

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE  
ÇİNKO METALİNDEN  
ÇİNKO OKSİT VE ÇİNKO GLİSERAT SENTEZİ**  
**Gamze İMAMOĞLU**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Kimya Anabilim Dalı**  
**Şubat 2013**

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı (Proje No:1206F098), (Proje No:1101S020) ve TÜBİTAK (Proje No: 109M585) tarafından desteklenmiştir.**



## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gamze İMAMOĞLU'nun "Elektrokimyasal Yöntemlerle Çinko Metalinden Çinko Oksit ve Çinko Gliserat Sentezi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 16.01.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN	.....
Üye	: Prof. Dr. Ender SUVACI	.....
Üye	: Doç. Dr. Ali ÖZCAN	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ÇİNKO METALİNDEN ÇİNKO OKSİT VE ÇİNKO GLİSERAT SENTEZİ

Gamze İMAMOĞLU

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
2013, 119 sayfa

Çinko(II)oksit (ZnO) saydam ve iletkenlik özellikler gösteren, oda koşullarında bant genişliği 3,37 eV ve 60 meV aktivasyon enerjisine sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. Birçok farklı nano malzeme arasında, nano yapıdaki ZnO yüksek yüzey alanına ve optik olarak saydam bir yapıya sahip olması, toksik olmaması, biyo-uyumlu, kimyasal ve fotokimyasal kararlı, yüksek elektron iletim özelliğine ve elektrokimyasal aktifliğe sahip olmasından dolayı özel bir öneme sahiptir. ZnO ultraviyole emisyon diyotlarında, piezoelektrik malzemelerde, sensörlerde, yüksek sıcaklık heterojen katalizörlerde (Cu/ZnO ya da CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fotovoltaiik hücrelerde, elektro optik anahtar ve hidrojen depolama aletlerinde gelecek vaat eden bir malzemedir. Çinko(II) oksit eldesi için literatürde birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Literatürde var olan bu sentez yöntemleri; yüksek sıcaklık ve basınç gibi yüksek enerji gerektiren deneysel parametreler içermektedir. Bu da sentezin maliyetini arttırmaktadır.

Çinko gliserat, ZnGly, nanoteknoloji, kozmetik ve dermatolojik uygulamalar için son zamanlarda oldukça dikkat çekmiştir. ZnGly, ilaç ve kozmetik sektöründe bugün nanoteknolojinin en büyük ticari hamileri arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada, çinko metali kullanılarak uygun çözücü ve elektrolit ortamlarında elektrokimyasal olarak tek basamakta, saf ZnO ve ZnGly maddeleri sentezlenmiştir. Sentez sonrası ısı bir işleme ihtiyaç duyulmadığı için, diğer sentez yöntemlerinden daha basit ve ucuzdur. Ayrıca, deneysel parametrelerin (gerilim, süre, sıcaklık vb.) oldukça kolay kontrol edilebilmesiyle, farklı boyut ve şekillerde ZnO ve ZnGly maddelerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal Sentez, voltametri, sabit gerilimli kulometri, çinko oksit, çinko gliserat kompleksi.

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF ZINC (II) OXIDE AND ZINC GLYCEROLATE FROM ZINC METAL

Gamze İMAMOĞLU

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
2013, 119 pages

Zinc oxide is a n-type semi conductor acts as a transparent and conductive material with 3,37eV bandwidth and 60 meV activation energy in room conditions. Among many different nano materials, ZnO has a special significance with its high surface area and optically transparent, non-toxic, biocompatible, chemically and photochemically stable, high electron conductive, electrochemical active structure. ZnO is a promising future material in ultraviolet emission diodes, piezoelectric materials, sensors, high-temperature heterogen catalyzers (Cu/ZnO or CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), photovoltaic cells, electro-optic switches and hydrogen storage devices. There are many different methods in technical literature for Zinc oxide synthesis. These methods include experimental parameters which require high energy such as high-temperature and pressure. This results an increase in the synthesis expenses.

Cosmetic and dermatological applications of ZnGly have attracted considerable attention recently. In fact, the pharmaceutical and the cosmetics industry are among the largest commercial benefactors of ZnGly today.

In this study, pure ZnO and ZnGly powder is synthesized from Zinc metal as electrochemically in one-stage using appropriate solvent and electrolyte environments. This is a simpler and cheaper compared to other synthesis methods since it does not require thermal procedure post synthesis. Furthermore, ZnO and ZnGly synthesis in different sizes and shapes is aimed with the simple control of experimental parameters (voltage, time, temperature etc.).

**Keywords:** Electrochemical synthesis, voltammetry, voltage-controlled coulometric method, Zinc oxide, Zinc glycerolate complex.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e en içten şükranlarımı arz ederim. Çalışmama görüş ve yardımları ile katkıda bulunan Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Ender SUVACI' ya saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca beni elektrokimya ile tanıştıran çok değerli hocam Prof. Dr. Levent AKSU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

109M585 numaralı TUBİTAK projesi, Anadolu Üniversitesi'nin desteklediği 1101S020 numaralı BAP projesi ve Anadolu Üniversitesi'nin desteklediği 1206F098 numaralı BAP projesinin çalışmalarına verdiği destekleri için teşekkür ederim.

Benim geçtiğim zorlukları benden önce geçmiş olan, moral ve taktik veren sevgili arkadaşlarım Yük. Kimyager Hakan Görçay ve Yük. Kimyager Burcu Çelik'e; aynı yolda birlikte ilerlediğimiz sevgili arkadaşlarım ve meslektaşlarım Nilgün Şide, Aysel Çerkezoğlu, B. Koray Dönmez, Sezer Özenler'e, ve ölçümlerde büyük emeği olan Arş. Gör. Metin Gençten' ve Müh. Uğur Can Özöğüt'e teşekkürlerimi sunarım.

Büyük bir sabır ve özveri gösteren, her zaman arkamda olduklarını bildiğim, canımdan çok sevdiğim, biricik annem ve babam. Size tüm hayatım boyunca da beni desteklediğiniz için ne kadar teşekkür etsem, yetmez. Sizin sayenizde buralara geldim. Biz iyi bir ekibiz, her zaman öyle olacağız.

Gamze İMAMOĞLU

Eskişehir, Şubat 2013

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii

<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ</b>	<b>1</b>
1.1. Çinko Oksit .....	1
1.2. Çinko Oksitin Özellikleri .....	2
1.2.1. Kristal yapısı .....	3
1.2.2. Toksikolojisi .....	4
1.2.3. Çinko oksit taneciklerinin morfolojisi.....	4
1.2.4. Endüstrideki sınıflandırılması.....	7
1.2.4.1. Toz haldeki çinko oksit .....	8
1.2.4.2. Tek kristal çinko oksit .....	8
1.2.5. Optik özellikleri .....	9
1.2.6. Elektriksel, manyetik ve termal özellikleri .....	10
1.2.7. Yüzey özellikleri.....	11
1.3. Çinko oksitin kullanım alanları .....	12
1.3.1. Kauçuk.....	12
1.3.2. Seramik ve beton .....	13
1.3.3. Plastik ve yer döşemesi malzemesi .....	13
1.3.4. Boya ve kaplama.....	14
1.3.5. Kozmetik ve ilaç .....	15

1.3.6. Ağız ve diş ile ilgili yapı ve malzemeleri.....	15
1.3.7. Katalizör .....	16
1.3.8. Kükürt giderici (desülfürizasyon).....	16
1.3.9. Doğalgaz ve petrol kuyusunun sondaj sıvısı.....	17
1.3.10. Gübreler, hayvan yemi ve besin takviyesi .....	18
1.3.11. Kimyasal sentezlerde kullanımı.....	19
1.3.12. Diğer kullanımları .....	19
1.3.13. Potansiyel kullanım alanları.....	20
1.4. Çinko oksit sentezi .....	21
1.4.1. Genel bilgiler .....	21
1.4.2. Endüstriyel üretim yolları .....	22
1.4.2.1. İndirekt (Fransız) yöntemi .....	22
1.4.2.2. Direkt (Amerikan) yöntemi.....	24
1.4.2.3. Sprey piroliz yöntemi .....	25
1.4.2.4. Hidrometalurjik sentezler.....	26
1.4.3. Küçük ölçekli üretim yolları.....	27
1.4.3.1. Sulu çözeltideki çinko tuzundan $Zn(OH)_2$ veya $ZnO$ .....	27
1.4.3.2. Çinko nitratın pirolizi ve çözelti ekstraksiyonu.....	27
1.4.3.3. İnce film biriktirilmesi .....	28
1.4.3.4. Gaz fazı sentezi.....	28
1.4.4. Literatürdeki bazı sentez yolları .....	29
1.4.4.1. Hidrotermal yöntem .....	29
1.4.4.2. Solvotermal yöntem .....	29
1.4.4.3. Mikrodalga yöntemi .....	30
1.4.4.4. Elektrokimyasal yöntem .....	31
1.5. Çinko gliserat .....	36
1.5.1. Çinko gliserat hakkında genel bilgi.....	36

1.5.2. Çinko gliseratın özellikleri.....	37
1.5.3. Çinko gliseratın kullanım alanları .....	39
1.5.4. Çinko gliseratın sentez yöntemleri .....	40

## **2. DENEYSEL YÖNTEMLER 41**

2.1. Elektrokimya .....	41
2.1.1 Genel özellikleri.....	41
2.1.1. Elektroliz .....	42
2.1.2. Hücre potansiyeli ve elektrot çeşitleri .....	45
2.1.3. Faraday yasaları .....	47
2.1.5 Voltametri .....	48
2.1.5.1 Doğrusal voltametri (LCV) ve dönüşümlü voltametri (CV) .....	49
2.1.7 Gerilim kontrollü kulometri.....	51
2.2 X-ışını difraktometrisi (XRD).....	51
2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	54
2.4. Spesifik (özgül) yüzey alanı ve tanecik boyutu ölçümü .....	55
2.5. Termal gravimetrik yöntemler .....	55

## **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 56**

3.1. Kullanılan ekipmanlar ve kimyasallar .....	56
3.1.1 Cihazlar .....	56
3.1.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar .....	56
3.1.3. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması .....	56
3.1.4. Kullanılan çözücü, destek elektrolit ve kimyasal maddeler.....	58



<b>4. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>59</b>
4.1. Çinko metalinin elektrokimyasal davranışı .....	59
4.1.1. Çinko metalinin farklı çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal davranışı .....	59
4.1.2. Çinko metalinin yükseltgenmesine destek elektrolit etkisi.....	63
4.2. Elektrokimyasal yöntemle çinko metalinden çinko oksit sentezi .....	65
4.2.1. Sabit gerilimli kulometri yönteminde uygulanacak gerilimin belirlenmesi.....	66
4.2.2. Sabit gerilimli kulometri yönteminde çözücü etkisinin incelenmesi.....	70
4.2.3. Sabit gerilimli kulometri yönteminde destek elektrolit etkisinin incelenmesi.....	73
4.2.4. Sabit gerilimli kulometri yönteminde sentez esnasında karıştırma hızının etkisi .....	76
4.2.5. Sabit gerilimli kulometri yönteminde sentez süresinin belirlenmesi.....	79
4.3. Elektrokimyasal yöntem ile çinko gliserat kompleksi (Zngly) sentezi .....	81
4.3.1. Sabit gerilimli kulometri yönteminde gerilimin belirlenmesi.....	84
4.3.2. Sabit gerilimli kulometri yönteminde çözücünün belirlenmesi .....	89
4.3.3. Sabit gerilimli kulometri yönteminde destek elektrolit etkisinin incelenmesi.....	90
4.3.4. Sabit gerilimli kulometri yönteminde sentez esnasında karıştırma hızının etkisi .....	99
4.4. Genel değerlendirme.....	102
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>108</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

1.1. ZnO kristal yapıları (Özgür 2005) .....	3
1.2. ZnO'nun çeşitli morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (a),(b) nano-flowers, (c), (d) nano çubuk, (e) nano-tripod, (f) nano tetrapods, (g) nano-yaprak ve (h)nano top .....	6
1.3. Tokyo Denpa Co., Ltd. (Japan) tarafından hidrotermal yöntemle üretilen ZnO tek kristali .....	9
1.4. a) Endüstriyel desülfürizasyon ünitesi b) ZnO kullanılan basitleştirilmiş bir hidrokarbon besleme stoku ünitesinin şematik bir diyagramı. c) Kükürt giderme için kullanılan ZnO örneği. (Moezzi ve ark. 2012).....	17
1.5. İndirekt yöntemiyle çinko buharının atmosfer ile karşılaştığı kazan, PT. Indo Lysaght, Endonezya .....	23
1.6. İndirekt (Fransız) yöntemine ait akış şeması .....	24
1.7. Direkt (Amerikan) yönteminin şematik gösterimi .....	25
1.8. ZnO çinko tuzlarının sulu çözeltisi sprej piroliz yönteminin akış diyagramı.....	26
1.9. a) Çinko külü ve b) Çinko cürufü. ....	27
1.10. Çinko oksit üretilmesi için organik çözücü ekstraksiyonu işlemi (Duyvesteyn ve ark. 1995) .....	28
1.11. Solvotermal yöntem ile sentezlenen farklı morfolojilerdeki ZnO (Özer 2006).....	30
1.12 Mikro dalga destekli yöntem ile elde edilmiş ZnOnun TEM görüntüleri(Wang ve ark. 2004)	31
1.13 Zhao ve arkadaşlarının iki elektrotlu deney düzeneği ile sentezlediği ZnO filminin SEM görüntüleri (Zhao ve ark. 2011) .....	32
1.14. Kim ve arkadaşlarının iki elektrotlu deney düzeneğinde yüksek gerilimde (+20,0 V) çinko metali yüzeyinde oluşturulan ZnO tozu.....	33
1.15. Elias ve arkadaşlarının üç elektrotlu deney düzeneğinde, ZnCl <sub>2</sub> 'nin farklı başlangıç derişimlerinde; (a) 5 x 10 <sup>-5</sup> M; (b) 1 x 10 <sup>-4</sup> M; (c) 5 x 10 <sup>-4</sup> M ve (d) 1 x 10 <sup>-3</sup> M sentezlenen ZnO nano tel'lerinin SEM görüntüleri .....	34

1.16. Üç elektrotlu elektrokimyasal ZnO biriktirme düzeneği.....	34
1.17. Çinko metalinin farklı elektrolit derişimlerinde, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH içerisindeki voltamogramları.....	36
1.18. Çinko oksit ile gliserinin ısı ile çinko gliserat kompleksi oluşturulmasının genel mekanizması.....	37
1.19. Çinko gliserat mikrostiklerinin SEM görüntüleri .....	38
2.1. Magnezyum için elektroliz işleminde kullanılan elektrolitik hücrenin şematik gösterimi.....	43
2.2. Bir elektroliz deneyinin şematik diyagramı.....	44
2.3. Ag/AgCl elektrot (gümüş-gümüş klorür elektrot) elde edilmiş 3 fazlı elektrota bir örnek.....	47
2.4. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi	49
2.5. Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram .....	50
2.6. T=65 °C, V= -0,9V ve 0,1 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> büyütme parametreleriyle oluşturulan ZnO ince filmin elektron kırınım görüntüleri (Weng ve ark. 2005). .....	52
2.7. XRD Sisteminin şematik gösterimi.....	53
2.8. Taramalı elektron mikroskopunda, örnek yüzeyden alınan sinyallerin şematik gösterimi.....	54
3.1. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan deney düzeneğinin (a) şematik gösterimi ve (b) gerçek fotoğrafı .....	57
3.2. Kullanılan (a) tetrabütülamonyum perklorat, (b) tetrabütülamonyum tetrafloroborat, (c) tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat ve (d) lityum perklorat destek elektrolitlerin molekül yapıları .....	58
4.1. 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sulu çözelti ortamında çalışma elektrodu sırasıyla (mavi) platin, (kırmızı) çinko metaline ait voltamogramlar.....	61
4.2. Doğrusal voltametri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun 0,1 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolitli sırasıyla, (a) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:5), (b) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:1), (c) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (5:1) ve (d) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:0) çözücü ortamlarındaki alınan voltamogramları.....	62
4.3. (a) H <sub>2</sub> O + 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , (b) CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , (c) DMSO + 0,1 M LiClO <sub>4</sub> Çözücü/elektrolit sistemleri içerisindeki Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar.....	63

4.4. Asetonitril çözücü ortamlarında sırasıyla, (a) 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , (b) 0,1 M TBABF <sub>4</sub> , (c) TBAPF <sub>6</sub> ve (d) 0,1 M TBAP destek elektrolitlerinde Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar .....	64
4.5. Sulu (a) 1,0 M LiClO <sub>4</sub> , (b) 0,5 M LiClO <sub>4</sub> ve (c) 0,1 M LiClO <sub>4</sub> çözeltileri içerisindeki Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar .....	65
4.6. Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun H <sub>2</sub> O + 0,1 M LiClO <sub>4</sub> çözelti ortamında sırasıyla (a) -0,8 V, (b) -0,4 V, (c) 0,0 V, (d) + 0,2 V, (e) + 0,8 V ve gerilimlerinin 2 saat uygulanması sonucunda ölçülen voltamogramlar .....	67
4.7. Zn metalinin, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sulu çözeltisinde, (a) - 0,8 V, (b) - 0,4 V, (c) 0,0 V, (d) + 0,2 V, (e) + 0,8 V ve (f) + 1,2 V yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ve (g) saf standart ZnO'ya ait XRD spektrumları (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	68
4.8. Zn metalinin, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolitli sulu çözeltisinde (a) - 0,8 V, (b) -0,4 V,(c) 0,0 V,(d) +0,2 V ve (e) +0,8 V sabit gerilimlerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri (t: 7200s) .....	69
4.9. 0,1 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren (a) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:5) (v:v), (b) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:1) (v:v), (c) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (5:1) (v:v), (d) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:0) (v:v) çözücü karışımlarında +0,2 V gerilimle elde edilen yük zaman eğrileri (Çalışma elektrodu: Zn) .....	71
4.10. 0,1 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren, (a) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:0) (v:v), (b) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (5:1) (v:v), (c) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:1) (v:v), (d) H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:5) (v:v) çözücü karışımlarında elde edilen ZnO tozlarının SEM fotoğrafları (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	72
4.11 (a) 0,1 M, (b) 0,5 M LiClO <sub>4</sub> ve (c) 1,0 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren +0,2 V gerilimle elde edilen yük/ zaman eğrisi (Çalışma elektrodu: Zn) .....	74
4.12. Zn metalinin H <sub>2</sub> O çözücü ortamında sırasıyla, (a) 1,0 M LiClO <sub>4</sub> , (b) 0,5 M LiClO <sub>4</sub> ve (c) 0,1 M LiClO <sub>4</sub> elektrolit sulu çözeltide yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumları (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	75

- 4.13 Zn metalinin (a) 1,0 M LiClO<sub>4</sub>, (b) 0,5 M LiClO<sub>4</sub> ve (c) 0,1 M LiClO<sub>4</sub> elektrolit içeren sulu çözeltide yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}:+0,2$  V, t: 7200s).....75
- 4.14. 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit sulu çözeltide (a) 0 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm karıştırma koşullarında, +0,2 V gerilimle elde edilen yük zaman eğrileri (Çalışma elektrodu: Zn) .....77
- 4.15. Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit sulu çözeltide (a) 0 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm karıştırma koşullarında yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}:+0,2$  V, t: 7200s).....78
- 4.16. Zn metalinin, 1,0 M LiClO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde (a) 0 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm karıştırma koşullarında yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}:+0,2$  V, t: 7200s) .....78
- 4.17. Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitli sulu çözeltisinde 600 s, 1200 s, 3600 s, 5400 s, 7200s, 14400s sürelerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}:+0,2$  V) .....80
- 4.18. 0,1 M TBAP asetonitril çözelti ortamında (a) platin ve (b) çinko metaline ait doğrusal voltamogramlar .....82
- 4.19. (a) Asetonitril, (b) Etil alkol, (c) Dimetil sülfoksit çözücülerine 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin çözücü/elektrolit sistemleri içerisindeki Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar .....83
- 4.20. 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözelti ortamında (a) -0,2 V, (b) +0,2 V, (c) +0,6 V, (d) +1,0 V, (e) +1,2 V ve (f) +1,8 V gerilimlerde elde edilen yük zaman eğrileri (Çalışma elektrodu: Zn).....85
- 4.21. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde, (a) -0,2 V, (b) +0,2 V, (c) +0,6 V, (d) +1,0 V, (e) +1,2 V ve (f) +1,8 V gerilim değerlerinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (t: 7200s) .....86
- 4.22. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde, (a) -0,2 V, (b) +0,2 V, (c) +0,6 V, (d) +1,0 V, (e) +1,2 V ve (e) +1,8 V gerilim değerlerinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri (t: 7200s) .....88

