şeklinde yapılar ve üzerlerinde L-sistein kalıntıları gözlenmektedir (Şekil 5a). C1 örneğinin kalsinasyonu sonucu elde edilen C1H örneğinde ise L-sistein kalıntıları tamamen gitmiş, plakaların içinde boyutları 30-70 nm arasında değişen nanoparçacıklar ve genişliği 50-150 nm uzunluğu ise 250 nm'ye kadar çıkabilen yapılar elde edilmiştir (Şekil 5b). Şekil 6a'da verildiği üzere L-sistein miktarının fazla olduğu C10 örneğinde birbiriyle bağlantılı düzgün bir şekle sahip olmayan yapılar gözlenmiştir. C10H örneğinin SEM görüntülerinde ise 30-50 nm boyutlarında nanoparçacıklar belirgin bir şekilde göze çarpmaktadır (Şekil 6b).

Örneklerin optik özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Aynı sentez ve kalsinasyon şartlarında L-sistein kullanılmadan elde edilen C0H kodlu

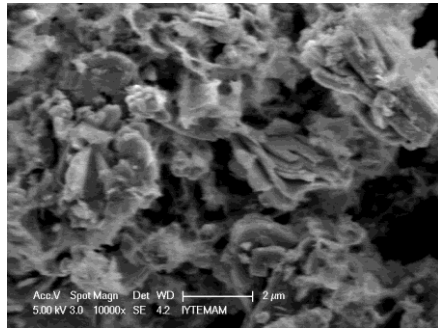
A. Top / L-Sistein Derişimine Bağlı β -Zn(OH)₂ Oluşumu ve Kalsinasyon Ürünleri Olarak Farklı Morfolojideki ZnO Yapıları



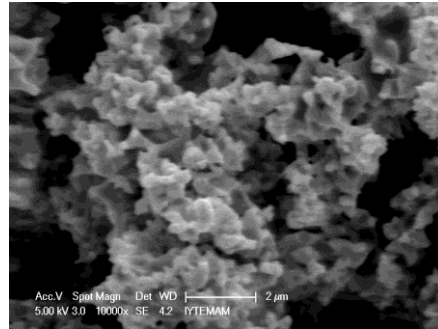
Şekil 3. C1 örneğinin (a) TG (b) DTG eğrileri



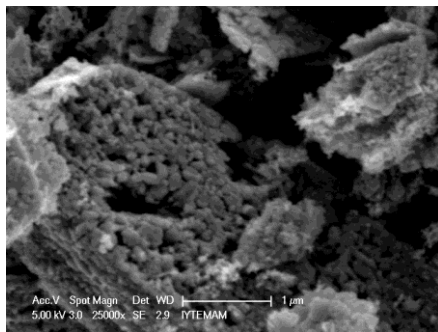
Şekil 4. C10 örneğinin (a) TG (b) DTG eğrileri



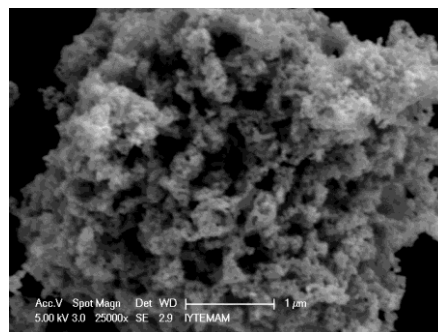
(a)



(a)



(b)



(b)

Şekil 5. (a) C1 (b) C1H örneğlerinin SEM görüntüleri. Ölçüt çubukları: (a) 2 µm (b) 1 µm

Şekil 6. (a) C10 (b) C10H örneğlerinin SEM görüntüleri. Ölçüt çubukları: (a) 2 µm (b) 1 µm

örneğin yapısal karakterizasyonu daha önceki çalışmada yapılmış, bu çalışmada karşılaştırma amaçlı olarak optik özellikleri incelenmiştir. COH örneği oktahedral ϵ -Zn(OH)₂ kristallerinin kalsinasyonla ZnO'a dönüşmesiyle elde edilmiştir [14]. ZnO örneklerinin UV-Vis spektrumları Şekil 7'de gösterilmiştir. Her üç örneğin spektrumunda da 381 nm ve 329 nm'de iki pik gözlenmiştir. 3.25 eV'a denk gelen 381 nm'deki pik yığın ZnO'un bant aralığını göstermektedir [26]. 329 nm'de (3.77 eV) görülen pik ise nanokristallerden kaynaklanan 'quantum sınırlandırma' veya kristal kafes gerilme etkisini göstermektedir [26-27].