4.23. Zn metalinin, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> ve 0,2 M gliserin içeren sulu çözeltide yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (V <sub>sabit</sub> : +0,2 V, t: 7200 s).....	89
4.24. Zn metalinin, (a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M TBAP, 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (V <sub>sabit</sub> : +0,2 V, t: 7200 s) .....	91
4.25. 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine ilave edilen (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4 M TBAP destek elektrolitli ortamda elde edilen yük/ zaman eğrisi (Çalışma elektrodu: Zn, V <sub>sabit</sub> = +0,2 V).....	92
4.26. 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine ilave edilen (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4 M TBAP destek elektrolitli ortamda elde edilen maddelere ait XRD spektrumları.....	93
4.27. 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine eklenen, (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4 M TBAP destek elektrolit ortamında elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri (V <sub>sabit</sub> :+ 0,2 V, t: 7200 s).....	94
4.28. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisine eklenen (a) 0,01, (b) 0,02, (c) 0,05, (d) 0,1 ve (e) 0,5 M gliserin ortamında elde edilen yük/ zaman eğrisi (Çalışma elektrodu: Zn, V <sub>sabit</sub> = +0,2 V).....	95
4.29. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisine eklenen, (a) 0,01 M, (b) 0,02 M, (c) 0,05 M, (d) 0,1 M ve (e) 0,5 M gliserin ortamında elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	96
4.30. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisine eklenen, (a) 0,05 M, (b) 0,1 M ve (c) 0,5 M gliserin ortamında elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	97
4.31. Zn metalinin 0,1 M TBAP ve 0,01 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri ( V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200 s).....	98
4.32. (a) Gliserinin molekül yapısı, (b) Gliserat anyonunun molekül yapısı ....	99
4.33. 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde (a) 0, (b) 100, (c) 200, (d) 400 ve (e) 1000 rpm karıştırma hızlarında elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s) .....	100
4.34. 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içerev asetonitril çözeltisinde (a) 0 rpm, (b) 100 rpm, (c) 400 rpm ve (d) 1000 rpm karıştırma hızlarında elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	101

- 4.35. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen maddelere ait TG/DTA eğrileri (Vsabit:1,0V, t: 7200s).....102
- 4.36. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen ZnGly'nin kalsinasyon işlemi sonrası ZnO'ya dönüşümüne ait TEM görüntüleri (Vsabit:1,0 V, t: 7200s) .....103
- 4.37. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen ZnGly'nin kalsinasyon işlemi sonrası ZnO'ya dönüştürülen tozlara ait SEM görüntüleri (Vsabit:1,0V, t: 7200s).....104
- 4.38. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltilisine, (a) 0,01 M , (b) 0,1 M ve (c) 0,5 M gliserin eklenmesiyle elde edilen maddelerin kalsinasyon işlemi, sonrası XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}:+0,2 \text{ V}$ , t: 7200s) .....105

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. ZnO'nun endüstriyel sınıflandırması (Moezzi ve ark. 2012) .....	7
2.1. Bir volta hücresinde meydana gelen reaksiyonlar .....	44
2.2. Bir elektroliz hücresinde meydana gelen reaksiyonlar .....	45
4.1. Çinko metalinin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği farklı çözücü/elektrolit sistemleri .....	60
4.2. 0,1 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren farklı oranlarda H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN karışımlarından elde edilen toplam yük değerleri (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	72
4.3. Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun 0,1 M LiClO <sub>4</sub> destek elektrolitinde, +0,2 V geriliminde, 2 saat sonunda farklı destek elektrolitleri kullanıldığından geçen toplam yük miktarları .....	75
4.4. Zn metalinin farklı derişimlerde LiClO <sub>4</sub> içeren sulu çözeltilerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumlarında Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları .....	76
4.5. Zn metalinin 0.1 M LiClO <sub>4</sub> içeren sulu çözeltilerinde farklı karıştırma koşullarında yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumlarında Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları. ....	77
4.6. Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin destek elektrolitinde, farklı gerilimlerde, 2 saat sonunda geçen toplam yük miktarları .....	85
4.7. 0,1 M gliserin içeren farklı derişimlerde TBAP destek elektrolitleri içeren sistemlerde elde edilen toplam yük değerleri (V <sub>sabit</sub> :+0,2 V, t: 7200s).....	91
4.8. Zn metalinin farklı derişimlerdeki TBAP ve 0,1 gliserin içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltilerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumlarında Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları .....	93



## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Çinko oksit, binlerce yıldır çeşitli uygulamalarda kullanılan ve günümüzde yıllık üretimi bir buçuk milyon tona yaklaşan bir mühendislik malzemesidir (Frederickson ve ark. 2005). Bu çalışmada, ZnO' nun heyecan verici yeni teknolojik gelişmelere uygulanabilirliği, bize ilham vermiştir.

### 1.1. Çinko Oksit

ZnO, M.Ö. 2000 yıllarından beridir ilaç ve merhemlerde kullanılan bir bileşiktir (Haliouave ark. 2005). Daha sonraları ZnO cevheri, pirinç için çinko kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu kullanım şekli, Romalılara atfedilmiş olsa da; bir yüzyıl kadar öncesinde Hindistan'dan gelmiş olabilir (Biswas, 1987). Pirinç, çinko tozunun, kömür ve granül şeklindeki bakır ile karışımının eritilmesiyle üretiliyordu, fakat pirinç eritme ocağının duvarları ve bacalarında bir yan ürün olarak beyaz çinko oksit tozu sentezlenmekteydi. Daha sonrasında, Romalılar tarafından cadmia fornacis (fırındaki birikme) olarak bilinen bu madde merhem olarak kullanılmak üzere saflaştırıldı. Cilt losyonlarında ZnO kullanımı, İngilizce konuşulan ülkelerde ve ülkemizde de "kalamine losyonu" olarak bilinen, demir oksit ile bulamacı şeklinde günümüze kadar gelmiştir (Frederickson ve ark. 2005). Yaklaşık M.S. 1100 yıllarından itibaren, Hindistan ve İran'da ZnO üretimi hakkında zengin bir gelenek vardır. 1600 yıllarından itibaren Çin'de, çinko metali üretiminde önemli bir yer edinmiştir (Polo 2011).

İlk olarak 1700'lerde, çinko metali oksidasyonu ile, ZnO'nun kasıtlı üretimi Almanya'da, beyaz pigment olarak; 1781 yılından itibaren bu yollarla Fransa'da gerçekleştirilmiştir. Bu yeni pigment (çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen), "beyaz kurşun"(bazik kurşun karbonat) ile kıyaslanıldığında, daha iyi kapaticılık özelliği vardı ve kükürtlü gazların varlığında koyulaştırılmazdı (Auer ve ark. 2005). 19. yüzyılda, büyük ölçekli üretim yapabilen iki proses geliştirildi. Bunlar indirekt (Fransız) yöntemi ve direkt (Amerikan) yöntemi olarak bilinir. Bu prosesler, günümüzde de hala kullanılmaktadır.

19. yüzyılın ikinci yarısında, kauçuğun kükürtle sertleştirme (vulkanizasyon) işleminin zamanını azaltmak için ZnO kullanıldı. 1906 yılında Oenslager tarafından vulkanizasyon için ilk organik gaz keşfine kadar, kauçukta katkı maddesi olarak kullanılan karbon siyahı yerine geçen çinko oksit, 1912 yılına kadar kullanılmıştır (Auer ve ark. 2005; Nieuwenhuizen 2001). Günümüzde de kauçuk sanayi, üretilen ZnO'nun büyük bir bölümünü tüketmektedir.

Beklendiği gibi, çinko metali ve ZnO arasında yakın, endüstriyel ve ticari bir ilişki vardır. Çinko, demir, alüminyum ve bakırdan sonra dünyanın dördüncü en çok kullanılan metalidir. En yaygın çinko üretim prosesi, sülfürlü cevherler arasından hidrometalurjik fırınlama, süzme ve elektro kazanım (hydrometallurgical roast-leach-electrowin ) yöntemidir. Bir ton çinko başına yaklaşık 15 GJ enerji harcanmaktadır ki; bunun %80'i elektroliz için kullanılmaktadır (Moors ve ark. 2006). 2009 yılında küresel yıllık çinko üretimi 11 milyon ton olmuştur (Tolcin 2011).

ZnO ve Zn sanayi arasındaki bu iç içe ilişkiyi, dikkate almak önemlidir. Her ikisinde birbiri için hammadde olabilmektedir. Örneğin, % 5 ile %15 çinko kaplı banyolarda, çinko külü veya cürufu tekrar toplanır ve bu, ZnO üretimi için önemli bir hammaddedir (Yılmaz ve ark.2010). Çinko atık üreten diğer endüstriler döküm, eritme, hurda geri dönüşümü ve hurdadan elektrik ark yöntemi ile çelik üretiminde kullanılmaktadır. Bu atıklar (Örneğin Simonkolleite minerali,  $Zn_5(OH)_8C_{12}(H_2O)$ ), %10 ile %96 oranında çinko ihtiva edebilir (Cashman 2002).

Çinko, kauçuğa %3-4 oranda ZnO eklenmesiyle, ZnO üretiminin %50 ile %60'ı kauçuk endüstrisinde kullanılmaktadır (Auer ve ark. 2005; Perl 1997). 2010'un küresel hâsılatı 25 milyon tondur; yaklaşık yarısı kauçuk endüstrisinde, diğer yarısı da lastik endüstrisinde kullanılır. Tipik bir araba lastiğinde yaklaşık 100 gram çinko oksit bulunmaktadır (Khin ve ark. 2011).

## 1.2. Çinko Oksitin Özellikleri

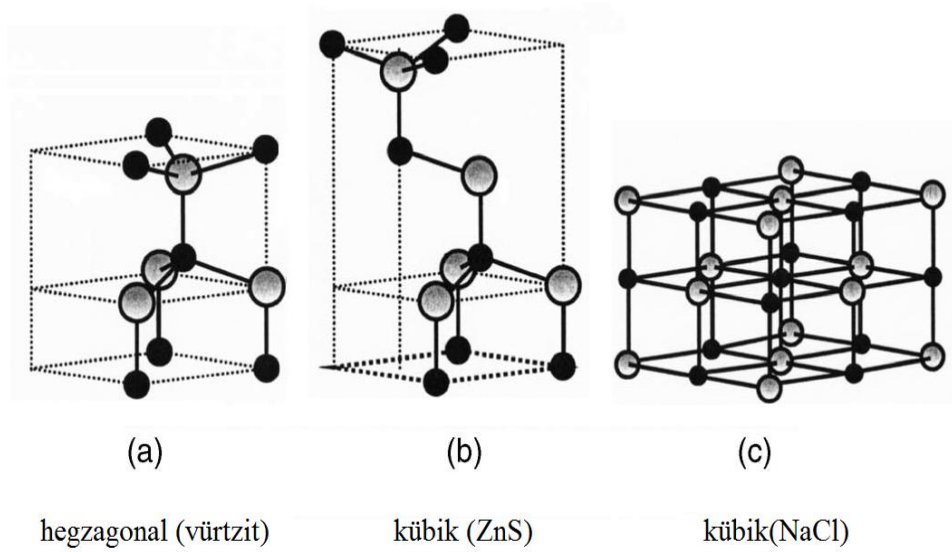
ZnO optik, elektriksel ve termal özellikleriyle çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, yüksek kırılma indisi (1,95-2,10) pigment uygulamalarında yararlı iken, uygun katkıları ile bir elektrik iletkeni olabilir veya

son derece yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığı (en az  $\sim 1800$  °C) ile çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Fiziksel ve kimyasal bu özellikleriyle kauçuk malzemesinde katkı maddesi olarak yarar sağlamaktadır. Alternatif olarak, yüzey alanının benzeri kimyasallara göre yüksek olması, kükürt giderme fabrikalarında reaktif olarak tercih edilmektedir.

Bir yarıiletken olarak ZnO'nun, opto-elektronik ve saydam iletken filmlerde uygulamaları da vardır. Bu malzeme, hem çok çeşitli özellikleriyle hem de çeşitli morfolojilerde bulunabilmesiyle birçok üretici ve kullanıcı için tek tercih haline gelmiştir.

### 1.2.1. Kristal Yapısı

ZnO'nun bilinen 3 farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Bunlar hegzagonal (vürtzit) yapı, kübik (ZnS tipi) yapı ve nadiren kübik (NaCl tipi) yapılarıdır (Şekil 1.1) Oda koşullarında, termodinamik olarak en kararlı yapısı, vürtzittir. Kübik (ZnS tipi) yapısı yarı kararlı olup, sadece kristal yapısına uyumlu bir malzeme üzerinde tek kristal olarak (epitaksiyel büyüme) büyütülebilmektedir. Kaya tuzu yapısı ise, sadece aşırı basınç ( $\sim 2$  GPa) altında kararlıdır (Özgür 2005).



Şekil 1.1. ZnO kristal yapıları (Özgür 2005)

### 1.2.2. Toksikolojisi

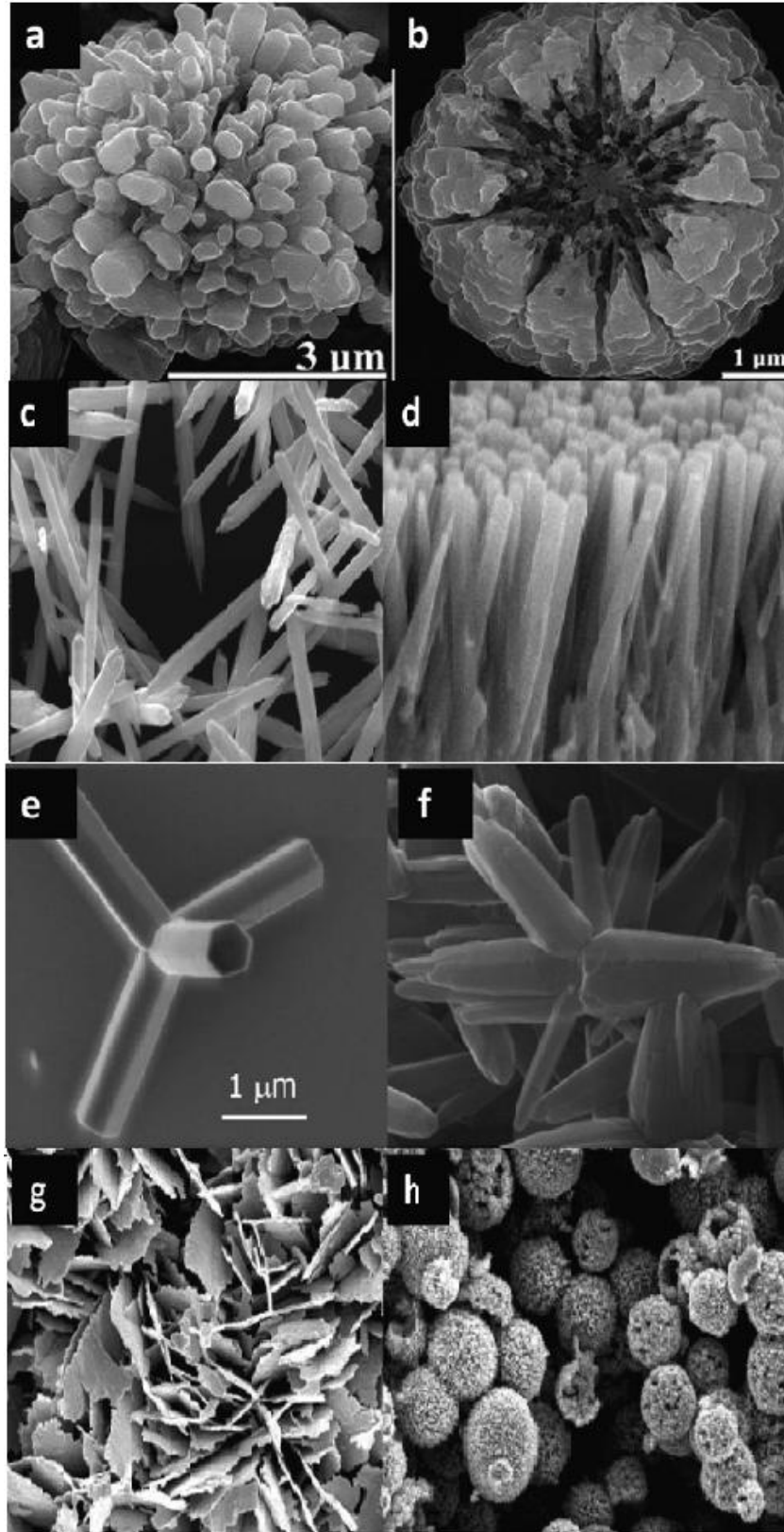
Çinko oksit genellikle toksik olmayan bir malzeme olarak sınıflandırılır. Çinko oksit cilt ve gözlerde tahrişe neden olmaz ve insanlarda kanserojenik, genotoksisite ve üreme toksisitesine bağlı henüz hiçbir kanıt yoktur (Auer ve ark. 2005; Patnaik P. 2003). Ancak ZnO tozunun solunumu veya ağızdan alınmasıyla, titreme, ateş, öksürük ve göğüste daralma oluşmaktadır. Bu nedenle, paketlenme, taşıma, deney koşullarında işleme hazırlarken, gerekli güvenlik önlemlerinin alınması gerekmektedir. Avrupa Birliği'nin son tehlike sınıflandırmasına göre, çinko oksit N; R50-53 sınıfındadır. Bu nedenle, bu ülkelerde ZnO paketleri "UN3077-class-9, Çevreye Tehlikeli Madde" olarak işaretlenmiştir (Regulation EC 2008). Suda çözünen çinko bileşikleri insan hayvan ve bitkilerde eser miktarda bulunmasına rağmen, suda yaşayan organizmalar için ekotoksik olarak kabul edilir (Auer ve ark. 2005; Heideman ve ark. 2006). Örneğin, Tetrahymena thermophila adlı sucul tek hücreli canlılarında geliştirilen modelde, ZnO çözülmesiyle ( $Zn^{+2}$  katyonu oluşmasıyla), ZnO'nun ekotoksik olduğu belirlenmiştir. Çinko oksitin tozu, nano tanecikli hali ve  $Zn^{2+}$  katyonlu herhangi bir çözeltisinin toksisiteyi birbirine çok benzemektedir (Mortimer 2010).

Çinko oksitin nano tanecikli formu 1990'ların sonunda, UV radyasyonunu engellemek için güneş koruyucu bileşimleri geliştirilmesinde kullanılmıştır. İnsan sağlığı ve çevreye verebileceği olumsuz etkilerinin olabileceği, zaman zaman dile getirilmiştir. Bununla birlikte, mevcut kanıtlar ZnO parçacıklarının veya nano canlı cilt hücrelerine nüfuz etmediğini ve cildin dışında kaldığını göstermektedir (Nohynek ve ark. 2007).

### 1.2.3. Çinko Oksit Taneciklerinin Morfolojisi

ZnO parçacıkların morfolojisi; sentez yöntemi, işlem koşulları, sentezdeki öncü maddeleri, sistemin pH'sı veya reaktantların derişimlerinin değiştirilmesi suretiyle değişebilmekte ve kontrol edilebilmektedir. Çeşitli morfolojileri Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Endüstriyel üretim yollarıyla, çinko oksit nodüler tipte (0,1-5  $\mu m$ ) ve iğnemsî tipte (0,5-10  $\mu m$ ) üretilebilmektedir. Klasik sentez

yöntemleriyle, sünger tipte topaklaşan 50 µm büyüklüğünde tanecikler sentezlenebilmektedir (Auer ve ark. 2005; ASTM Standards, 2005). Bununla birlikte, ZnO'nun diğer birçok morfolojisi, farklı sentez yollarının deney koşullarına bağlı olarak çeşitlenmektedir. Bu morfolojilerin isimleri oldukça değişiktir. Bunlara örnek olarak; nanoçubuk (Wang ve ark. 2008; Wang 2004a), nano-plaka (Jang ve ark. 2008), nano-yaprak (Kakiuchi ve ark. 2006), nano-tripod (Mahmud ve ark. 2006), nano tetrapods (Shen ve ark. 2009), nano tel (Ding ve ark. 2009), nano-şerit (Ding ve ark. 2009); Wang 2004b), nanotarak ve nanotestere tipi (Wang 2004b), nano-yay, nano-spiral ve nano-saylangoz burgusu tipi, nano-halka, nano-kafes (Wang, 2004a; Wang, 2004b), nano-iğne (Özgür 2005; Yu ve ark. 2009), nano-tüp (Wang 2004a, Ashfold 2007), nano-donut tipi, nanopervane tipi (Özgür 2005) ve nano-flowers (Xie 2009) verilebilir. Bu farklı morfolojilerdeki ZnO'ların bazılarına ait SEM görüntüleri Şekil 1.2.'deki gibidir.



Şekil 1.2. ZnO'nun çeşitli morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (a),(b) nano-flowers, (c), (d) nano çubuk, (e) nano-tripod, (f) nano tetrapods, (g) nano-yaprak ve (h) nano top

#### 1.2.4. Endüstrideki Sınıflandırılması

Çinko oksitinin endüstride birçok sınıfı mevcuttur. Bu farklı sınıflandırmadaki farklılıklar ZnO tozunun saflığına, bileşimine ve spesifik yüzey alanına bağlıdır. Bazen de üretim yöntemine bağlı olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmaların bazıları Çizelge 1.1’de verilmiştir. Ancak birçok üreticinin kendi adlandırması vardır. Farklı saflık gereksinimlerinden veya farklı spesifik yüzey alanlarına ve kristalliklerine göre de sınıflandırılmaktadır.