Sentezlenen ZnO yapılarında oluşan kristal kusurlarını belirlemek için PL spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 8'de görülebileceği gibi tüm örneklerde 422, 458, 484 ve 529 nm civarında dört temel emisyon piki gözlenmiştir. 422 nm'de (2.94 eV) gözlenen menekşe rengi bölgesine karşılık gelen emisyon çinko arayer atom elektronlarının valans bandına geçişlerini göstermektedir [28-29]. 458 nm (2.71 eV) civarındaki mavi emisyon ZnO kafes yapısındaki oksijen atomu boşluklarından ileri geldiği öne sürülmüştür [30]. Bazı kaynaklarda ise çinko boşluklarından dolayı olduğu belirtilmiştir [28-29]. Oksijen arayer ve boşlukları arasındaki elektron geçişleri ve oksijen ve çinko boşluklarıyla ortaya çıkan kafes kusurları 484 nm'de (2.56 eV) gözlenen emisyonu karşılık gelmektedir [29-30]. 529 nm'de (2.34 eV) gözlenen karakteristik yeşil emisyon ise ZnO yüzeyine yakın çinko ve oksijen atomlarındaki arayer ve boşluk kusurları dolayısıyla [28]. Ayrıca bu dalga boyu oksijen boşluğuyla valans bandı seviyesi arasındaki enerji aralığıyla da örtüşmektedir [30].

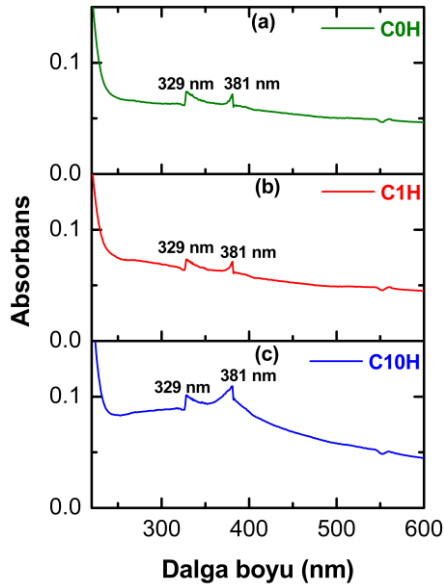
4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmanın ilk aşamasında çinko nitrat ve sodyum hidroksitin çöktürme işlemi sırasında L-sistein katkı

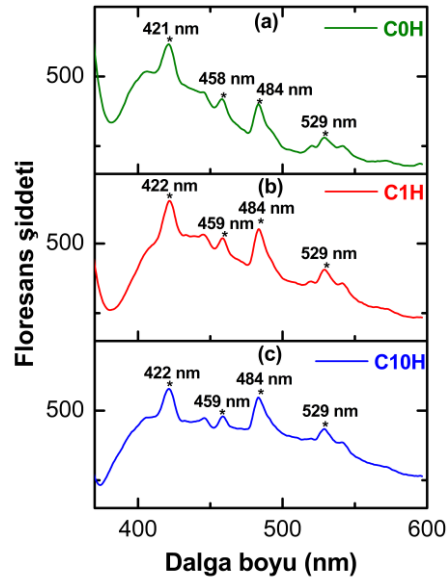
maddesinin miktarı değiştirilerek β -Zn(OH)₂ yapılarının oluşum şartları belirlenmiştir. L-sistein:çinko oranının 0.165:1 olduğu durumda çökelti ürününün XRD spektrumunda β -Zn(OH)₂ kristal yapısına ait piklerin çoğu gözlenmiştir. Dolayısıyla L-sistein kristal yapıyı bozmamıştır. Yapılan çalışmalarda β -Zn(OH)₂ kristal yapısı çok nadir olarak gözlenmiştir. Lizozim katkı maddesiyle yapılan çalışmada β -Zn(OH)₂ elde edilmiştir [14]. Buna ilaveten farklı alkol katkılarıyla hazırlanan dodesil sülfat içeren katmanlı çinko hidroksitlerin seçili alan elektron kırınım desenlerinde 100 düzlemine ait kafes sabitinin β -Zn(OH)₂ ile örtüştüğü belirtilmiştir. Ancak XRD desenleri lizozim veya L-sistein ile elde edildiği gibi β -Zn(OH)₂ XRD desenleri ile uyum göstermemiştir [13].

Katmanlı hidroksitler çoğunlukla iki aşamada hazırlanmaktadır. Önce nitrat veya asetat içeren hidroksitler sentezlenmekte daha sonra genellikle karboksilik asit veya sülfat fonksiyonel grubuna sahip molekül ile iyon değiştirme gerçekleştirilmektedir [11,31,32]. Bunun yanında anyonik molekülün Zn:OH oranının stoikometrik miktardan daha az kullanıldığı reaksiyon karışımına direk eklendiği takdirde de interkalasyon gerçekleştirilebilmektedir [13,33]. L-sistein kullanılarak yapılan bu çalışmada ise Zn:OH stokiometrik oranda kullanılmıştır. FTIR spektrumu ve TGA analizi L-sisteinin sentezlenen örneğin içeriğinde bulunduğunu teyit etmiştir. Ancak XRD desenlerinde L-sisteinin yapıya interkalasyonuna dair herhangi bir bulgu elde edilememiştir. Örneğin SEM analizinde plaka şeklinde yapılar elde edilmiştir. Bu tip iki boyutlu yapılar katmanlı hidroksitlerin karakteristik özelliğidir [8, 10,13].

L-sistein:çinko oranı on kat artırıldığı zaman elde edilen ürünün XRD



Şekil 7. (a) C0H (b) C1H (c) C10H örneklerinin UV-Vis spektrumları



Şekil 8. (a) C0H (b) C1H (c) C10H örneklerinin PL spektrumları

deseninde herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç L-sisteinin yüksek miktarlarda kullanıldığı zaman kristal yapı oluşumunu engellediğini göstermektedir.

Her iki örneğin kalsinasyonu sonucunda ZnO oluşmuştur. β -Zn(OH)₂ kristal yapısına sahip örneğin kalsinasyonu sonucunda plaka şeklindeki yapılar korunup içerisinde nanoparçacık oluşumu suretiyle gözenekli hale gelmiştir. Benzer oluşum plaka şeklindeki çinko hidroksit sülfatın kalsinasyonla çinko oksite dönüşmesiyle de elde edilmiştir [10,34]. Bu tip morfolojiye sahip ZnO yapıları gaz algılama uygulamalarında oldukça başarılı sonuçlar vermiştir [34-35]. L-sistein miktarın yüksek olarak kullanıldığı amorf yapılardan da 30-50 nm boyutunda ZnO nanoparçacıkları elde edilmiştir.

Kalsinasyon sonucu elde edilen ZnO

örneklerinin optik özellikleri UV-Vis ve PL spektroskopisi ile belirlenmiştir. Daha önceki çalışmamızda katkı maddesi kullanmadan sentezlenen ϵ -Zn(OH)₂'in kalsinasyonu ile elde edilen nanoparçacıklardan oluşan gözenekli oktahedral morfolojiye sahip ZnO yapılarının optik özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Her üç ZnO örneğinin UV spektrumunda da 329 ve 381 nm'de iki pik gözlenmiştir. 381 nm'de gözlenen ZnO'nun bant aralığına denk gelen pik birkaç nm kayma da olsa diğer çalışmalarda da gözlenmiştir [27, 36]. ZnO nanoparçacıklarının boyutu düştükçe UV spektrumundaki maviye kayma davranışı sıklıkla gözlenmektedir ve genellikle quantum sınırlandırma etkisiyle açıklanmaktadır [26-27, 37]. ZnO'nun Bohr çapı yaklaşık 6.48 nm olduğu için ancak parçacık boyutu 7-8 nm'den düşük olduğu durumlarda quantum sınırlandırma etkisi kaynaklı bant aralığı genişlemesi olabileceği belirtilmiştir [27,38]. SEM analizinde

bu çalışmada sentezlenen ZnO örneklerinin boyutları quantum sınırlandırma etkisi gösterebilecek boyutun çok daha üzerinde olarak ölçülmüştür. Benzer bir şekilde ZnO parçacık boyutunun Bohr çapından büyük olduğu durumda da bant aralığının genişlediği gözlenmiş ve kafes gerilmesinden kaynaklı olabileceği şeklinde açıklanmıştır [27].