Çizelge 1.1. ZnO'nun endüstriyel sınıflandırması (Moezzi ve ark. 2012)

ZnO sınıfı	Sembolik saflık (%)	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Üretim Yöntemi
Altın Mühür	99,995	4-7	Fransız Yöntemi
Pharma Grade	99,8–99,9	3-9	Fransız Yöntemi
Beyaz Mühür	99.8	3-5	Fransız Yöntemi
Yeşil mühür	99,6–99,7	4-10	Fransız Yöntemi
Kırmızı Mühür	99,5	3-5	Fransız Yöntemi
American Grade	98,5–99,5	Max. 3	Amerikan Yöntemi
Active Grade	93–98	Min. 30	Klasik Yöntem
Feed Grade	90–99	-	Diğer Yöntemler



#### 1.2.4.1. Toz Haldeki Çinko Oksit

Toz haldeki ZnO'nun çoğu "Fransız" veya "Amerikan" yöntemleri ile üretilir. Bu iki yöntemde de değinilecektir. Spesifik yüzey alanı, kullanılan yöntemle bağı olarak 1 ile 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> aralığında değişir. Düşük spesifik yüzey alanı nedeniyle "aktif" olarak kabul edilmemektedir. Yüksek kristallığe sahip çinko oksit ise, yüksek sıcaklıklı yöntemlerle oluşturulmaktadır.

Yüksek spesifik yüzey alanına sahip düşük kristallikli çinko oksit (genellikle 30-70 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> veya daha fazla), aktif ZnO olarak bilinir. Spesifik yüzey alanının 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'den daha yüksek olmasını sağlamak için, çökelme ve kalsinasyon sıcaklıklarının kontrol edilmesi gerekmektedir (Walde ve ark. 1990).

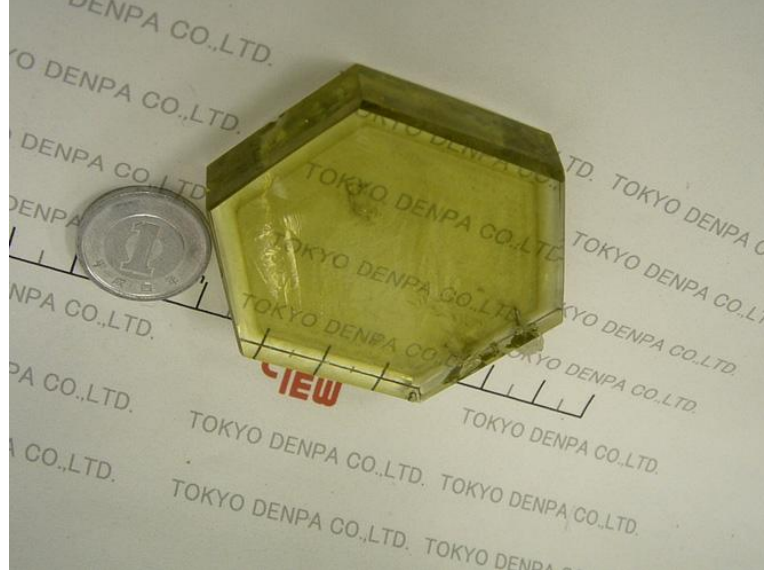
Karbonatın ayrıştırılarak çökmesi gibi yüksek sıcaklıklı diğer klasik yöntemlerle, orta kristallikte çinko oksit üretilmektedir. Klasik yöntemlerle üretilen çinko oksitin normal bir yüzey alanı (yani aktif olmayan), ortalama 10-30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> aralığında ve maksimum olarak da 50-60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> civarındadır (Moezzi ve ark. 2011).

#### 1.2.4.2. Tek Kristal Çinko Oksit

Çinko oksitin tek kristalleri elektronik uygulamaları için önemlidir. Bunlar, kullanılan büyüme yönteminden bağımsız olarak, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında sentezlenebilmektedir. İletkenliklerine göre, iki tipte kristali (n-tipi ve p-tipi) yarı iletken kristallerdir. P-tipi polikristalin filmlerin sentezinin başarılı olduğu iddia edildiği halde, bu güne kadar oldukça zor olduğu kanıtlanmıştır (Janotti ark. 2009; Look ve ark. 2004; Jacobs ve ark. 2010).

Hidrotermal büyüme yöntemi, günde 0,1-1 mm'lik bir büyüme oranı ile en büyük kristalleri verir, ancak oldukça yavaştır (Schulz, 2008; Jacobs ve ark. 2010). (Şekil 1.3) Buhar fazı büyütme yöntemleri ise daha hızlıdır, ancak o da günde 7-8 mm'lik bir büyüme oranına sahiptir. Bu iki kristal büyüme yöntemlerine alternatif olarak, eriyikten kristal büyütme yöntemi de rapor edilmiştir (Look ve ark. 2004; Schulz ve ark. 2006).





**Şekil 1.3.** Tokyo Denpa Co., Ltd. (Japan) tarafından hidrotermal yöntemle üretilen ZnO tek kristali

### 1.2.5. Optik Özellikleri

Son dönemde ZnO'nun araştırılmasında yaşanan artışın büyük bir kısmı, optoelektronik özelliğinin birçok uygulamada kullanılma potansiyelidir (Hsu ve ark. 2006). Bu potansiyel, optoelektronik cihazlarda (örneğin, LED'ler, laser diodesand fotodetektörler) kullanılan GaN temelli bileşiklerin yerine, ZnO gibi ucuz, toksik olmayan ve mavi-UV ışık aralığında çalışabilen bileşiklerin kullanabilme ihtimalidir. Çinko oksit ile GaN'nin ortak özellikleri karşılaştırıldığında; ZnO oda sıcaklığında 3,37 eV' luk ve GaN ise 3,39 eV bant aralığına sahiptir ve ayrıca ZnO çok daha yüksek uyarım (aktivasyon) enerjisine sahiptir. Bu nedenle, az enerji harcanarak etkin bir emisyon değeri elde edilebilmesi nedeniyle mavi-UV ışık aralığında kullanılan fotonik malzemeler arasında kendine bir yer edinmiştir (Look ve ark. 2004).

ZnO'nun bir diğer optik özelliği ise yüksek kırınım indisidir ( $\sim 2,0$ ). Elmastan hemen sonra gelen kırınım indisi nedeniyle, beyazlaştırıcı pigmentler ve UV-koruyucular içerisinde etkin bir kullanıma sahiptir (Wang, Z.L. 2004).

### 1.2.6. Elektriksel, Manyetik ve Termal Özellikleri

Çinko oksit yaygın araştırılan yarı iletkenlerden biridir. Kristal yapısında bulunan oksijen boşlukları aralarında yer alan çinko atomu sayesinde ZnO; n-tipi yarı iletkenler sınıfında değerlendirilir ve p-tipi kristalinin oluşum koşullarının zor olması sebebiyle bazı alanlarda kullanılamamaktadır (Ellmer ve ark. 2008; Hirschwald 1985). Bu anizotropik kristal yapısına sahip olması sonucunda, ZnO'nin yönlere bağlı elektriksel özellikleri de değişim göstermektedir. Kristalin elektriksel direnci iyonik bağlı a-yönünde  $3 \Omega \text{ cm}$  olarak ölçülürken, kovalent bağlı c-yönünde  $8,1 \Omega \text{ cm}$  olarak ölçülmüştür (Klingshirn, 2007).

1960 yılında, ZnO büyük bir elektromekanik bağlantı katsayısı ile piezoelektrik yarı iletken kristali olduğu keşfedilmiştir (piezoelektrik kristaller, mekanik enerjiyi elektrik sinyaline veya tam tersini yapabilir). Piezoelektrik davranışının kökeni, çinko ve oksijen atomlarının tetrahedral yapıda bağlanarak oluşturduğu kristal yapısında saklıdır. Bu yapısal özelliği, ses dalga aygıtlarında ZnO'nun ince bir tabaka halinde yüzeye uygulanarak kullanılmasına, sebep olmuştur. Diğer uygulamaları, rezonatörler (rezonatör, bir devredeki belirli bir frekanstaki titreşimleri diğer bir devreye geçiren alet, ses yansıtıcısı), taramalı mikroskopun ucunda bulunmaktadır (Ellmer ve ark. 2008; Karpina ve ark. 2004).

1946 yılında, çinko oksitin belirli oranda NiO ile yer değiştirdiğinde ferrit esaslı malzemelerin manyetik özelliklerini arttırdığı bulunmuştur. Örneğin %35'lik bir ZnO ilavesi ile ferritin başlangıçtaki manyetik geçirgenliğini (permeability) %3000 oranında arttırdığı görülmüştür. Bu etkinin temelleri, yapıya ilave edilen  $\text{Zn}^{+2}$  atomları  $\text{Fe}^{+3}$  atomlarını tetrahedral konumlarından iterek,  $\text{Ni}^{+2}$  atomlarının terk ettiği oktahedral konuma geçmekte ve bu birimdeki manyetik özellik taşıyan atom sayısının artmasıdır. Tetrahedrellere oranla sayıca daha çok manyetik atom bulunduran oktahedral üniteler, manyetik özelliklerin keskin bir şekilde artmasının en büyük nedenidir (Snoek 1946).

Çinko oksitin ferromanyetizma özelliği, ZnO'ya katkılanmış ferro (Fe, Co, Ni vb.), paramanyetik (Mn, Cr, Li vb.) veya manyetik olmayan (Ti, V, Cu vb.) elementlerin katkılanması sonucu ortaya çıkabilir. Yarı iletken malzemelerin

mikroişlemcileri için kullanılırken; manyetik malzemeler, harici bellek cihazları için kullanılır (Ellmer ve ark. 2008).

Çinko oksitin nispeten yüksek ısı kapasitesi ve ısı iletkenliği vardır (Porter 1991). ZnO' in özgül ısı kapasitesi, 630 °C de yaklaşık 40 J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup> den, yaklaşık 50 J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup> e artırdığı bildirilmiştir (Dean 1999). Oda sıcaklığında termal iletkenliği yaklaşık 50 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> dür; ancak gözenekliliğindeki ve sıcaklığındaki artışa bağlı olarak, 15 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>'e düşer (Cheng ve ark. 2009; Gadzhiev 2003). Çinko oksit oda sıcaklığında nispeten düşük bir genleşme katsayısına sahiptir, ancak o da gözenek ve sıcaklığındaki artışa bağlı olarak, 3 ile 8 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> artar (Gadzhiev 2003).

Çinko oksitin termokromik özelliği ise, kristaline veya toz haline 300°C' den yüksek bir sıcaklık uygulandığı zaman, beyaz renkten sarı renge dönüşüdür. Tekrar soğutulduğunda sarıdan beyaz renge geri döner (Auer ve ark. 2005)

### 1.2.7. Yüzey Özellikleri

Çinko oksitin toz veya filminin yüzey özellikleri; algılama, katalizör veya optoelektronik gibi çeşitli birçok alanda önemli bir rol oynamaktadır. Literatürde, ZnO içeren yüzeye, moleküllerin adsorplanarak bazı sentetik gazlardan (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) metanol sentezi için bazı çalışmalar bulunmaktadır (Wöll 2007; Waugh 1992). Bir başka çalışmada, ZnO içeren yüzeyin ıslanabilirliği incelenmiş ve düz yüzeylerde 109 °C maksimum su temas açısı sergilemiştir. Süper hidrofobik olan ZnO, yağ asitleri ile yüzeye uygulandığında, ıslanabilirliğindeki süper hidrofiliklik ve süper hidrofobluğu değiştirilebilmektedir (Zhou ve ark. 2008; Kwak ve ark. 2009). Ayrıca ZnO ile polimerlerin homojen olarak katılanması sonucunda, hidrofiliklik özelliği açısından farklı özellikler elde edebilmek mümkündür (Liufu ve ark. 2004; Tang ve ark. 2006).

### 1.3. Çinko Oksitin Kullanım Alanları

ZnO kullanımı zaman içinde önemli ölçüde değiştirmiştir. Örneğin, foto iletken katkı maddesi olarak fotokopi kâğıtlarında (1970'lerde ZnO'nun en büyük ikinci kullanım alanıydı) ve beyaz pigment olarak boyalarda kullanılırken, günümüzde kauçuk endüstrisinde, seramikte ve hatta petrol ve gaz endüstrisi için sondaj sıvılarında kullanılmaktadır (Sayyadnejad ve ark. 2008). Son araştırmalarda, çinko oksit; LED'ler, transistörler, güneş pilleri ve bellek cihazları gibi uygulamalarda önemli rol almaktadır (Ellmer ve ark. 2008). Günümüzdeki önemli kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir

#### 1.3.1. Kauçuk

ZnO'nun önemli uygulaması kauçuktaki kullanımudur ve bu toplam kullanımının yarısından fazlasına karşılık gelmektedir. Kauçukta, yüksek esneklik verebilmekte, ısı dayanıklılığı ve yüksek ısı iletkenliği sağlamaktadır. Yüksek ısı iletkenliği ve yüksek esneme kabiliyeti dolayısıyla bitmiş parçanın ısı üretmesi daha az olur. Bugün çinko oksit kullanılan temel mineral dolgu olarak kauçuk endüstrisinde önemli miktarda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra doğal kauçuğun kükürt ile işlenmesi aşamasında vulkanizasyon ajanı olarak kullanılmaktadır (DPT 2001).

Vulkanizasyon ajanı olarak, elastomer zinciri üzerindeki klor atomları ile reaksiyona girer. Çinko oksitle beraber kullanılan magnezyum oksit de oluşan HCl asidini nötrleştirir ve pişmeye başlama riskini azaltır. Çoğunlukla çinko oksit ve magnezyum okside “tiuram sınıfı” bir hızlandırıcı da ilave edilebilir (Brydson 1988). Vulkanizasyon işleminde kullanılmasının sebebi; pişme zamanını kısaltmak ve daha az kükürt kullanmaktır. Çinko oksidin aktifleyici etkisi bugünkü kullanımda da önemini devam ettirmektedir.

### 1.3.2. Seramik ve Beton

Çinko oksitin ikinci en büyük kullanım alanı seramik ve beton endüstrisidir. Amerikan ve Fransız üretim yöntemleriyle günümüzde yaygın biçimde üretilmekte ve endüstride kullanılmaktadır.

Seramik ve beton endüstrisi için çinko oksitin, ısı kapasitesinin yüksek olması, ısı iletkenliği ve yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı ile birlikte; genleşme katsayısının da nispeten düşük olması arzu edilen özellikleridir. Sırlı emaye veya seramik formülasyonlarda, sırrın erime noktasını ve optik özelliklerini etkiler. Sırrın esnekliğini arttırdığı gibi çizilmelere karşı korunmasına yardımcı olur. Az kullanıldığında, cilalı ve parlak yüzeyler gelişimine katkıda bulunurken, yüksek miktarda orta, mat ve kristal yüzeyleri oluşturur.

Çinko oksit, yer ve duvar karolarında veya sofr seramiklerinde, metal oksit akı olarak kullanılmaktadır. Örneğin bristol seramik karolarda, 1000 °C'de erimez ve çatlamaz özelliği kazandırmaktadır. Çinko oksit bir süre sonra, buharlaşır ve ardından gaz yakıtlı fırınlar içinde indirgeyici koşullar altında, çinko metale indirgenebilir. Bu özelliği sayesinde yangın esnasında yanmaz özelliği kazandırmaktadır.

Beton için çinko oksit, uzun işlem süresi sağlar ve betonun suya karşı direncini artırır. Portland çimentosu imalatında, ZnO çimento klinker üretimi için ham madde karışımı olarak kullanılabilir. Bu çimento için, küçük miktarlarda %0,25 ZnO ilavesiyle; hidrasyonu 12 saatte kadar uzatırken, %1 ilavesinde ise 2 güne kadar bu süre uzamaktadır. Su kapasitesi ayarlanmasında etkili ve sertleşmede geciktiricidir.

### 1.3.3. Plastik ve Yer Döşemesi Malzemesi

Tipik bir linolyum kompozisyon içeren plastik ve yer döşemesi malzemelerinde yaklaşık %40 oranında bağlayıcı madde, %30 organik dolgu maddesi, %20 inorganik mineral dolgu maddesi ve % 10 renklendirme maddeleri ve %5'e kadar ZnO ihtiva edebilir (Reichwein ve ark. 2005). Plastik polimerlerine (akrilik polimerler, polivinilflorür, epoksi reçine ve naylon-6-6 vb.) ilave edildiğinde, gelişmiş ısı direnci, mekanik dayanımı, su ve yangın dayanımı gibi

özellikler kazandırabilmektedir. Çinko oksit, yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen, doymamış polyester, gibi poliolefin reçinelerinde dengeleyici olarak kullanılabilir. Dengelediği özellikleri, UV absorpsiyonu, termal dengesi ve mukavemet arttırıcılığıdır.

Ürün içinde çok iyi dağılması (homojen görünümlü olması), ürünü etkili bir şekilde mat özelliklerde boyayabilmesi, plastik malzeme ile uyumlu olması, biçimlendirme süresince bozulmaması, gün ışığına (UV ışığına) dayanıklı olması, zehirsiz olması sebebiyle plastik ve yer döşemesi malzemelerinde kullanılmaktadır. Çinko oksitin kullanıldığı bu plastikler; kask, stadyum koltuğu, yalıtım, granül, çanta, elyaf ve filamentler, tarım ve eğlence teçhizatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Hong ve ark. 2007).

#### 1.3.4. Boya ve Kaplama

Günümüzde beyaz pigment olarak büyük ölçüde  $TiO_2$  kullanılmasına rağmen,  $ZnO$  uygulamalarda yaygın olarak kullanılan önemli bir inorganik pigmenttir. Kuru olarak ya da yağ içinde bir macun olarak temin edilebilir. Beyaz pigmentin önemli bir özelliği, görünür bölgede düşük ışık absorpsiyonudur (400-800 nm dalga boyunda). Bununla birlikte saçılmanın gücü; tanecik boyutuna ve ışının dalga boyuna göre değişmektedir (Nieuwenhuizen 2001). Bu nedenle, çinko oksitin parçacık boyutunu kontrol ederek, belirli bir oranda istenen saçılma gücünü kontrol etmek mümkündür.

1980'lerde lâteks bazlı olanlarla bezir yağı bazlı dış cephe boyaları değiştirilmesiyle, boya sektöründe  $ZnO$ 'nun pigment olarak tercihinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Ancak bu eğilim  $ZnO$ 'nun fungistatik özellikleri nedeniyle 1990'larda tersine dönmüştür (Perl 1997). Öte yandan, bir pigment olarak  $ZnO$ ,  $TiO_2$  ile kapaticılığı için rekabet edemez. Bu da doğrudan doğruya kırılma indisi ile ilgilidir.  $TiO_2$ 'nin rutil kristalinin kırılma indisi 2,73'tür ve  $ZnO$ 'nun ortalama kırılma indisi de 2,02'dir. Bu da  $TiO_2$  pigmentinin günümüzde boya sektörüne neden hâkim olduğunu büyük ölçüde açıklamaktadır.

### 1.3.5. Kozmetik ve İlaç

Çinko oksitin UV ışığı absorplama özelliği de bulunmaktadır. Bu özelliğin en çok değerlendirildiği alan kozmetik endüstrisidir. ZnO malzemesinin dermatolojik açıdan insan vücudu ile uyumlu olması ve UV ışığı absorplama özelliği nedeniyle kozmetik sektöründe özellikle güneş kremi üretiminde kullanılmaktadır. Güneş kremleri 200 nm'nin altındaki ZnO tozlarının %5 ile %25 arasında değişen derişimlerde formüle edilmesi ile üretilmektedir. ZnO derişimi arttıkça, elde edilen kremin koruyuculuk özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir (Osterwalderve ark. 2004).

Karbon nano tüplerin keşfi ile son yıllarda nano-çubuk ve nano-tel gibi tek boyutlu (1D) nano yapılara karşı belirgin bir ilgi oluşmuştur (Iijima 1991). Özellikle geçen birkaç sene içerisinde tek boyutlu (1D) yapılar, hacimsel malzemedan farklı olarak kendilerine has yapısal karakteristikleri ve boyut etkileri sonucunda sahip oldukları yeni fiziksel özellikleri nedeniyle hem teorik çalışmalar açısından hem de yeni uygulama alanları açısından ilgi görmektedir. Bu nedenle geniş bir uygulama alanına sahip olan çinko oksit malzemesinin performansının artırılması amacıyla sürdürülen mikro yapı çalışmaları gelecekteki teknolojik uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır (Alivisatos 1996).

### 1.3.6. Ağız ve Diş ile İlgili Yapı ve Malzemeleri

Çinko tuzları, örneğin klorür ve sülfat gibi, diş temizleme macunları ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak kalıcı ve kötü tatları vardır. Çinko oksit, diş macununda bu sorunu hafifletebilmektedir (Regner ve ark. 2007). Diş temizleme bileşimlerinde genel olarak, %0,1-10 ZnO ilavesi, anti plak, anti-bakteriyel veya tartarat ajanı olarak görev yapmaktadır. Anti plak özellikleri olan ZnO kompozisyonlarında,  $Zn^{2+}$  iyonları plak oluşumunu azaltmaktadır. ZnO içeren diş macunu, diş jeli ve diş tozu, patent literatüründe karşımıza çıkmaktadır (Winston ve ark. 1994).