Çinko oksit örneklerinin PL spektrumlarında çinko ve oksijen atomlarının boşluk ve arayer kusurları çok iyi pik çözünürlükleriyle açıkça gözlenmiştir. Spektrumların taban çizgileri gözönüne alındığı zaman L-sistein kullanılarak sentezlenen örneklerin 459, 484 ve 529 nm'de gözlenen pik alanlarının daha fazla olduğu, dolayısıyla sentezde L-sistein kullanılmasının kristal kusurlarını artırdığı sonucuna varılabilir. Diğer çalışmalarda elde edilen ZnO örneklerinin PL spektrumlarında genellikle ZnO'in bant aralığına denk gelen emisyon piki ve 500-550 nm arasında karakteristik yeşil emisyon gözlenmiş, 400-500 nm arasındaki emisyonlar gözlenmemiştir [36,38]. ZnO örneklerinin fotokatalitik aktivitesinin oksijen kusurlarının çeşidi ve miktarı ile ilişkili olduğu öngörülmüştür [39-40]. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen oldukça farklı PL spektrumuna sahip ZnO örneklerinin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu alanda araştırmalarımız devam etmektedir.

Teşekkür

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'ne XRD ve SEM analizlerini gerçekleştirdiklerinden dolayı, FTIR ve TGA analizleri için de Uzman Deniz Şimşek ve Uzman Didem Berkun'a teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Henry, R.J., Berkman, S. 1957. Absorbance of Various Protein-Free filtrates of Serum, *Clinical Chemistry*, Cilt. 3, s. 711-715.
- [2] Scopes R. K., *Protein Purification: Principles and Practice*, 1994. Third Edition, Springer, New York, 173s.
- [3] Szamos, J., Maczó, A., Gelencsér, É. 2012. Application of Zinc Hydroxide in the Purification of Bean Alpha-Amylase Inhibitor, *Acta Alimentaria*, Cilt. 41, s. 272-276. DOI: 10.1556/AAlim.41.2012.2.14
- [4] Bae, H.S., Jung, H. 2012. Electron Beam Mediated Simple Synthetic Route to Preparing Layered Zinc Hydroxide, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Cilt. 33, s. 1949-1954. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.6.1949
- [5] Kandare, E., Hossenlopp, J.M. 2005. Hydroxy Double Salt Anion Exchange Kinetics: Effects of Precursor Structure and Anion Size, *The Journal of Physical Chemistry B*, Cilt. 109, s. 8469-8475. DOI: 10.1021/jp0465433
- [6] Thomas, N., Rajamathi, M. 2011. Near 100% Selectivity in Anion Exchange Reactions of Layered Zinc Hydroxy Nitrate, *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt. 362, s. 493-496. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.06.078
- [7] Bull, R.M., Markland, C., Williams, G.R., O'Hare, D. 2011. Hydroxy Double Salts as Versatile Storage and Delivery Matrices, *Journal of Materials Chemistry*, Cilt. 21, s. 1822-1828. DOI: 10.1039/C0JM03020A
- [8] Ahmad, R., Hussein, M.Z., Sarijo, S.H., Abdul Kadir, W.R.W., Yun Hin, T.Y. 2016. Synthesis and Characteristics of Valeric Acid-Zinc Layered Hydroxide Intercalation Material for Insect Pheromone Controlled Release Formulation, *Journal of Materials*,