### 1.3.7. Katalizör

1920'lerde çinko oksit ve krom oksit, metanolün karıştırılmasıyla karbon monoksitin hidrojenlenmesinde ana reaktant olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bugün, ZnO, metanol kimya sektöründe çok önemli bir katalizördür.

Bir metanol sentezi katalizörü, yaklaşık dört yıl boyunca aktif olmalı ve aynı zamanda metan ya da etanol gibi diğer istenmeyen türlerin oluşumunu önlemek için seçici olması gerekmektedir. Metanol sentezinin katalitik sürecinde, H<sub>2</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> gazları karıştırılarak kullanılır. Metanol sentezinin ilk yıllarında, yüksek basınç altında (100-350 bar), 320-450 °C'de, ZnO ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü uygulanıyordu. Ancak 1965'te, ZnO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile daha düşük basınçlarda (50-100 bar), daha düşük sıcaklıklarda (200-300 °C) uygulanmak üzere dünya çapında uygulanmaya devam edildi (Tijm ve ark. 2001; Davies ve ark. 1965).

Bugüne kadar bildirilen en verimli metanol katalizörü, Cu, Zn ve Al karbonatların eş çökeltmesi tarafından hazırlanan katalizördür. Sonuçta; elde edilen karışık metal hidroksi-karbonatlar, sonra 300-500 °C'de kalsine edilir ve karışık metal oksitler oluştururlar. Oksitlerin oranı üreticisine bağlı olarak değişkendir ve ortalama aralığı %40-80 CuO, %10-30 ZnO ve %5-10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindedir (Baltes ve ark. 2008).

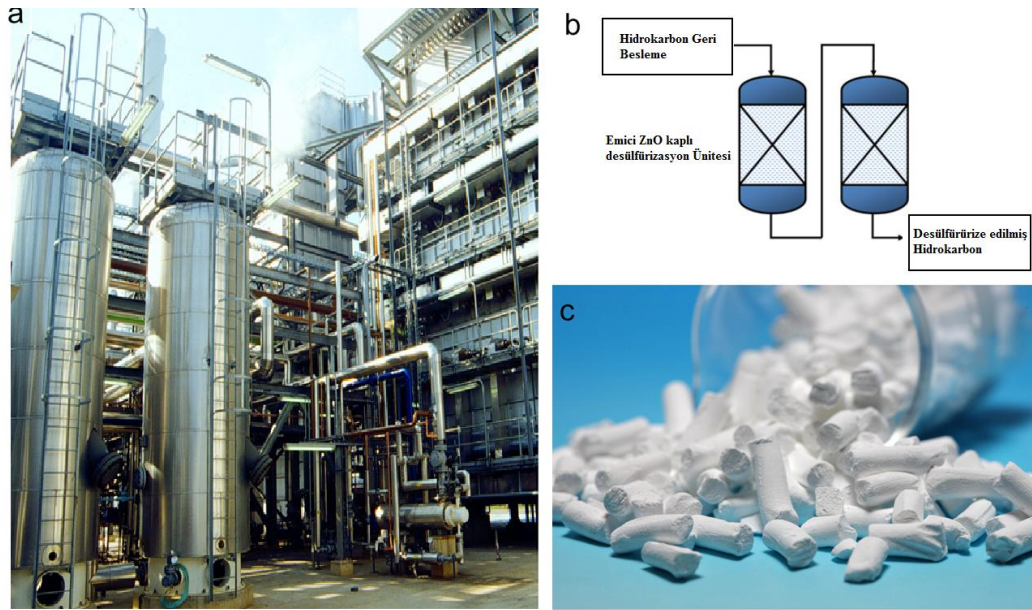
İzo-bütil alkol üretiminde de ZnO, katalizör olarak kullanılmaktadır. ZnO diğer kullanımları kaprolaktam ve (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(O)NH üretimi sırasında sikloheksanondan sikloheksanol dönüştürülmesi için bir katalizör olarak yer almaktadır (Speight 2002).

### 1.3.8. Kükürt Giderici (Desülfürizasyon)

$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$  reaksiyonunun 0-1000 °C'lerde  $\Delta G$ 'si -75 kJ/mol'dür. Bu nedenle ZnO, sıvı ve gazlarda, hidrokarbon gazların içinde bulunan H<sub>2</sub>S gazı için bir tutucu olarak hizmet edebilmektedir (Johnstoneve ark. 1940). Örneğin doğal gaz hammaddeleri, sabit yataklı ZnO reaktörler tarafından desülfüre edilmektedir. İşlem esnasında kükürt miktarını kabul edilebilir



düzeyle indirebilmek amacıyla ZnO'nun spesifik yüzey alanı,  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  üzerinde ve tercihen  $50\text{-}200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aralığında olmalıdır. Tipik olarak granül ya da pellet formunda kullanılır. Çalışma sıcaklıkları  $10\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında, maksimum  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  olabilir. ZnO yeniden elde edilebilir olsa da,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  civarındaki sıcaklıklarda  $\text{SO}_2$ 'in salınımı meydana gelmektedir. Tipik kükürt giderme reaktörü ve emici ZnO kullanarak saflaştırma işlemi şematik olarak Şekil 1.4'te gösterilmektedir.



**Şekil 1.4.** a) Endüstriyel desülfürizasyon ünitesi b) ZnO kullanılan basitleştirilmiş bir hidrokarbon besleme stoku ünitesinin şematik bir diyagramı. c) Kükürt giderme için kullanılan ZnO örneği. (Moezzi ve ark. 2012)

### 1.3.9. Doğalgaz ve Petrol Kuyusunun Sondaj Sıvısı

Sondaj sıvısı (veya yağı) ve gazı sektöründe "çamurlar", soğutmayı veya basıncı, deliklere ve kesimleri olan yüzeylere taşımak için kullanılır. Delme işlemi sırasında, anaerobik koşullar altında sülfat-indirgeyici bakterilerin aktivitesi ile  $\text{H}_2\text{S}$  oluşturulabilir ve sondaj çamurları yayılabilir. Bu zehirli ve korozif gaz sağlık açısından tehlikelidir. Ayrıca, boru hatları, ekipmanların hasarını azaltmak için kontrol edilmelidir. Reaksiyon kinetiği ve emme kapasitesinin avantajlı olması ve toksik olmaması sebebiyle, ZnO oldukça kullanışlı bir sorbenttir. Spesifik yüzey alanı arttıkça, bu alanda kullanımı avantaj haline gelmektedir.

Örneğin, spesifik yüzey alanı  $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olan ZnO ile simüle edilmiş sulu sondaj sıvısı (püskürtme pirolizi ile üretilmiş), 15 dakika içinde  $\text{H}_2\text{S}$ 'i %100 oranında kaldırmaktadır.  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  yüzey alanına sahip ZnO ile hazırlanan sondaj sıvısı ise, 90 dakikada %2,5  $\text{H}_2\text{S}$ 'i uzaklaştırabilmektedir (Sayyadnejad ve ark. , 2008).

### 1.3.10. Gübreler, Hayvan Yemi ve Besin Takviyesi

Çinko eksikliği, vücudu enfeksiyon hastalıklarına karşı savunmasız bırakır. Ayrıca tat ve koku duyularını da zayıflatır. Yaraların iyileşmesi ve görme duyusunun güçlenmesi için çinkoya ihtiyaç vardır. Diyabet ve böbrek hastaları, çinko eksikliğinde çeşitli tehlikelerle karşı karşıyadır. Çinko eksikliği; ayrıca öğrenme güçlüğü, zeka geriliği, bağışıklık sistemi hastalıkları, düşük çalışma kapasitesi, körlük, 'prematüre' ölümler, depresyon ve daha birçok sağlık problemine yol açmaktadır (Klingshirn 2007).

Toprakta çinko eksikliği, dünyada yaygın olarak ortaya çıkan bir sorundur. Bu eksiklik, bitkisel üretimi sınırlamakta ve böylece ciddi boyutta ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Topraklarında çinko eksikliği en yüksek oranda olan ülkelerden biri de Türkiye'dir. Türkiye'de çinko eksikliğinin neden olduğu sorunları gidermede en hızlı çözüm toprakların çinko ile gübrelenmesinin teşvik edilmesidir.

Gübrelemede suda çözülebilir çinko tuzları kullanılabileceği gibi, alternatif olarak ZnO mikrobesein sprelerine ilave edilerek ekinlere verilebilmektedir (Porter F. 1991; Fraley ve ark. 1997). Böylece topraktaki ve bitkideki eksiklik giderilir, dolaylı olarak insanlardaki çinko eksikliğine de bir çözüm olabilmektedir.

ZnO çoğunlukla domuz, kedi, köpek, sığır veya kümes hayvanları için hayvan yemi olarak kullanılır. Edwards ve Baker (1999), hayvan yemi olarak ZnO'nun etkinliği inceledi. Kuzey Amerika tavuk endüstrisinde yaygın olarak bir farklılaşma buldu.

### 1.3.11. Kimyasal Sentezlerde Kullanımı

Yüksek korozyon direnci sağlaması istenilen metal parçalar için uygun olan fosfatlama tipi, çinko fosfattır. Çinko fosfat kaplaması, otomotiv sektöründe ve çeşitli elektronik üretim alet endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır. Suda çözünmez. Çinko fosfat, sulu bir ortam içinde ZnO ve fosforik asit arasındaki reaksiyon ile hazırlanabilmektedir (Danjushevskaya ve ark. 1980).

Çinko borat son yıllarda yangın geciktirici pazarında büyük bir pay kazanmış ve bu payını her geçen gün daha da arttırmaktadır. Çinko borat, yangın geciktirici olmanın dışında mantar, böcek öldürücü olarak ahşap aksamının korunmasında, bor silikat ham maddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Çinko borat üretiminin temel aşaması borik asit ve çinko oksidin stokiyometrik ortamda reaksiyonudur (Ayar 2007).

Çinko dialkilditiofosfatlar (ZDDPs) korozyon önleyici ve bir anti oksidan ajanı olarak, yağlama maddesi endüstrisinde kullanılan yağda çözünür bir bileşiklerdir. Metal dialkilditiofosfatlar, Herbert Freuler tarafından geliştirilmiştir (Freuler 1944). Çinko oksit ZDDPs üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. İlk olarak, dialkilditiofosfat,  $P_2S_5$  ve alkil alkollerin tepkimesiyle oluşturulur. Daha sonra oluşturulan dialkilditiofosfat, ZnO ile çinko dialkilditiofosfat oluşturmak üzere nötralleştirilir (Barnes ve ark. 2001).

Golf topunda kullanılan çinko diakrilat, bir sıvı ortam içinde ZnO-yağ asidi karışımı ile akrilik asidin reaksiyona sokulması yolu ile hazırlanabilir (Tsou ve ark. 2001).

Çinko stearat, çinko oksitten imal edilebilir. Çinko stearat, plastikler için bir stabilizör, kozmetik endüstrisinde plastikleştirici olarak kullanılabilir. Verniklerde, kaplamalar-mürekkeplerde düzleştirici ve kumlaştırıcı ajan olarak kullanılmaktadır.

### 1.3.12. Diğer Kullanımları

Askeride kullanılan işaret veya perdeleme için sis içeriğinde kullanılmaktadır. Havada veya sıvıda ZnO taneciklerinin dağılması ve asılı

kalması sonucu sis (duman) etkisi oluşturur. Bu alanda kullanılmasında, opaklığı, etki süresi, dumanın maliyeti, toksisite ve dağılma özellikleri önemli faktörlerdir (Othmer 1998).

ZnO'nun başka uygulaması özel kağıt kaplamalar, yüksek basınçlı laminat ve duvar kağıdıdır. ZnO kağıt kaplamada yapışkan gücü artırabilmektedir. Yüksek saflıkta ZnO foto-iletken özelliklere sahiptir. UV veya radyasyon uygulandığı zaman deşarj olabilir; negatif elektrostatik yük tutabilir. Bu özellik hakkında 1965 ve 1985 yılları arasında, elektrostatik fotokopi için kullanılan kağıtların üretiminde kullanılmıştır. günümüzde de reçine bağlayıcı ile ZnO karışımı kaplama kağıdında kullanılmaktadır (Tait ve ark. 1962; ASTM Standards 2006).

Bir korozyon inhibitörü olarak, metalik yapıların korozyonunu azaltmak için sıvı veya gazlara ilave edilir. Çinko oksit bir katodik inhibitör ve hidrojen gazı ile suyun indirgenmesinde inhibe edici olarak davranır ve korozyon yavaşlatmaktadır. Örneğin, alüminyum alkalin pillerde, ZnO alüminyum anotun korozyonunu inhibe edebilmektedir (Wang ve ark. 2010).

Çinko oksit, çok farklı türlerde mantarların üreme kontrolünde katkı maddesi olarak kullanılır. Çinko oksit, kendiliğinden bir mantar öldürücü değil, daha ziyade bir fungistat olduğu için, bu tür boya dış cephe yüzeyi üzerinde küf gibi mantarların büyümesini engeller. Onun fungistat etkisi yüzölçümü ile artar. ZnO sporların çimlenmesi büyümesini engeller. Ancak spor hücrelerini öldürmez ya da daha elverişli bir ortama maruz kaldıktan sonra çimlenme engel olamaz çinko oksitin fungistatik özelliği ile birlikte, mantar öldürücüler eklenebilir (Salvin 1944).

### 1.3.13. Potansiyel Kullanım Alanları

Elektronik, yarı iletken, özel optik ve elektriksel özellikleri sayesinde optoelektronik alanda, ZnO'nun gelişmekte olan birçok uygulaması vardır.

Işık yayan diyotlar (LED); yüksek uyarılma enerjisi LED'lerin tasarımında önemli bir faktördür. Çinko oksit, 60 MeV'lik nispeten yüksek uyarılma enerjisi ile, UV / mavi ışık yayıcılar için ümit vaat etmektedir. Son zamanlarda bu alan, Choi ve arkadaşları tarafından gözden geçirilmiştir (Choi ve ark. 2010). ZnO

tabanlı ışın vericilerin üretimi zordur ve düşük özdirence sahip p-kristal tipli ZnO için problem henüz çözülememiştir. Bu sebeple, henüz mavi ışık yayan diyotlar ve organik LED'ler, örneğin UV lazerler gibi uygulamalar, için araştırılmaktadır (Klingshirn 2007; Ellmer ve ark. 2008).

Manyetik yarı iletkenler, spintronikler için (örneğin, entegre bellek aygıtlar ve mikro işlemciler) potansiyeli olan önemli malzemelerdir. Yarı iletken olan çinko oksit için bu alan, yeni yeni araştırılmakta ve yarı-iletken spintronik olarak anlamlı bir ticari uygulaması henüz ortaya çıkmamıştır (Dietl 2010).

Çinko oksit, fotovoltaik teknolojisiile iki farklı açıdan role sahiptir. İlk olarak güneş pillerinin dış kısmında, şeffaf ve iletken olarak kullanılır, ayrıca indiyum oksit elektrodalara alternatif olarak daha ucuzdur ( Klingshirn 2007; Ellmer ve ark. 2008). İkinci olarak, n-tipi ZnO filmler, aynı zamanda fotovoltaik yapının kendisi içinde de kullanılabilir. Örneğin, amorf silisyum pillerde bağlantı noktalarında kullanılmaktadır (Ellmer ve ark. 2008). Etanol, asetilen, CO, NO ve NO<sub>2</sub> gibi gazların ZnO elektrik direnç duyarlılığı ile algılanmasında kullanılabilir. ZnO nanoçubuklara dayanan bir glikoz sensörü literatürde bildirilmiştir (Schmidt-Mende ve ark. 2007).

Pamuk ve polyester kumaşlar için ZnO antimikrobiyal özellikleri, beyazlığı, UV radyasyonuna karşı direnci ve anti-statik özellikler sağlayabilir. Ancak, tekstil sektöründe büyük ölçekli ZnO uygulaması henüz bildirilmemiştir. (Nieuwenhuizen 2001; Vigneshwaran ve ark. 2006).

## 1.4. Çinko Oksit Sentezi

### 1.4.1. Genel Bilgiler

Geniş bir kullanım alanına sahip olan ZnO tozu farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler ile sentezlenmektedir. Ekonomik açıdan bakıldığında, ZnO için sentetik yöntemler iki gruba ayrılabilir; düşük maliyetli (geniş ölçekli üretimli) endüstriyel yöntemler ve yüksek maliyetli laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde yöntemlerdir. Çeşitli üretim yöntemleri arasındaki başlıca farklar; teknoloji, çinko öncüleri ve tabii ki, işlem sıcaklığı gibi kullanılan ünite işlemleridir. Buna ek olarak,

laboratuvar veya pilot ölçekli teknikleri çok çeşitlidir, ancak bunların birçoğu ticari amaçlı üretime uygun değildir.

#### 1.4.2. Endüstriyel Üretim Yolları

Çinko oksit, endüstriyel üretiminde dört yöntem dikkat çekmektedir. Bunlar, indirekt (Fransız) yöntemi, direkt (Amerikan) yöntemi, sprey proliz yöntemi ve hidrometalurjik sentezlerdir. Çinko oksit, aynı zamanda, bazı kimyasal reaksiyonların bir yan ürün olarak imal edilebilir. Her işlem, nispeten farklı özelliklerde ve farklı uygulamalara yönelik ZnO üretmektedir.

ZnO, büyük oranda indirekt (Fransız) yöntemi ile üretilmektedir. Sonraki en büyük pay direkt (Amerikan) yöntemi ve sonraki pay da hidrometalurjik yöntemlere aittir.

Üretilen ZnO, farklı saflık gereksinimlerinden veya spesifik yüzey alanlarına ve kristalliklerine göre de sınıflandırılmaktadır. Buna göre, "altın mühür", "beyaz mühür", "yeşil mühür" ve "kırmızı mühür" gibi ticari isimler almaktadır (Çizelge 1.1).

##### 1.4.2.1. İndirekt (Fransız) Yöntemi

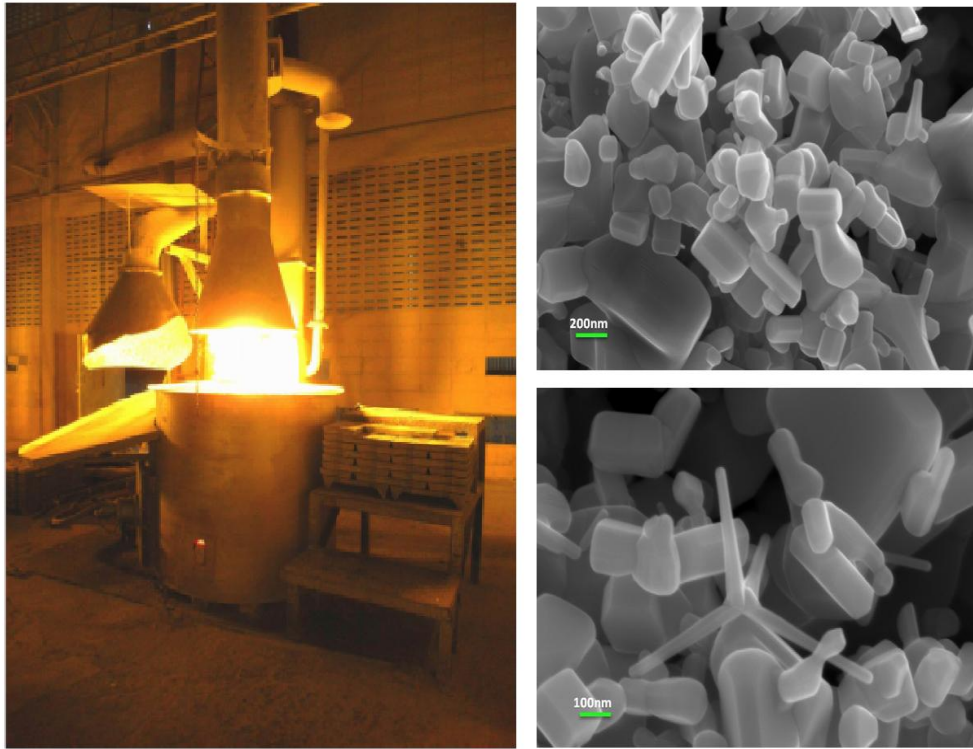
İndirekt (Fransız) Yöntemi, boyalarda kullanılmak üzere, ZnO talebini karşılamak için 1840 ve 1850 tarihleri arasında geliştirilmiştir. İlk ABD patent LeClaire ve Fransa Barruel, 1850 yılında tescil edilmiştir (Auer ve ark. 2005).