- Cilt. 2016, s. 1285721. DOI: 10.1155/2016/1285721
- [9] Rogez, G., Massobrio, C., Rabu, P., Drillon, M. 2011. Layered Hydroxide Hybrid Nanostructures: A Route to Multifunctionality, *Chemical Society Reviews*, Cilt. 40, s. 1031-1058. DOI: 10.1039/C0CS00159G
- [10] Machovsky, M., Kuritka, I., Sedlák, J., Pastorek, M. 2013. Hexagonal ZnO Porous Plates Prepared from Microwave Synthesized Layered Zinc Hydroxide Sulphate via Thermal Decomposition, *Materials Research Bulletin*, Cilt. 48, s. 4002-4007. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.06.018
- [11] Demel, J., Pleštil, J., Bezdička, P., Janda, P., Klementová, M., Lang, K. 2011. Layered Zinc Hydroxide Salts: Delamination, Preferred Orientation of Hydroxide Lamellae, and Formation of ZnO Nanodiscs, *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt. 360, s. 532-539. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.04.024
- [12] Cursino, A.C., Rives, V., Carlos, L.D., Rocha, J., Wypych, F. 2015. Layered Zinc Hydroxide Salts Intercalated with Anionic Surfactants and Adsorbed with UV Absorbing Organic Molecules, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Cilt. 26, s. 1769-1780. DOI: 10.5935/0103-5053.20150152
- [13] Lee, J.W., Choi, W.C., Kim, J.D. 2010. Size-Controlled Layered Zinc Hydroxide Intercalated with Dodecyl Sulfate: Effect of Alcohol Type on Dodecyl Sulfate Template, *CrystalEngComm*, Cilt. 12, s. 3249-3254. DOI: 10.1039/C002296A
- [14] Top, A., Çetinkaya, H. 2015. Zinc Oxide and Zinc Hydroxide Formation via Aqueous Precipitation: Effect of the Preparation Route and Lysozyme Addition, *Materials Chemistry and Physics*, Cilt. 167, s. 77-87. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.013
- [15] Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J., Morkoc, H. 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, *Journal of Applied Physics*, Cilt. 98, s. 041301. DOI: 10.1063/1.1992666
- [16] Djurišić, A.B., Leung, Y.H. 2006. Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Small*, Cilt. 2, s. 944-996. DOI: 10.1002/sml.200600134
- [17] Murugan, R., Woods, T., Fleming, P., Sullivan, D., Ramakrishna, S. 2014. Synthesis and Photocatalytic Application of ZnO Nanoarrows, *Materials Letters*, Cilt. 128, s. 404-407. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.04.081
- [18] Chu, D., Masuda, Y., Ohji, T., Kato, K. 2009. Formation and Photocatalytic Application of ZnO Nanotubes Using Aqueous Solution, *Langmuir*, Cilt. 26, s. 2811-2815. DOI: 10.1021/la902866a
- [19] Zhang, Z., Xiong, H.M. 2015. Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications. *Materials*, Cilt. 8, s. 3101-3127. DOI: 10.3390/ma8063101
- [20] Al-Sabahi, J., Bora, T., Al-Abri, M., Dutta, J. 2016. Controlled Defects of Zinc Oxide Nanorods for Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Phenol, *Materials*, Cilt. 9, s. 238. DOI: 10.3390/ma9040238
- [21] Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. 2012. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nature Methods*, Cilt. 9, s. 671-675. DOI: 10.1038/nmeth.2089
- [22] Ramadani, A., Pratapa, S. 2015. Line Broadening Correction in X-Ray Diffraction Analysis for Nanomaterials Characterization Using Calcined Yttrium Oxide