Çinko metali, bu işlemde başlangıç malzemesidir. Çinko içeren ısıtılmış bir pota vasıtası ile çinko buharı haline getirilir. Çinko buharı, 1230–1270 °C’de sıcaklık aralığında 0,2–1,1 MPa basınca sahiptir (çinko 420 °C’de erir ve 907 °C kaynar). Kapak açıldığı zaman çinko buharı, 8-12 m.s<sup>-1</sup> hız ile yeşilimsi beyaz alev halinde atmosfer ile karşılaşır (Şekil 1.5a). Daha sonra, bu ara ürün hava ile yakılır ve çinko oksite dönüştürülür (Şekil 1.6). Oluşan ZnO tanecikleri, nodüler şeklinde ve boyut olarak 30-2000 nm aralığında dağılım göstermektedir. Bu yöntem ile üretilen ZnO tozunun SEM görüntüleri Şekil 1.5b ve Şekil 1.5c’de belirtilmiştir.

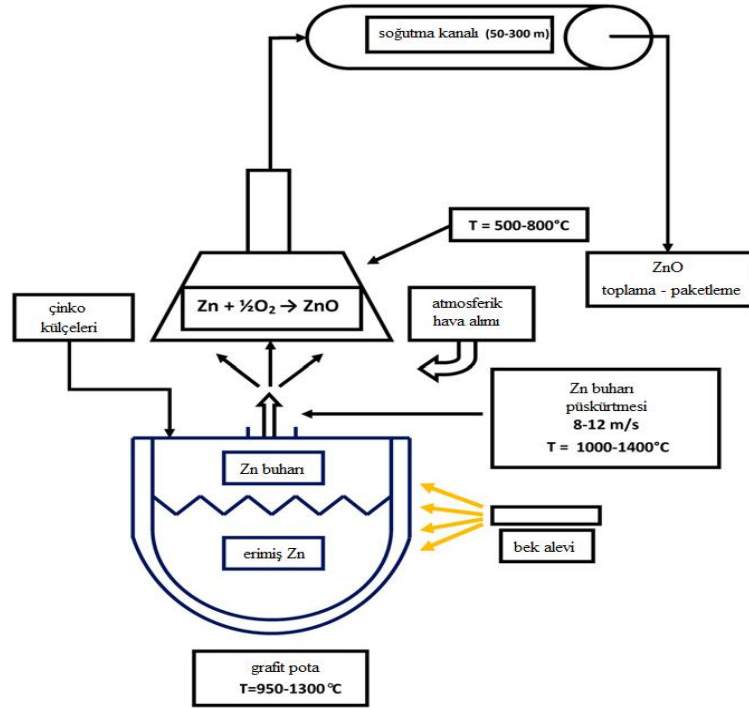


Bu yöntemde çinko metalini diğer metalik safsızlıklardan ayırabilmek için farklı sıcaklıklarda çinko buharı elde edilir. Bu ayırma yöntemiyle, kaynama noktaları nispeten birbirinden farklı olan Cd, Pb, Zn, Fe metalleri birbirinden ayrılabilir. Elde edilen ZnO'nun safsızlığı bu aşamada belirlenir (Auer ve ark. 2005).

Burada kurşun problem olmaktadır. Kurşunun erime noktası sadece 327 °C iken, kaynama noktası 1749 °C'dir. Çinko kaynama noktasının üzerinde olan sıcaklıklarda, kurşun erimiş formda bulunmaktadır. Böylece çinko buhar fazındayken, kurşun sis fazında bulunabilmektedir (Lundevall 1960).



Şekil 1.5. İndirekt yöntemiyle çinko buharının atmosfer ile karşılaştığı kazan, PT. Indo Lysaght, Endonezya

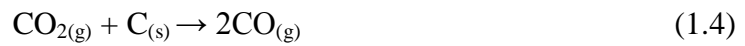
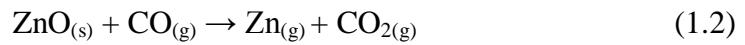
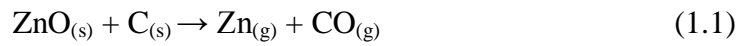


Şekil 1.6. İndirekt (Fransız) yöntemine ait akış şeması

#### 1.4.2.2. Direkt (Amerikan) Yöntemi

Direkt, diğer adı Amerikan üretim yöntemi; oksitlenmiş çinko içeren malzemelerin karbon ile redüklenmesi sonucu ortaya çıkan çinko buharının hava ile oksitlenmesinden elde edilir. Çinko oksit, iri taneleri elimine etmek için bir odadan geçirilir ve filtre torbalarda toplanır (Auer ve ark. 2005; Porter 1991).

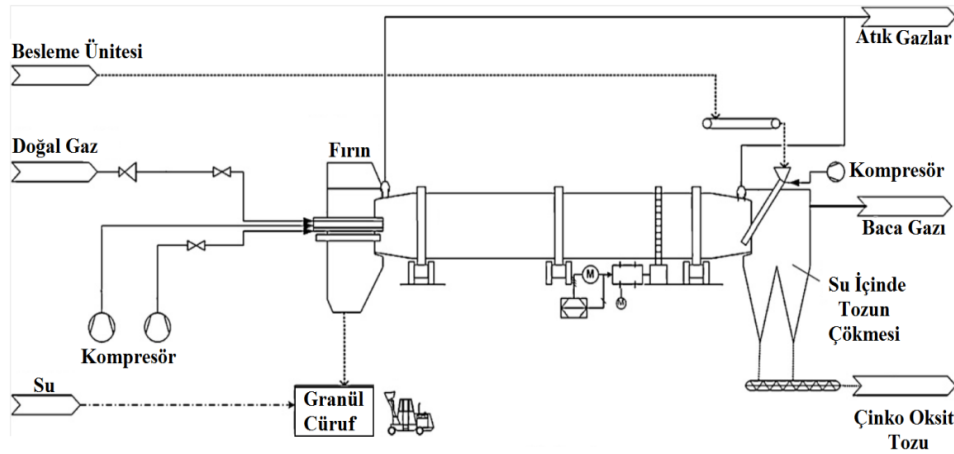
(1.1)'den-(1.4)'e kadar, birbirine bağlı dört tepkime, çinko buhar oluşumu açısından önemlidir:





Sistemin beslendiği çinko oksitli karışımdan, çinko oksitten çinkoya indirgenir (1.1 ve 1.2). Oluşan CO<sub>2</sub>, (1.4)'teki gibi CO'e çevrilerek sisteme daha çok ZnO indirgeyicisi sağlanmış olunur (Serbent ve ark. 1980).

Bu sistem, yanma reaksiyonunu azaltarak, gerekli olan enerjiyi, yani yakıt tüketimini indirekt yönteme göre daha aza indirmek için tasarlanmıştır. Amerikan yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.7.'deki gibidir.



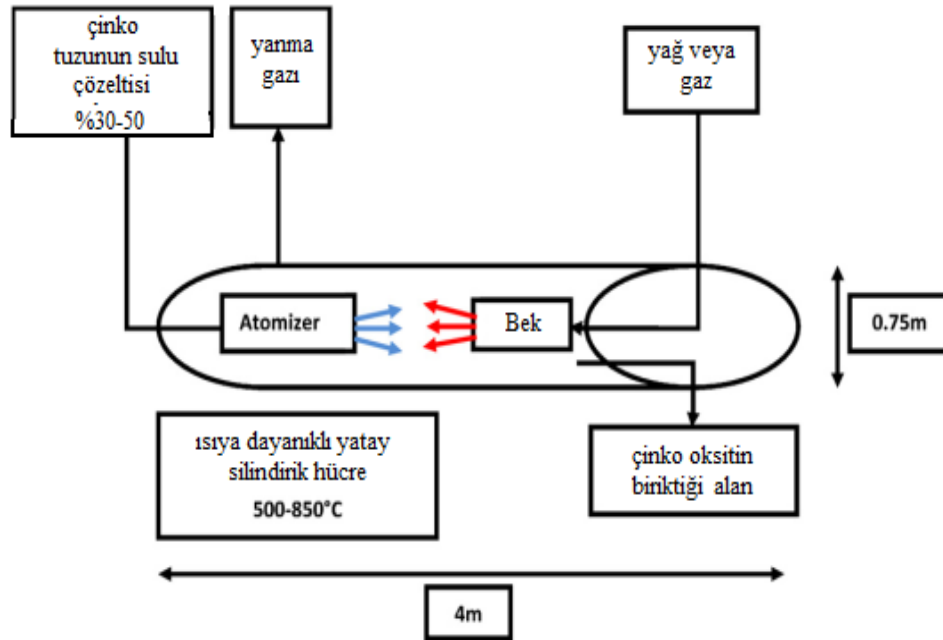
Şekil 1.7. Direkt (Amerikan) yönteminin şematik gösterimi

### 1.4.2.3. Sprey Piroliz Yöntemi

Bu yöntemde, termal olarak ayrışabilir çinko taşıyan bir tuz çözeltisi önce atomize edilir, daha sonra piroliz kulesi yada onun gibi bir aparat yardımıyla ZnO'ya ayrıştırılır. Bu yöntemle, yüksek spesifik yüzey alanı elde edilebilir. Ayrıca, tanecik boyutu ve boyut dağılımı dar bir skalada ve homojenlik gösterir (Turner ve ark. 2009).

Uygun öncülleri, çinko asetat, format, karboksilat, nitrat veya sülfat gibi bir çinko tuzunun sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Organik çinko tuzları, daha düşük ayrışma sıcaklığına sahip oldukları için, inorganik tuzlara göre daha fazla tercih edilir. Ancak, öncü seçiminin organik tuzu olması yöntemi; maliyetli, sudaki çözünürlüğünde problemlili ve düşük kararlılığa sahip, reaktif ve toksik hale getirmektedir (Kammler ve ark. 2001). Sentezlenen ZnO'nun spesifik yüzey alanı sıcaklığa göre, değişmektedir. Örneğin 500 °C'de spesifik yüzey alanı 35,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

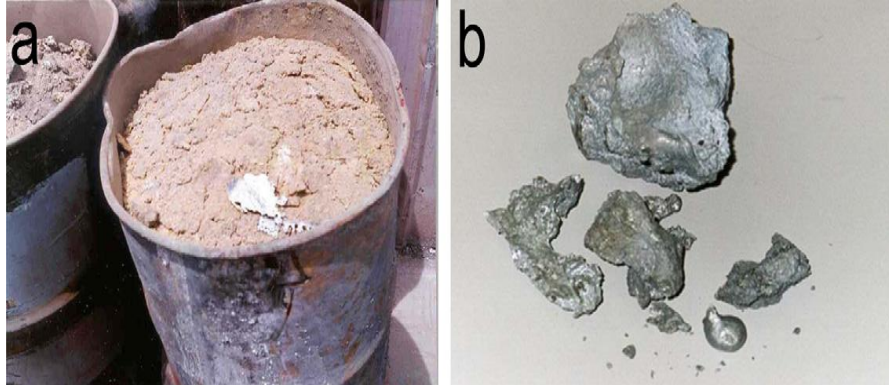
iken,  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de  $12,5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ' dir. Püskürtme piroliz yönteminin şeması Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. ZnO çinko tuzlarının sulu çözeltisi sprey piroliz yönteminin akış diyagramı

#### 1.4.2.4. Hidrometalurjik Sentezler

Hidrometalurjik Sentezler, çinko metali üretiminde kullanılmasına rağmen ZnO üretiminde kullanıldığı kadar popüler değildir. Bunun en önemli nedeni , ZnO üretilirken daha az saf olan su ile üretilebilmesidir. Diğer endüstriyel üretim yöntemlerine göre daha ucuz olmasıyla ve üretilen ZnO'nun yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasıyla, 'aktif ZnO' adı verilen ürünüyle ön plana çıkmaktadır. Diğer yöntemlerin yan ürünü olan çinko külü veya çinko cürufünü başlangıç maddesi olarak kullanabilmektedir (Şekil 1.9). Bu işlemde, çinko içeren bileşikler, sulu solüsyondan çöktürülerek ayrılır ve daha sonra kalsinasyon ile ZnO dönüştürülür (Duyvesteyn ve ark. , 1995; Moezzi ve ark. 2011). Kalsinasyon, ZnO'nun erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta, başlangıç maddelerinin oksitlenmesi işlemidir, yüksek enerji gerektirir.



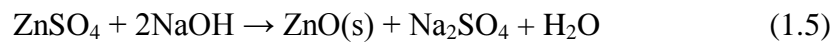
Şekil 1.9. a) Çinko külü ve b) Çinko cürüfü.

### 1.4.3. Küçük Ölçekli Üretim Yolları

Küçük miktarlarda ya da bir laboratuvar ortamında ZnO üretimi için çok sayıda teknikler literatürde bildirilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

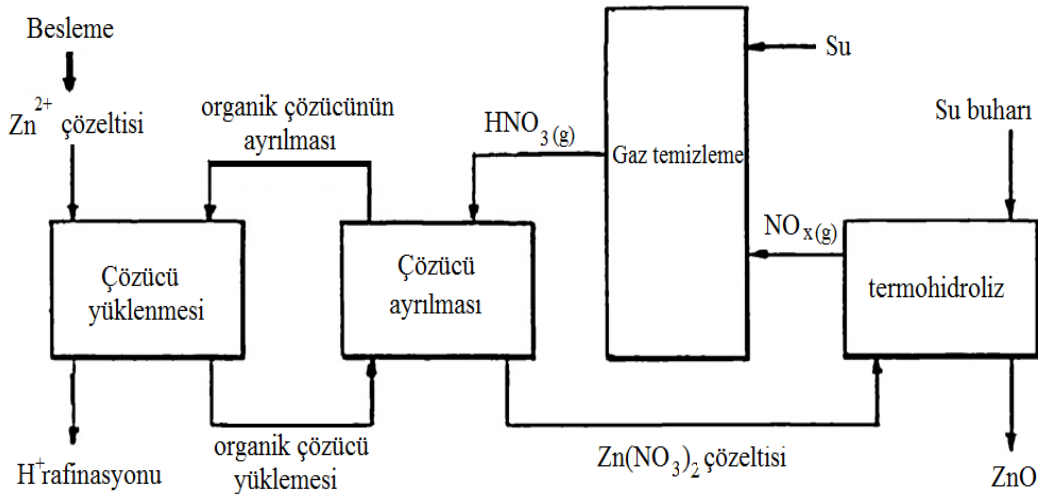
#### 1.4.3.1. Sulu Çözeltideki Çinko Tuzundan Zn(OH)<sub>2</sub> veya ZnO

Tek adımda sentezlenen bu yaş yöntemde aşağıdaki kimyasal reaksiyon (1.5) gerçekleşmektedir. Spesifik yüzey alanı 30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'den düşük, aktif olmayan çinko oksit üretimiyle, sınırlı uygulamalar için kullanılabilen bir yöntemdir.



#### 1.4.3.2. Çinko Nitratın Pirolizi ve Çözelti Ekstraksiyonu

Çinko oksit üretmek için olan bu yöntem, organik çözücünün ekstraksiyonu aşaması içermektedir. Çinko içeren organik faz, nitrik asit ile ekstraksiyon işlemine tabii tutulur ve çinko nitrat oluşturulur. Son olarak da, 200 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta çinko nitrat çinko oksite dönüştürülür (Duyvesteyn ve ark. 1995). Bu yöntemin önemli bir özelliği, nitrik asitin işlemler sonunda tekrar elde edilebilir olmasıdır. Bu yönteme ait akış şeması Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



**Şekil 1.10.** Çinko oksit üretilmesi için organik çözücü ekstraksiyonu işlemi (Duyvesteyn ve ark. 1995)

#### 1.4.3.3. İnce Film Biriktirilmesi

ZnO ince filmler piezoelektrik cihazlar, örneğin yüzey akustik dalga (SAW) ve kütle dalga akustik cihazlar, için yararlı bir malzemedir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), pulse lazer çöktürme (PLD) gibi çeşitli yöntemlerle çinko oksit film sentezlenebilmektedir (Yu ve ark. 2007; Coutts ve ark. 2010).

#### 1.4.3.4. Gaz Fazı Sentezi

Gaz fazı sentezi genel olarak, kapalı bir bölme içinde yürütülür. Sentez, 500-1500 °C sıcaklık aralığı içinde yapılır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), hidrid veya klorid buhar fazı biriktirme (HVPE), çekirdekli buhar fazı (SVP) gibi metotları gaz fazlı sentez yöntemleri arasında yer almaktadır (Janotti ve ark. 2009; Look 2001). ZnO nanoçubuklar da ark deşarjı tekniği ile oluşturulabilir (Ashkarran ve ark. 2009).

Karmaşık sisteme ve pahalı başlangıç malzemelerine ihtiyaç duyulması ve yüksek sıcaklıklarda yapılan sentez üzerinde kontrolün düşük olması, buhar fazı sentez yöntemlerini özellikle büyük miktarlardaki üretimler için sınırlamaktadır (Wang, ve ark. 2005).

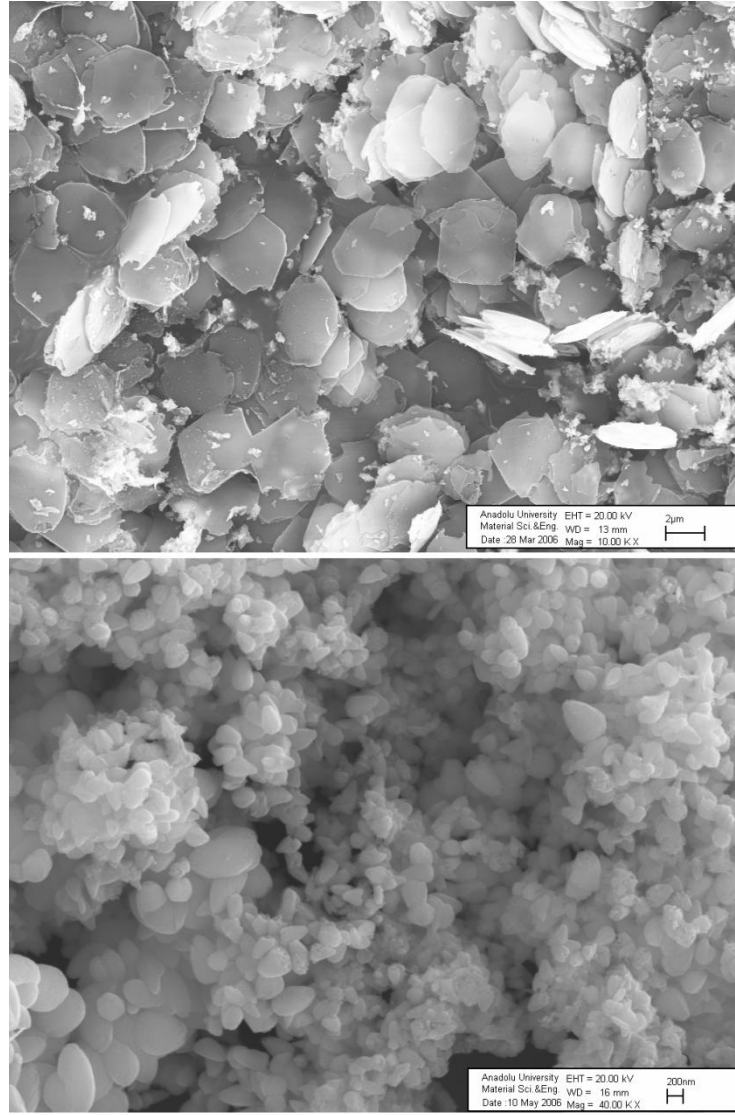
#### 1.4.4. Literatürdeki Bazı Sentez Yolları

##### 1.4.4.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez yöntemi, Metal tuzlarının veya alkoksitlerinin, organik ve/veya polar bir çözültisi, yüksek sıcaklık ve basınç altında işleme tabi tutulmasıdır. Hidrotermal işlemlerde belirli sıcaklıkta, atmosferik basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç sonucu azalan serbest oluşum enerjisi ( $\Delta G$ ) ile kararlı hale getirilirler (Suvacı ve ark. 2001). Bu teknik, ZnO tek kristallerin büyümesi için müsait ana yollarından biridir. Çeşitli santimetrik büyüklüklerde kübik tek kristaller oluşturulabilir (Şekil 1.3).

##### 1.4.4.2. Solvotermal Yöntem

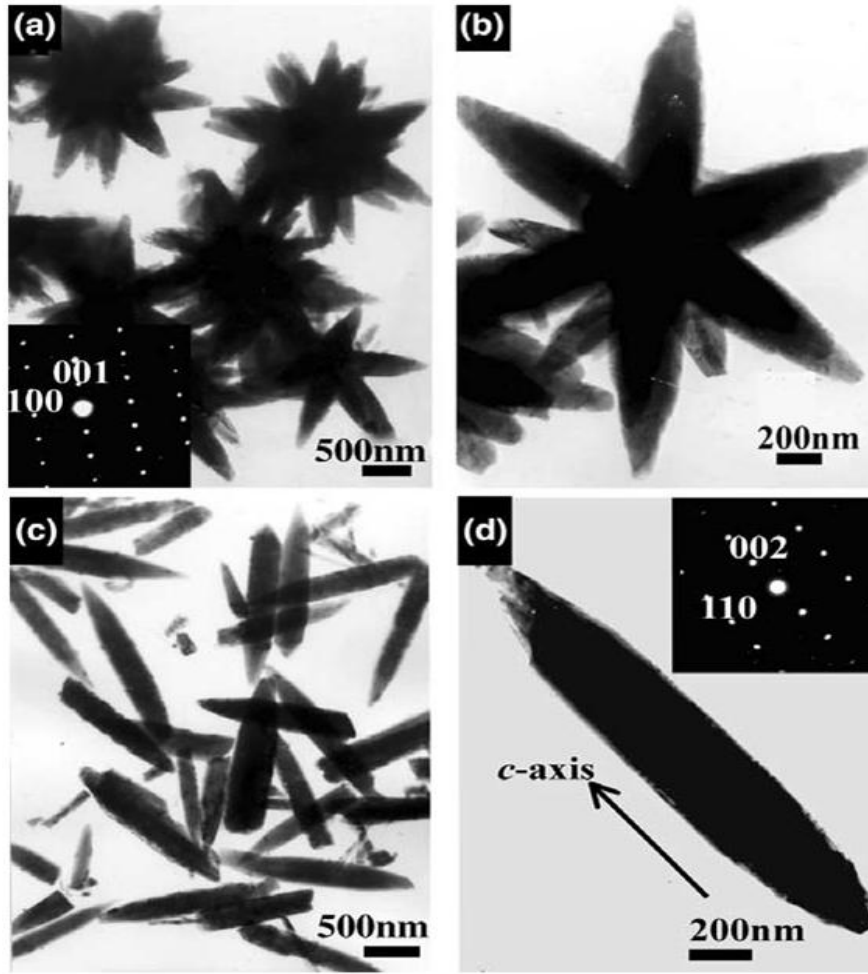
Solvothermal yöntem, hidrotermal işlemler altında kategorize edilebilir. Ancak reaksiyon genellikle (100-250 °C) orta sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu yöntem sonokimyasal teknik ile hidrotermal sentezinin bir melezleştirmesine benzemektedir. Sisteme mekanik enerji sağlamak için bir ultrasonik bir prob kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kristal büyümesi için gerekli süre sonokimyasal işlemlerle azaltılabilir (Palumbo ve ark. 2008). Çinko oksit sentezi için başlangıç maddesi olarak çinkonun bir tuzu kullanılmaktadır. Uygun bir çözücüde çözülerek sentez için gerekli olan başlangıç çözültisi hazırlanır. Çözücü ortamı ve deney koşulları kontrol edilerek farklı morfolojilere sahip çinko oksit sentezlenmesine olanak sağlar (Şekil 1.11) (Özer 2006).



**Şekil 1.11.** Solvotermal yöntem ile sentezlenen farklı morfolojilerdeki ZnO (Özer 2006).

#### 1.4.4.3. Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga-destekli yöntemler, makro ve nano boyutlu çinko oksit sentezi için hızlı bir yöntemdir. Mikrodalga radyasyonu reaksiyon bileşenleri ile doğrudan etkileşime girer ve ısıtma süresini kısaltır. Bu yöntem organometalik ve inorganik maddeler kullanıldığında çarpıcı sonuçlar tespit edilmiştir. Bhanage ve arkadaşları (Bhatte ve ark. 2010), mikrodalga tekniğiyle,  $Zn(CH_3COO)_2$  başlangıç maddesi nanokristal çinko oksit film sentezlemişlerdir. Çiçek ve iğne şekilli çinko oksit, imidazolyum tuz kullanarak basit bir mikrodalga-destekli sentez yöntemi ile yaklaşık olarak 5-10 dakikada elde edilmiştir (Şekil 1.12) (Wang ve ark. 2004).



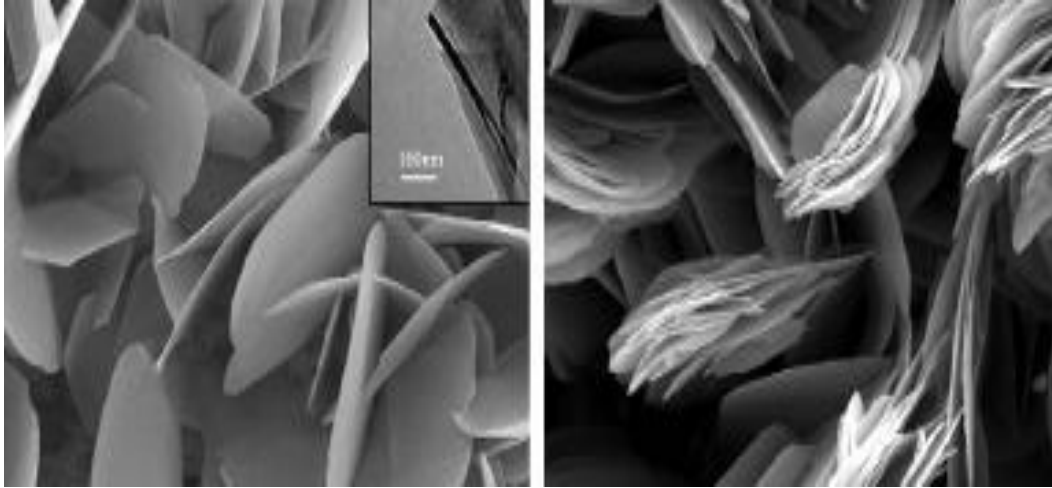
Şekil 1.12. Mikro dalga destekli yöntem ile elde edilmiş ZnOnun TEM görüntüleri(Wang ve ark. 2004)

#### 1.4.4.4. Elektrokimyasal Yöntem

Genel anlamda elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Çok çeşitli alanlarda kullanıldığı gibi metal oksit sentezinde günümüzde kendinden sıkça söz ettirmektedir. Bu yöntemle, kalın / ince film ve kaplamalar, nano yapıları, istenilen özgün morfolojilerde, homojen boyut dağılımına sahip metal oksitler sentezlemek mümkündür (Therese ve ark. 2000). Çinko oksit sentezindeki kullanımıyla ilgili çalışmalar literatürde son yıllarda yer almaktadır. Bildirilen bu yayımları incelediğimizde farklı sınıflandırmalar yapmak mümkündür. Örneğin; başlangıç koşullarına, kullanılan hücre tipine, kullanılan elektrot sayısına göre sınıflandırılabilir.



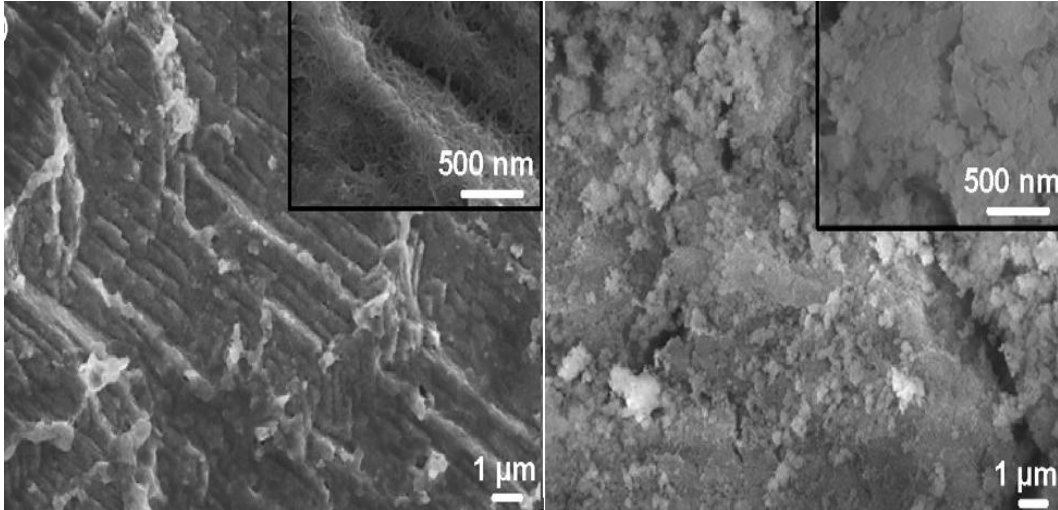
Elektrokimyasal yöntemler, kullanılan elektrot sayısına göre çeşitlendirildiğinde, Zhao ve arkadaşları iki elektrot kullanarak nano boyutlu ZnO film sentezlemiştir. Sulu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  elektrolit ortamında, anot olarak çinko levha ve katot olarak da platin levhaya, +1,0 V uygulanmıştır. Uygulanan zamanı kontrol ederek, çinko oksit filmin şekil ve boyut kontrolü sağlanmıştır. Sentezlenen ZnO filmin SEM görüntüleri Şekil 1.13'te gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Zhao ve arkadaşlarının iki elektrotlu deney düzeneği ile sentezlediği ZnO filminin SEM görüntüleri (Zhao ve ark. 2011)

Kim ve arkadaşları iki elektrotlu bir elektrokimya hücresinde,  $\text{F}^-$  (florür) iyonu içeren bir elektrolit ortamında çinko metalinin anodizasyonunu incelemiştir. Yapılan deneylerde düşük gerilimlerde (+5,0 V/ +10,0 V) çinko yüzeyinde çinko oksit tabaka oluşurken, yüksek gerilimde (+20,0 V) çinko oksiti toz halinde sentezlemişlerdir (Şekil 1.14).



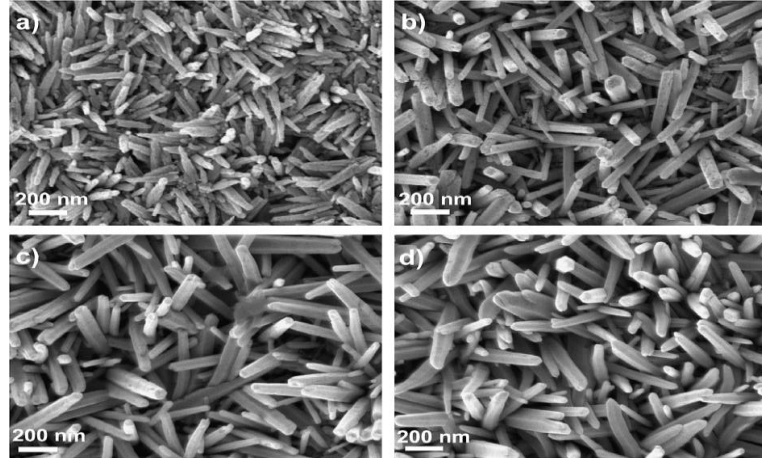


**Şekil 1.14.** Kim ve arkadaşlarının iki elektrotlu deney düzeneğinde yüksek gerilimde (+20,0 V) çinko metali yüzeyinde oluşturulan ZnO tozu

Yapılan başka bir çalışmada, iki elektrotlu bir sistemde, organik çözücülü elektrolit ortamında ZnO film elde edilmiştir. Sulu ortamda sentezlenene göre, kendi kendine düzenenlenen, homojen bir yapı elde edilmiştir (Kim ve ark. 2008).

Literatürde yayınlanan üç elektrotlu sistemler, elektrokimyasal biriktirme prensibine dayanmaktadır. Elektrolit olarak çinkonun bir tuzu kullanılır. Çalışma elektrodu yüzeyinde, film ya da toz olarak birikmesi suretiyle çinko oksit oluşturulmaktadır.

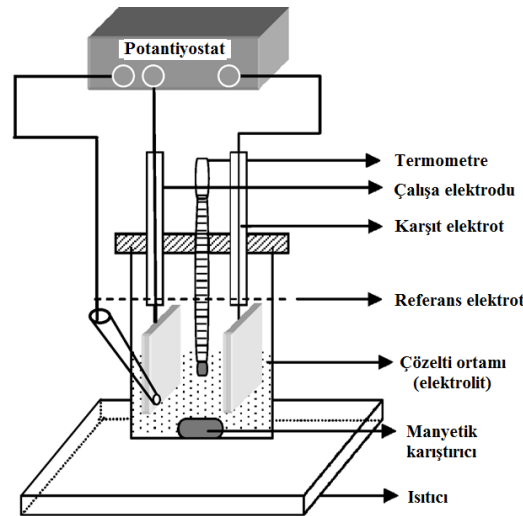
Elias ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, üç elektrotlu sistemde, çalışma elektrodu iletken cam yüzeyi, karşıt elektrot spiral olarak dizayn edilmiş pilatin tel ve referans elektrot olarak kalomel (SCE) elektrot kullanılmıştır. Çözelti ortamında ise, 0,1 M KCl ve farklı derişimlerde  $ZnCl_2$  tuzunun sulu çözeltileri kullanılmıştır. Deney esnasında sistemden  $O_2$  gazı geçirilmiş ve 80 °C'de -1,0 V gerilim uygulandığında, çalışma elektrodu yüzeyince nano tel şeklinde ZnO filmi oluşturulmuştur (Şekil 1.15). Çalışma elektrodu yüzeyinde ZnO birikirken, karşıt elektrot üzerinde sistemde bulunan  $O_2$  indirgenmektedir. Oluşan filmin tepkime mekanizması (1.6; 1.7; 1.8 )'deki gibi açıklanmıştır.



**Şekil 1.15.** Elias ve arkadaşlarının üç elektrotlu deney düzeneğinde,  $ZnCl_2$  'nin farklı başlangıç derişimlerinde; (a)  $5 \times 10^{-5}$  M; (b)  $1 \times 10^{-4}$  M; (c)  $5 \times 10^{-4}$  M ve (d)  $1 \times 10^{-3}$  M sentezlenen ZnO nano tel'lerinin SEM görüntüleri



Kullanılan elektrot sayısının haricinde, diğer deney koşulları da değiştirilebilmektedir. Literatürdeki bir başka çalışmada, benzer elektrotlar kullanılmış; ancak farklı başlangıç reaktantı olarak  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ 'nun sulu çözeltisi kullanılmıştır. Sıcaklık  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve pH  $\sim 5,0$ 'te sabitlenmiştir. Deney düzeneği Şekil 1.16'da gösterildiği gibidir (Wellings ve ark. 2007).



**Şekil 1.16.** Üç elektrotlu elektrokimyasal ZnO biriktirme düzeneği

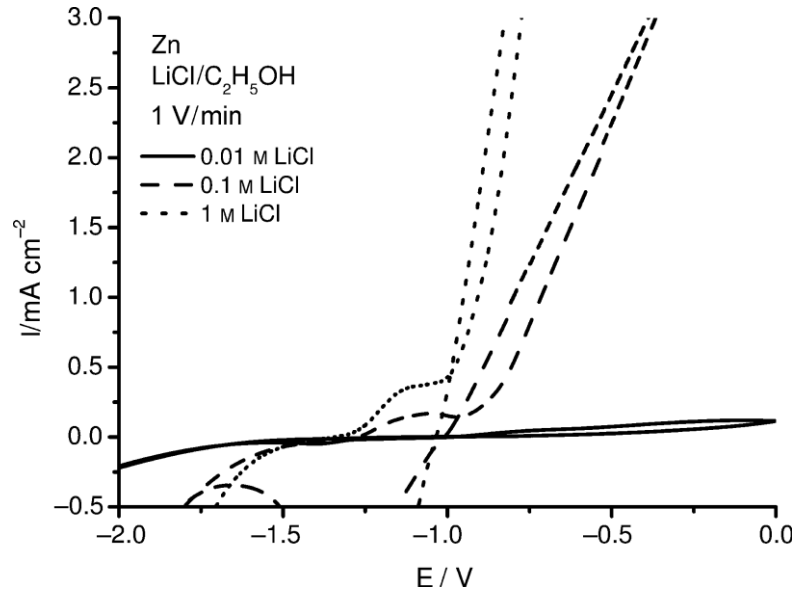
Literatür incelendiğinde, elektrokimyasal yöntemlerle daha çok çinko oksit ve çinko oksitli hibrid film sentezi (Chu ve ark. 2008) mevcuttur. Oluşturulan ZnO filmlerin nano çubuk, nanotüp, nano tel, nano plaka gibi çeşitli morfolojileri olduğu görülmektedir (Wellings ve ark. 2007; Kim ve ark. 2008).

Çinko tozu sentezleyen Starowicz ve arkadaşları üç elektrotlu (çalışma elektrodu Zn tel, karşıt elektrot platin levha ve referans elektrot ise Ag/AgCl) deney düzeneği kullanmıştır. Çinkonun elektrokimyasal davranışları, lityum klorürün, etil alkol çözücüsünde, farklı derişimlerde dönüşümlü voltametriyi incelenmiştir (Şekil 1.17). Farklı elektrolit derişimlerinde Zn metali -1,0 V gerilimden önce (1.9); -1,0 V gerilimden sonra ise (1.10)'daki reaksiyonun olduğu belirtilmiştir. Yaklaşık -1,0 V gerilimdeki yükseltgenme pik akım şiddetindeki farkın sebebi, çözelti ortamında bulunan anyonlar ile  $Zn^{2+}$  kationunun oluşturduğu kompleksler olduğu ifade edilmiştir. Bu kompleksler, çinkonun polarizasyon süresi (döngü sayısı) arttıkça, ZnO'ya dönüşmektedir.

Bu çalışmanın bir dezavantajı, döngü esnasında zamanla gerilim değişmektedir. Farklı gerilimlerde sistemde bulunan diğer kimyasallar da yükseltgenebilir veya oluşan Zn iyonları ile kompleks oluşturabilirler.

Elektrokimyasal sistemde değiştirilebilir parametreler (gerilim, çözücü, destek elektrolit, karıştırma vb.); elektrokimyasal tepkimeyi, takip eden kimyasal tepkimeyi ve oluşan ürünlerin morfolojilerini etkileyebilir. Ürünlerin istenilen boyut ve şekillerde, kontrollü olarak sentezlenebilmesi için, bu parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir.





Şekil 1.17. Çinko metalinin farklı elektrolit derişimlerinde, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH içerisindeki voltamogramları

## 1.5. Çinko Gliserat

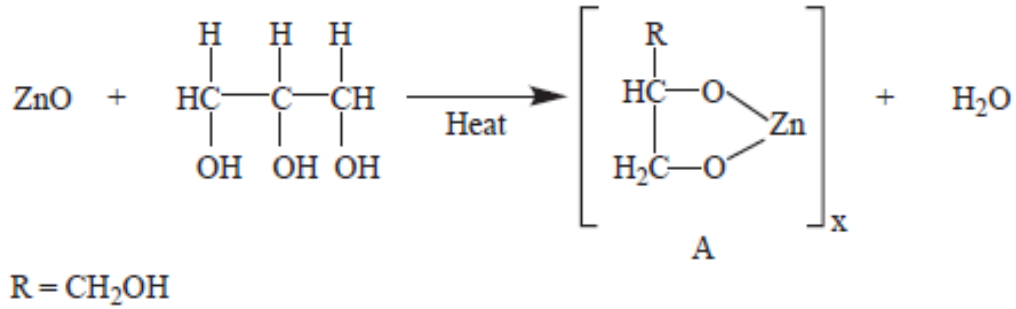
### 1.5.1. Çinko Gliserat Hakkında Genel Bilgi

Çinko gliserat (ZnGly, GlyZinc) kompleksi, nanoteknoloji, kozmetik ve dermatolojik uygulamalar için son zamanlarda oldukça dikkat çekmiştir (Choi ve ark. 2008). ZnGly kompleksi, ilaç ve kozmetik sektöründe bugün nanoteknolojinin en büyük ticari hamileri arasında yer almaktadır (Goldberg ve ark. 2007). Kişisel bakım ürünlerinin yanı sıra yeni nano boyutlu taşıyıcılar (Muller ve ark. 2002; Muller ve ark. 2007) veya metalik (Bhol ve ark.2005; Nair ve ark. 2007) ve yarıiletken (Maier ve ark. 2005) nanopartiküller, polimerler (Somasundaran ve ark. 2004) ve aktif bileşenler olarak manyetik malzemeler de dâhil olmak üzere, tedavi malzemeleri ile ilgili gelişmelerde dikkat çekmektedir.

Son zamanlarda, Heideman ve arkadaşları kauçuk sanayinde ZnO'ya destek olması için kullanılabilirliğini rapor etmiştir (Heideman ve ark. 2006). ZnGly kompleksinin, ağızdaki uçuk yaralarına karşı etkili olduğu ve ürünün etkin bileşen olarak hizmet ettiği belirtilmiştir (Apisariyakulm ve ark. 1990).