- Powder as a Standard Material. Proceeding of International Conference on Research, Implementation and Education of Mathematics and Sciences, 17-19 Mayıs, Yogyakarta State University, P1-P8.
- [23] Ghotbi, M. Y. 2010. Synthesis and Characterization of Nano-Sized ϵ -Zn(OH)₂ and Its Decomposed Product, Nano-Zinc Oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 491, s. 420-422. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.214
- [24] Li, P., Xu, Z.P., Hampton, M.A., Vu, D.T., Huang, L., Rudolph, V., Nguyen, A.V. 2012. Control Preparation of Zinc Hydroxide Nitrate Nanocrystals and Examination of the Chemical and Structural Stability, *The Journal of Physical Chemistry C*, Cilt. 116, s. 10325-10332. DOI: 10.1021/jp300045u
- [25] Mohammed, A.V., Arulappan, J.A.P., Sunitha, T. G. 2015. Investigations on Growth and Characterization of L-Cysteine Hydrochloride, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, Cilt. 7, s. 910-915
- [26] Aznan, N.A.K., Johan, M.R. 2012. Quantum Size Effect in ZnO Nanoparticles via Mechanical Milling, *Journal of Nanomaterials*, Cilt. 2012, s. 439010. DOI: 10.1155/2012/439010
- [27] Giri, P., Bhattacharyya, S., Singh, D.K., Kesavamoorthy, R., Panigrahi, B., Nair, K. 2007. Correlation between Microstructure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Ball Milling. *Journal of Applied Physics*, Cilt. 102, s. 093515. DOI: 10.1063/1.2804012
- [28] Willander, M., Nur, O., Sadaf, J.R., Qadir, M.I., Zaman, S., Zainelabdin, A., Bano, N., Hussain, I. 2010. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices, *Materials*, Cilt. 3, s. 2643-2667. DOI: 10.3390/ma3042643
- [29] Liu, D., Lv, Y., Zhang, M., Liu, Y., Zhu, Y., Zong, R., Zhu, Y. 2014. Defect-Related Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Porous ZnO Nanosheets, *Journal of Materials Chemistry A*, Cilt. 2, s. 15377-15388. DOI: 10.1039/c4ta02678k
- [30] Chen, D., Wang, Z., Ren, T., Ding, H., Yao, W., Zong, R., Zhu, Y. 2014. Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO, *The Journal of Physical Chemistry C*, Cilt. 118, s. 15300-15307. DOI: 10.1021/jp5033349
- [31] Demel, J., Kubát, P., Jirka, I., Kovár, P., Pospíšil, M., Lang, K. 2010. Inorganic–Organic Hybrid Materials: Layered Zinc Hydroxide Salts with Intercalated Porphyrin Sensitizers, *The Journal of Physical Chemistry C*, Cilt. 114, s. 16321-16328. DOI: 10.1021/jp106116n
- [32] Si, S., Taubert, A., Manton, A., Rogez, G., Rabu, P. 2012. Peptide-Intercalated Layered Metal Hydroxides: Effect of Peptide Chain Length and Side Chain Functionality on Structural, Optical and Magnetic Properties, *Chemical Science* Cilt. 3, s. 1945-1957. DOI: 10.1039/c2sc01087a
- [33] Demel, J., Hynek, J., Kovar, P., Dai, Y., Taviot-Gueho, C., Demel, O., Pospisil, M., Lang, K. 2014. Insight into the Structure of Layered Zinc Hydroxide Salts Intercalated with Dodecyl Sulfate Anions, *The Journal of Physical Chemistry C*, Cilt. 118, s. 27131-27141. DOI: 10.1021/jp508499g
- [34] Xue, L., Mei, X., Zhang, W., Yuan, L., Hu, X., Huang, Y., Yanagisawa, K. 2010. Synthesis and Assembly of Zinc Hydroxide Sulfate Large Flakes: Application in Gas Sensor Based on a Novel Surface Mount Technology, *Sensors and Actuators*

- B: Chemical, Cilt. 147, s. 495-501. DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.016
- [35] Li, J., Fan, H., Jia, X. 2010. Multilayered ZnO Nanosheets with 3D Porous Architectures: Synthesis and Gas Sensing Application. The Journal of Physical Chemistry C, Cilt. 114, s. 14684-14691. DOI: 10.1021/jp100792c
- [36] Begum, G., Manorama, S.V., Singh, S., Rana, R.K. 2008. Morphology-Controlled Assembly of ZnO Nanostructures: A Bioinspired Method and Visible Luminescence, Chemistry-A European Journal, Cilt. 14, s. 6421-6427. DOI: 10.1002/chem.200800129
- [37] Vaseem, M., Lee, K.M., Shin, J.K., Hahn, Y.B. 2012. Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Ink-Jetting Behavior. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Cilt. 12, s. 2380-2386. DOI: 10.1166/jnn.2012.5693
- [38] Talam, S., Karumuri, S.R., Gunnam, N. 2012. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. ISRN Nanotechnology, Cilt. 2012, s. 372505. DOI: 10.5402/2012/372505
- [39] Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., Zhu, J., Zhu, Y. 2007. Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation Between Structure and Property, Inorganic Chemistry, Cilt. 46, s. 6675-6682, DOI: 10.1021/ic062394m
- [40] Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., Liu, R. 2014. Effect of Aspect Ratio and Surface Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanorods, Scientific Reports, Cilt. 4 s. 4596. DOI: 10.1038/srep04596 1