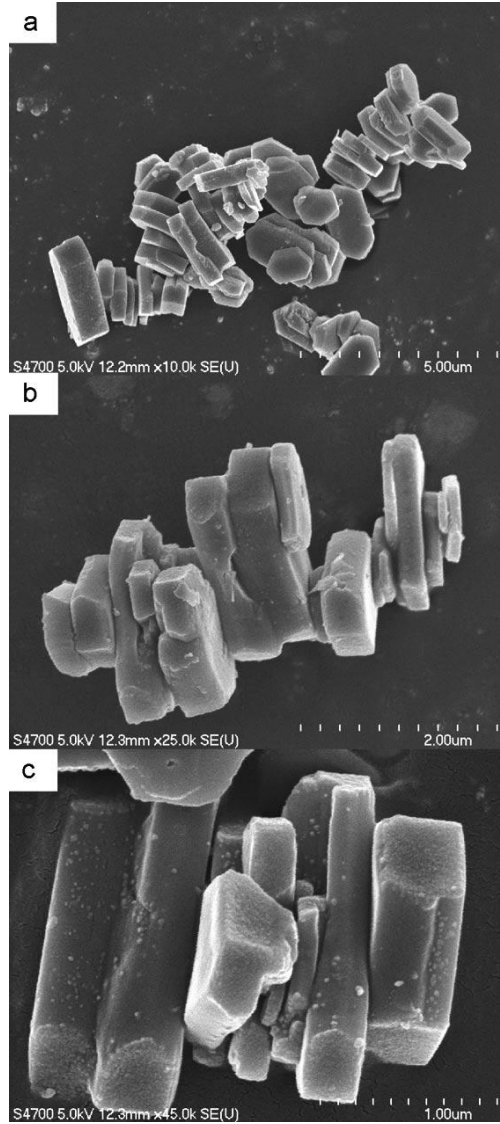
### 1.5.2. Çinko Gliseratın Özellikleri

Gliserin, diğer adı "gliserol" de olan sıvı halde bulunan polar organik bir trihidroksi alkoldür. Gliserol formları, bir çok metal ile kompleks oluşturmaktadır. 1970'te ilk olarak Radoslovich ve arkadaşları, metal oksitlerin, hidroksitlerin veya metal tuzlarının gliserin ile ~110 °C'de ısıtılmasıyla, farklı kristal metal komplekslerinin oluşturduğunu açıklamıştır. Kobalt, demir, magnezyum ve çinko metallerinin kompleks oluşturduğu bildirilmiştir (Radoslovich ve ark. 1970; Brylants ve ark. 1980).



**Şekil 1.18.** Çinko oksit ile gliserinin ısı ile çinko gliserat kompleksi oluşturulmasının genel mekanizması

Çinko gliserat, (çinko mono gliserat veya 1, 2, 3 propanetriolato(2-)O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>) veya C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Zn olarak bilinir. Çinko gliserat, monoklinik kristal sistemine ait ve prizmatik alışkanlığı ile tabakalı altıgen kristaller oluşturan, tipik kristalleri 1-100 µm ve 10-100 µm büyüklüğünde, çözünmeyen bir çinko bileşiğidir (Hambley ve ark. 1983). Ancak farklı şekillerinin olduğuda bilinmektedir (Rémiás ve ark. 2009).



Şekil.1.19. Çinko gliserat mikrostiklerinin SEM görüntüleri

Çinko gliserata ait XRD spektrumuna ait karakteristik pikler;  $11,1^\circ$  (100),  $17,2^\circ$  (011),  $20,7^\circ$  (111),  $23,8^\circ$  (102),  $24,8^\circ$  (012), ve  $27,6^\circ$  (020)'dir. Ayrıca 28 ile  $50^\circ$ 'de küçük piklerde vardır (Rémiás ve ark. 2009).

### 1.5.3. Çinko Gliseratın Kullanım Alanları

Nispeten düşük bir kalınlıkta ve yüksek kayganlığa sahip olması ve çözünmeyen bir malzeme olmasıyla, günümüzde çok çeşitli amaçlar için çinko gliserat kompleksi sentezlenmektedir.

Son birkaç yılda nanomalzemelerin potansiyel sağlık tehlikeleri ve toksitelerindeki farkındalık artmaktadır. Bu tür gelişmeler, kuşkusuz gelişmekte olan nano-kozmetik ve nano-dermatoloji disiplinlerin başarısına katkıda bulunmaktadır. Fairlie ve arkadaşları artrit dahil olmak üzere, lokal cilt hastalıkları, sistemik enflamatuvar hastalık ve bazı formları, tedavi etmek için çinko kullanımı ile ilgilenmişlerdir. ZnGly, çinko salınımını yavaş olarak yapan, (Fairlie ve ark. 1992) antiarthritic, (Whitehouse ve ark. 1990) ile anti ülser, ve antienflamatuvar terapötik (Rainsford ve ark. 1992) bir kaynaktır.

Kozmetik, profilaktik ve terapötik amaçlar için çinko gliserat kullanımını tarif etmektedir. Bu referansta, bebeklerde pişik ve kaşıntının, sedef hastalığının ve iktiyoz (bir tür deri hastalığı) sendromunun giderilmesine yardımcı olarak kullanılabileceği belirtilir (Matkin ve ark.1997)

Reginald ve arkadaşlarının 1988'de, perkutanöz (deri içine yapılan), intravenöz (damar içine enjekte), kas içi ve deri altı gibi çinko gliseratın uygulamaları açıklanmaktadır. Özellikle artrit ve sedef hastalığı tedavisinde, bir anti-inflamatuvar ajan olarak, bir antimikrobiyal veya anti-bakteriyel madde olarak, çinko eksikliğinin tedavisinde, bir gastroprotektif ajan olarak, mide ülserlerinin tedavisinde kullanıldığı belirtilmektedir.

Matkin ve arkadaşlarının.1997'de yayınladığı patente göre, kauçuk ve plastik malzemelerde, UV-koruyucu malzeme, bağlayıcı ve esneklik sağlayıcı madde olarak çinko gliserat kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir (Taylor, 1988). Ayrıca, taze ürünlerin, özellikle çiçek, meyve ve sebzelerin, hasat sonrası ömrünü uzatmak için, paketlenme kullanımı için çinko gliserat içeren esnek bir gaz geçirgen polimerik film açıklanmaktadır.



Suvacı ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara göre, çinko gliserat, çinko oksit oluşumu için öncü bir maddedir. Şekil ve boyut kontrollü ZnO nanopartiküllerin plaka haline sentezlenmesi amacıyla, ZnGly kompleksi ara ürün olarak oluşturulmaktadır. Nispeten düşük bir kalınlıkta ve yüksek kayganlığa sahip çinko oksit yapısının çok çeşitli kullanım alanları olabilir. Bunların başında güneş kremleri gelmektedir. Plaka morfolojisinin yüksek örtücü özellik göstermesi nedeniyle istenilen koruma faktörü daha düşük ZnO miktarları ile elde edilebilir. Plaka morfolojisinin yüksek örtücü özelliği güneş kremi haricinde pudra gibi kozmetik uygulamalarda da kullanılabilir (Özer 2006).

#### 1.5.4. Çinko Gliseratın Sentez Yöntemleri

İlk olarak Radoslovich ve arkadaşları metal oksitlerin, hidroksitlerin veya tuzlarının 110 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta gliserin ile ısıtılmasıyla, metal kompleksleri ortaya çıkarmıştır. Çinko gliserat, çinko asetatın 110 °C'den 160 °C'ye ısıtıldığında, çinko karbonatın 160 °C'de ve çinko hidroksitin 200 °C'ye ısıtıldığında oluşmakta olduğu iddia edilmektedir. Fakat hiçbir deneysel veri, bu sonucu bunu desteklememiştir. Daha sonra çinko oksit ve gliserinin organik çözücü veya sulu çözelti ortamlarında, yaklaşık olarak 250-400 °C'de ısıtılması sonucunda çinko gliserat elde edilmiştir (Fairlieve ark. 1992). Bu üretimlerde yüksek sıcaklıklı bir basamak bulunması enerjili bir sistem gerektiğini göstermektedir. Bu dezavantajı karşılayabilmek için Taylor 1990'da mikrodalga radyasyonuna gliserin içinde, bir çinko bileşiğinin bir çözeltisini ya da süspansiyonunu maruz bırakarak çinko gliserat hazırlanışı açıklanmaktadır. Ancak, yöntemlerin her birinde, ısı işlem veya yüksek enerjili bir işlem basamağı bulunmaktadır. Bu da üretimin maliyetini arttırmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemlerle, çinko gliserat sentezi literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada, farklı bir morfolojilerde çinko oksit sentezlemek amacıyla, ilk defa elektrokimyasal yöntemlerle çinko gliserat kompleksi sentezlenmiştir.



## 2. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 2.1. Elektrokimya

#### 2.1.1 Genel Özellikleri

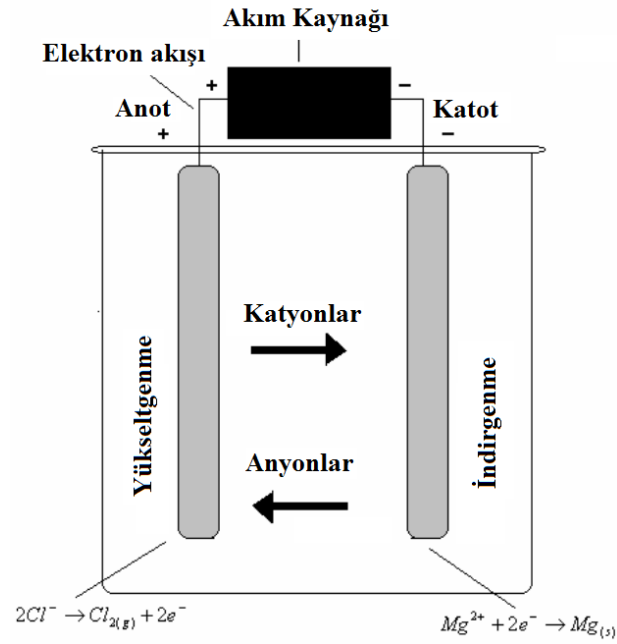
Maddenin, elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümleri ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalı elektrokimya adını alır. Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme ve indirgenme türü tepkimelerdir. Elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte yürütülür. Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile eş zamanlı olarak bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Anot adı verilen ikinci bir elektrotta ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron salıverir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışı nedeniyle oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde ise elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşıması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların elektrik yükünü taşıması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar (Yıldız ve ark. 1997).

### 2.1.1. Elektroliz

Elektrik sözcüğü ile açığa çıkarma anlamındaki Yunanca lysis sözcüğünü birleştiren İngiliz bilim adamı Michael Faraday (1791-1867) elektrik ile ayırma anlamındaki elektroliz sözcüğünün kurucusudur. Elektroliz olayını nicel olarak açıklamayı başaran Faraday elektrolit, elektrot, katot, anot, iyon, katyon ve anyon isimlerinin de koyucusudur. Çözeltiyi elektriksel iletken hale getiren bileşene elektrolit, çözeltiye daldırıldığında yüzeylerinde kimyasal değişimlerin olduğu katı maddelere elektrot, indirgenmenin olduğu elektroda katot, yükseltgenmenin olduğu elektrota ise anot denir. Diğer taraftan çözeltideki yüklü taneciklere iyon, artı yüklü iyonlara elektroliz sırasında eksi elektrota yani katoda hareket ettiklerinden dolayı katyon, eksi iyonlara ise artı elektrota yani anota doğru hareket ettiklerinden dolayı anyon adı verilmiştir (Sarıkaya, 2004).

Elektroliz, elektrik akımını kullanarak bir reaksiyonu kendiliğinden oluşmayan yönde yürütme işlemidir. Elektrolitik hücreler, galvanik hücrelerden farklı olarak yapılırlar. Özellikle iki elektrot çoğunlukla aynı bölümdedir, sadece bir elektrolit bulunur, derişimler ve basınçlar standart hallerinde değildir (Atkins ve ark. 1998).

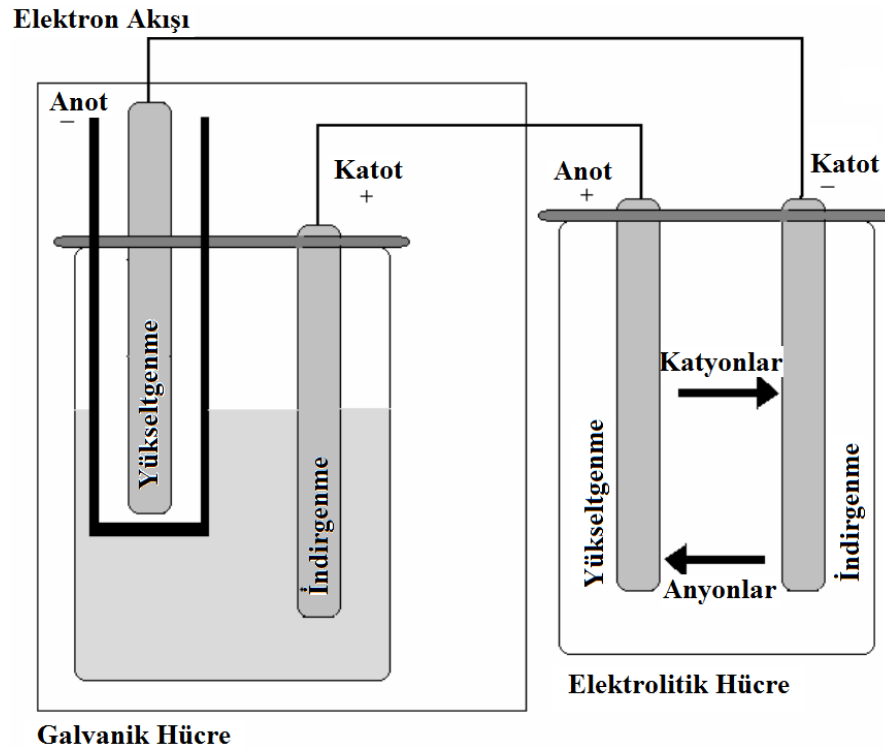
Şekil 2.1’de gösterilen elektrolitik hücrede elektrolit erimiş magnezyum klorürdür. Dış kaynaktan oluşturulan akım hücreden geçtiğinde, magnezyum metali katotda ve klor gazı anotta oluşur.



Şekil 2.1. Magnezyum için elektroliz işleminde kullanılan elektrolitik hücrenin şematik gösterimi.

Bir galvanik hücrede anotta yükseltgenme ve katotta indirgenme olurken, elektronlar dış tel boyunca anottan katota, katyonlar elektrolit içinde katota ve anyonlar anota doğru hareket ederler. Ancak uygulanan dış akım, galvanik hücredeki işleme benzemeyen biçimde bir elektrotta yükseltgenmenin diğerinde indirgenmenin olmasını zorlayarak elektronları tel boyunca önceden tayin edilen yönde iletir (Atkins ve ark. 1998).

Şekil 2.2’de elektroliz ile galvanik hücre arasındaki fark gösterilmektedir. Ayrıca, Çizelge 2.1. ve 2.2’de bu fark listelenmiştir. Elektronlar galvanik hücrenin anodunda (-) ortaya çıkarlar ve elektrolitik hücrenin katotuna girer ve orada (-) indirgenme sağlar. Elektronlar elektrolitik hücrenin anotundan (+) çıkar ve galvanik hücreye katotundan girerler. Eğer galvanik hücredeki reaksiyonu, elektrolitik hücrede kendiliğinden oluşmayan reaksiyondan daha istemli ise; toplam reaksiyon kendiliğinden oluşur. Bu deney, birleştirildiği diğer reaksiyonu zorla yürüten bir reaksiyon örneğidir.



Şekil 2.2. Bir elektroliz deneyinin şematik diyagramı

Çizelge 2.1. Bir volta hücresinde meydana gelen reaksiyonlar (Petrucci and Harwood 2005)

<b>Volta Hücresi</b>		
<b>Yükseltgenme</b>	$A \rightarrow A^+ + e^-$	<b>Anot (negatif)</b>
<b>İndirgenme</b>	$B^+ + e^- \rightarrow B$	<b>Katot (pozitif)</b>
<b>Net tepkime</b>	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$ $\Delta G < 0$ İstemli redoks tepkimesi enerji verir. Sistem (hücre) çevreye iş yapar.	

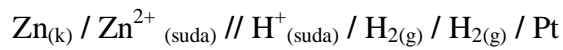
**Çizelge 2.2.** Bir elektroliz hücresinde meydana gelen reaksiyonlar (Petrucci and Harwood 2005)

<b>Elektroliz Hücresi</b>		
<b>Yükseltgenme</b>	$B \rightarrow B^+ + e^-$	<b>Anot (negatif)</b>
<b>İndirgenme</b>	$A^+ + e^- \rightarrow A$	<b>Katot (pozitif)</b>
<b>Net tepkime</b>	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$  $\Delta G > 0$  İstemsiz redoks tepkimesi, oluşmak için enerji alır.  Çevre( enerji kaynağı) sistem üzerine iş yapar.	

Bu fark şöyle örneklendirebilir. Doldurulabilir bir pil çalışırken galvanik hücre olarak, boşaldıktan sonra tekrar doldurulurken elektrolitik hücre olarak iş görür.

### 2.1.2. Hücre Potansiyeli ve Elektrot Çeşitleri

Hücre potansiyeli (E), bir hücre reaksiyonunun bir devredeki elektronları itme ve çekme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve hücre reaksiyonu dengede ise potansiyel sıfır olur (Atkins ve ark. 1998).



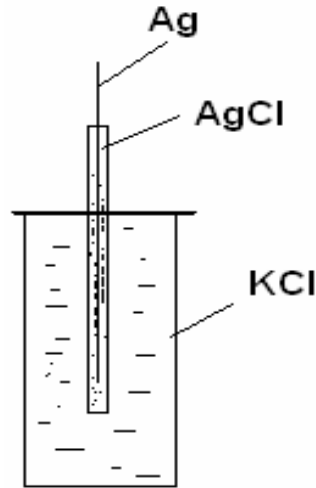
$$E^{\circ}(Zn^{2+}, Zn) = -0,76 \text{ V}$$

Hidrojen elektrot, tüm elektrotların standart potansiyellerini bulmak için kullanılır. Örneğin, çinko elektrodun standart potansiyelini bulmak için, hidrojen elektrodun bir elektrot ve çinko elektrotun diğer elektrot olarak yer aldığı hücrenin standart potansiyelini ölçeriz. Kabule göre, standart hücre potansiyeline H elektrotunun katkısı sıfır olduğundan standart potansiyel, (-0,76V) tamamıyla çinko elektroda ait gibi düşünülebilir. Standart potansiyelin negatif işareti, çinkonun hidrojen iyonlarını hidrojen gazına indirgeme eğilimi olduğunu ve reaksiyonun kendiliğinden oluştuğunu ifade eder (Atkins ve ark. 1998).

Elektrotlarda normal olarak, biri elektronik biri de elektrolitik olmak üzere iki faz olmalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme olayları bu iki fazın ara yüzeyinde meydana gelir. Bu elektrokimyasal olaylar her çeşit elektrotta olur. Ama kimi elektrotlarda tepkimeye giren ve çıkan birimler (yükseltgenmiş ve indirgenmiş birimler) ayrı ayrı fazlarda (iki, üç vb.) yer aldığı halde, kimi elektrotlarda aynı fazda yer almaktadır. Yani, elektrot tepkimesinin gerçekleştiği ortam tek bir fazdan oluşabildiği gibi, iki, üç veya dört fazdan da oluşabilmektedir. Bu nedenle elektrotlar içerdikleri faz sayısına göre 4'e ayrılır (Zeren 1999).

- **İki Fazlı Elektrotlar:** Bu tür elektrotlar, bir metalin (veya ametalin) iyonlarını içeren bir çözelti ile bu çözeltiye temas etmekte olan metalden (veya ametalden) oluşmaktadır.

- **Üç Fazlı Elektrotlar:** Yaygın olarak kullanılan bu tür elektrotlarda bir metal o metalin az çözünen bir tuzuna, bu tuz ise tuzun anyonunu içeren bir çözeltiye değmektedir. Yani bu tür elektrotlar ikisi katı biri sıvı olan üç faz içermektedir (Zeren 1999). Şekil. 2.3'te bu elektrot tipine bir örnek gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Ag/AgCl elektrot (gümüş-gümüş klorür elektrot) elde edilmiş 3 fazlı elektrota bir örnek.

- **Dört Fazlı Elektrotlar:** Bu tür elektrotlarda, bir metal, o metalin az çözünen bir tuzuna; bu tuz, birinci tuzun anyonunu ve çözeltide bulunması istenen katyonu içeren ikinci bir az çözünen tuza; bu ikinci tuz ise çözeltiliye değmektedir. Yani, elektrotta üçü katı biri sıvı 4 faz bulunur (Zeren 1999).

- **Tek Fazlı Elektrotlar:** Tek fazlı elektrotlar, farklı yükseltgenme basamağında birimler içeren çözeltiliye bir soy metalin daldırılmasıyla oluşturulur (Zeren 1999).

### 2.1.3. Faraday Yasaları

Elektroliz sırasında çözeltiliden geçen elektrik miktarı ile elektrotlarda ayrılan maddelerin miktarları arasındaki ilişkiyi açıklayan yasalardır. Elektrotlarda ayrılan bir elementin  $m$  kütlesinin çözeltiliden geçen  $Q$  elektrik miktarı ile doğru orantılı olması birinci Faraday Yasası, elementin  $E$  eşdeğer molar kütlesi ile doğru orantılı olması ise İkinci Faraday Yasası olarak adlandırılmıştır. Elektrotlarda ayrılan bir elementin madde miktarı  $n = m/M$  ve eş değer madde miktarı  $n = m/E = mz/M = nz$  şeklinde gösterildiğinde,  $z$  iyon değerliğini göstermek üzere, Faraday yasaları;

$$n = nz = \frac{m}{M/z} = \frac{Q}{F} \quad (2.1)$$

2.1 şeklinde özetlenebilir. Buradaki  $z$  iyon değerliğinin mutlak değerini göstermektedir. Buna göre, farklı elektroliz hücrelerinden aynı miktarda elektrik geçirildiğinde elektrotlardan ayrılan elementlerin kütleleri ve madde miktarları farklı olduğu halde eş değer madde miktarları aynıdır (Sarıkaya 2004).

### 2.1.5 Voltametri

Akım-gerilim eğrisindeki difüzyon akımının büyüklüğü çözeltideki iyon derişimine, potansiyelin yeri ise iyon türüne bağı olarak değışmektedir. Bu değışmelerden yararlanarak akım-gerilim eğrileri yardımıyla çözeltideki iyonların sırasıyla nicel ve nitel analizleri yapılabilmektedir. Bu yoldan yapılan analize genel olarak voltametri denir (Sarıkaya 2004).

Voltametrizde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değıştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrotudur. Voltametrizde indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camı karbon, karbon keçe elektrot) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle  $Ag/AgCl$  veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır.

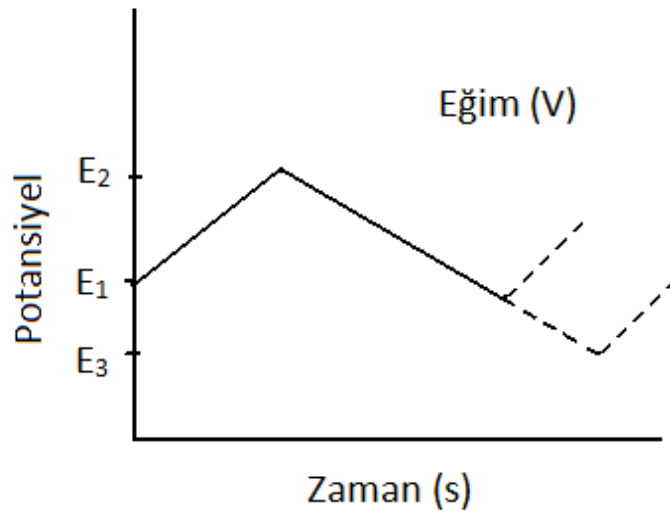
Voltametrizde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir.



Elektrokimyasal deneyler bir destek elektrolit-çözücü sisteminde yapılır. Voltametrik deneylerde kullanılan çözücünün ve destek elektrolitin çok saf olması önemlidir. Deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, vizikozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir (Çekirdek 2005).

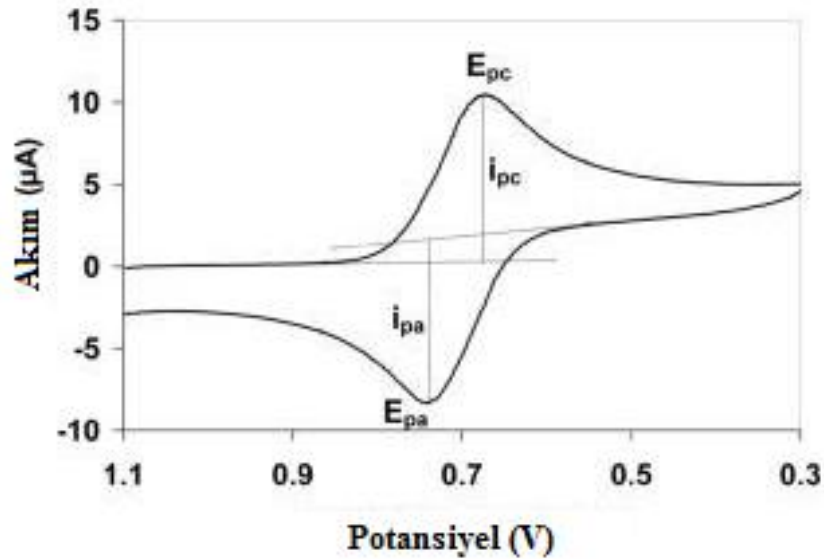
### 2.1.5.1 Doğrusal Voltametri (LCV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği, elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte, potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir ve potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Potansiyel taraması bir  $E_1$  başlangıç potansiyeli ve  $E_2$  potansiyeli arasında yapılırsa; metot doğrusal (lineer) taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Elde edilen potansiyele karşı akım grafiğine ise voltamogram denilir (Şekil 2.5). Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılır.



Şekil 2.5. Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram

Elektrota hızlı bir potansiyel taraması uygulandığında, potansiyel standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimi, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

### 2.1.7 Gerilim Kontrollü Kulometri

Bir elektrokimyasal sistemin incelenmesinde voltametrik yöntemler ve gerilim kontrollü kulometri birbirini tamamlar niteliktedir. Voltametrik yöntemler mekanizma hakkında bilgi vermesi açısından, gerilim kontrollü kulometri yöntemi ise voltametrik verilerin doğruluğunu kanıtlaması ve mekanizmanın belirlenmesi açısından önemlidir.

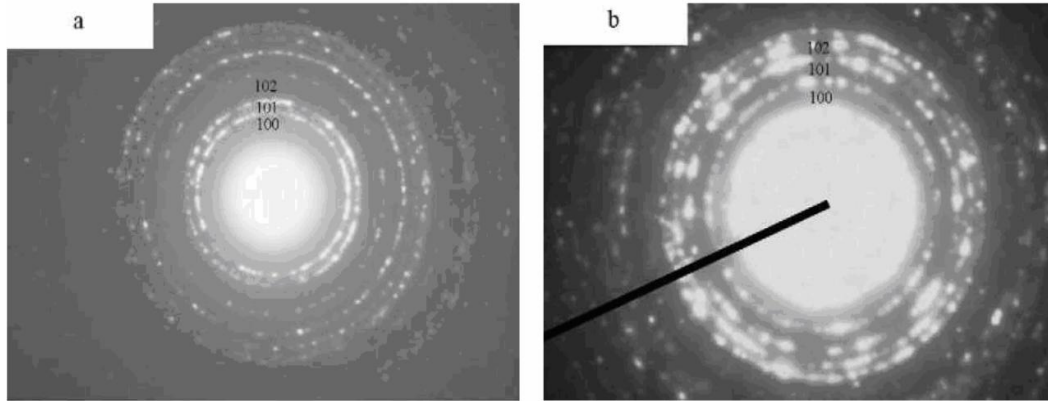
Elektrik yükünün ölçülmesinde kullanılan elektroliz düzeneklerine kulometri adı verilir (Sarıkaya 2004). Elektroliz işleminin seçilen uygun bir gerilimde yapılması, her bir tepkimeyi inceleme olanağı verdiği için elektrokimyasal mekanizmaların belirlenmesinde çok yararlıdır. Böylece bir elektroliz hücresindeki diğer maddeleri etkilemeden istenilen bir madde yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Ayrıca, birkaç adımda oluşan bir elektrot tepkimesi istenilen adımda incelenebilir. Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi de diğer voltametrik yöntemlerdeki gibi çalışma, referans ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektro yükseltgenme durumunda çalışma elektrotu anot, karşıt elektrot katottur (Schwartz ve ark. 1963).

### 2.2 X-ışını Difraktometrisi (XRD)

Kristallerin ve moleküllerin yapılarının tayini için kullanılan en etkili tekniklerden biri de X ışını kristalografisidir. Bu teknik, hem kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeyi ölçmede hem de binlerce atom içeren karmaşık bir moleküldeki atomların konumlarını belirlemede kullanılır (Atkins ve ark. 1998).

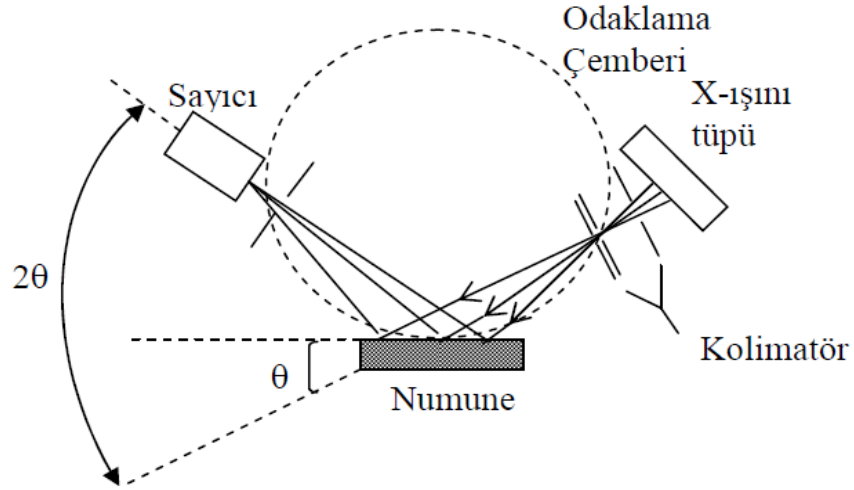
Işınlardan yansıyan bir maddenin girişime yol açması olayına difraksiyon denir. Difraksiyona uğramış ışınlar, bir fotoğraf plakası üzerinde, koyu bir zemin ve parlak lekelerden meydana gelen difraksiyon desenleri oluşturur (Şekil 2.6). Katı kristaller, x-ışınlarının yolu üzerine, ışınla belli bir açı

yapacak şekilde yerleştirilirse, yapıcı girişim ve bunun sonucu, parlak lekeler elde edilir. Böylece bir difraksiyon deseni ortaya çıkar (Atkins ve ark. 1998).



**Şekil 2.6.**  $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V= -0,9\text{V}$  ve  $0,1\text{ M Zn(NO}_3)_2$  büyütme parametreleriyle oluşturulan ZnO ince filmin elektron kırınım görüntüleri (Weng ve ark. 2005).

Numune üzerine gönderilen X-ışını difraksiyonu film üzerine kaydetmek yerine, difraksiyona uğramış ışınları bir Geiger sayıcısı ile sayarak tespit etmek mümkündür. Şekil 2.7'deki prensip şemaya göre, monokromatik X-ışını numuneye gönderilir. Açısı değiştirilmek suretiyle, numune yavaş yavaş bir  $w$  açısal hızıyla döndürülür. Buna uygun olarak sayıcı da  $2w$  açısal hızıyla ( $2$  açısını muhafaza etmek için) odaklama çemberi üzerinde döndürülür. Difraksiyona uğramış ışınların açıları ve şiddeti bir kaydedici (bilgisayar veya yazıcı) aracılığıyla çizdirilir. Her bir difraksiyona ait açıları grafikten ölçülüp  $d(h, k, l)$  değerleri ve bu piklerin karşılık geldiği element ya da bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi belirlenebilir.



Şekil 2.7. XRD Sisteminin şematik gösterimi

X-ışını difraksiyonu sonucu elde edilen veriler ile ortalama kristal boyut hesabı yapılabilmektedir. Boyut hesabı için Scherrer Denklemi kullanılmakta, denklem aşağıda yer almaktadır.

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (2.2)$$

Burada;

$D$  = Paritükül boyutu (Å)

$\lambda$  = X ışını dalga boyu (1. 5406 Å)

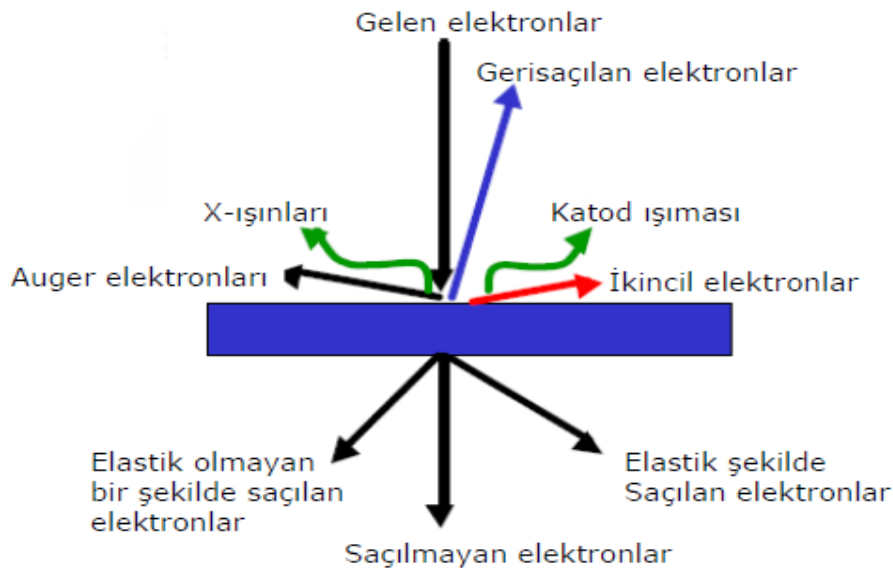
$\beta$  = Pikin yarı yükseklikteki genişliği (FWHM)

$\theta$  = Maksimum açısı değeri (Radyan)

### 2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzeme biliminin, jeolojinin, biyolojinin ve kimyanın, daha birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir.

Taramalı elektron mikroskobunda katı numune yüzeyi, yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır ve yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar, geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır (Şekil 2.8). Bütün bu sinyaller arasından en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroskop analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur (Skoog ve ark. 1997).



Şekil 2.8. Taramalı elektron mikroskobunda, örnek yüzeyden alınan sinyallerin şematik gösterimi

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu esnek olmayan

çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp tarafından toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. Diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronlarıdır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden gelen daha yüksek enerjili elektronlardır, örneğin kompozisyonu hakkında bilgi vermektedirler (Elgin 2011).

#### **2.4. Spesifik (Özgül) Yüzey Alanı ve Tanecik Boyutu Ölçümü**

Günümüzde parçalı malzemenin tanımlanmasında tane boyutu, tane şekli, serbestleşme boyutu ve özgül yüzey alanı gibi değişik parametreler kullanılmaktadır. Özgül yüzey alanı, katının birim kütlesinin yüzey alanı olarak tanımlanır ve genel olarak gram başına santimetre kare ile çevrilir ( $\text{cm}^2/\text{g}$  veya  $\text{m}^2/\text{kg}$  olarak ifade edilir). Belirli bir katı kütle için spesifik yüzey alanı genel tanecik boyutu küçüldükçe büyük oranda artar.

Yüzey alanı birçok yöntem ve cihazla ölçülmesine rağmen, kullanılan cihazların hemen hepsinde hava akış direncinin (permeabilite) ölçülmesi esasına dayanır. Bilimsel çalışmalarda boyut dağılımı özgül yüzey alanı ile birlikte verilmesi tercih edilmektedir

#### **2.5. Termal Gravimetrik Yöntemler**

Termal gravimetri, analizi yapılan numune kütlesinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi temeline dayanır.

Kalsinasyon; oksit bileşenleri elde etmek amacıyla sıcaklığın etkisiyle karbonat ve hidratların parçalanmasıdır. Kurutmanın tersine, kalsinasyon sadece suyun değil, karbon dioksitin ya da hidratlar, karbonatlar gibi kimyasal bağlı diğer gazların uzaklaştırılmasını da kapsar.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Ekipmanlar ve Kimyasallar

##### 3.1.1 Cihazlar

Çinko metalinin farklı deney koşullarında elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, çinko oksit (ZnO) ve çinko gliserat komplekslerinin (ZnGly) sentezleri, CH-Instruments Model 400B ile gerçekleştirilmiştir.

Ürünlerin karakterizasyon ölçümleri; X ışını difraktometrisi (XRD), (Rigaku, Rint 2200), spesifik yüzey alanları (BET Quantachrome Autosorb-1) analiz cihazı ve kalsinasyon fırınları ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ZnO ve ZnGly'lerin tanecik boyutu ve morfolojileri hakkında bilgi edinmek için, Zeiss-Ultraplus taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy-SEM) kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Çinko metalinin farklı deney koşullarında elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, çinko oksit ve çinko gliserat komplekslerinin sentezlerinde karşıt elektrot olarak iki adet paslanmaz çelik levha (2 x 14 cm) referans elektrot olarak Ag/AgCl ( 3 M KCl) ve çalışma elektrodu olarak ise, çinko (Zn) levha (Aldrich %99,9) kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar oda koşullarında cam bir beherde gerçekleştirilmiştir.

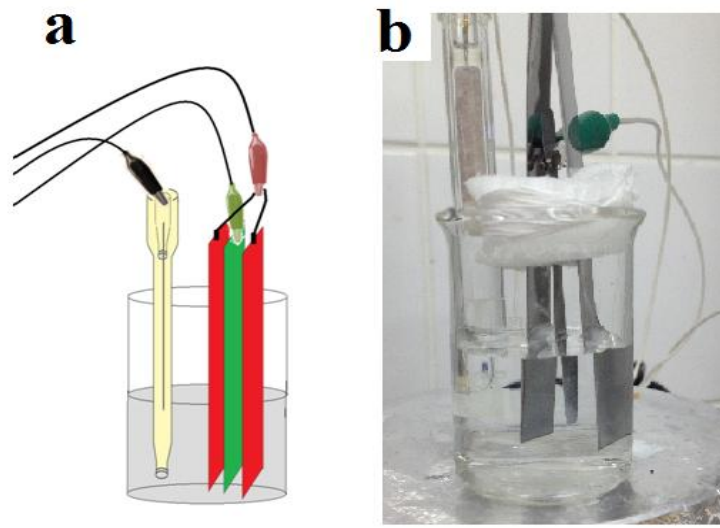
##### 3.1.3. Elektrokimyasal Hücresinin Hazırlanması

Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodu olarak kullanılacak olan Zn-levha yüzeyinde bulunan safsızlıkların giderilmesi ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmesi amacıyla yıkama ile zımparalama işlemlerine tabi tutulmuştur. Zn metalini, ilk olarak uygun ölçülerde kesildikten sonra yüzeydeki safsızlıkları temizlemek için deiyonize su ile muamele edilmiştir. Ardından sırasıyla önce P800A ve daha sonra P1200A silikon karpit parlatma kâğıtları ile 5'er dakika sürelerle



zımparalanarak yüzeydeki oksit tabakaları temizlenmiştir. Son olarak, yüzeylerindeki kalıntıların/safsızlıkların giderilmesi için tekrar deiyonize su ile ve aseton ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

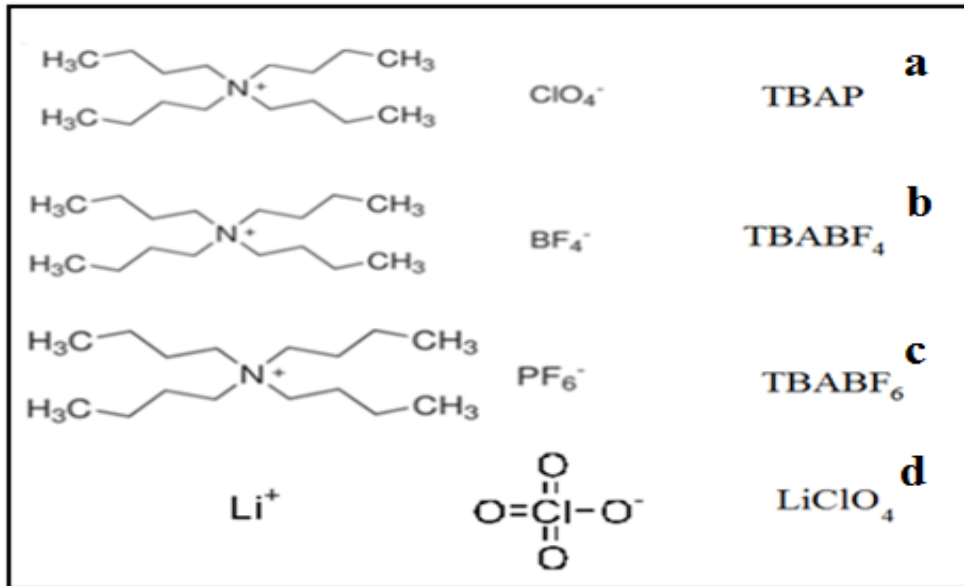
Elektrokimyasal çalışmalarda karşıt elektrodu olarak kullanılacak olan paslanmaz çelik levhaların yüzeyinde bulunan safsızlıkların giderilmesi amacıyla, yıkama çözeltisine (kromik asit) daldırılmış ve ardından deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra aseton ile muamele edilerek kurutulmuştur. deneysel çalışmalarda Şekil 3.1’de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Deney düzeneğinde karşıt elektrot (kırmızı renkte), iki parçalı paslanmaz çeliktir. İki paslanmaz çelik arasında belirli uzaklıkta çalışma elektrodu yerleştirilmiştir. İki parça halindeki paslanmaz çelik, gerekli yalıtım malzemeleri ile birbirine ve çalışma elektroduna (yeşil renkte) değmeyecek şekilde bağlantılar yapılmıştır. hücrenin ağzı dışarıdan safsızlık gelmemesi için kapatılmıştır.



**Şekil 3.1.** Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan deney düzeneğinin (a) şematik gösterimi ve (b) gerçek fotoğrafı

### 3.1.4. Kullanılan Çözücü, Destek Elektrolit ve Kimyasal Maddeler

Elektrokimyasal yöntemlerde çözücü olarak, ultra saf su ve HPLC saflıkta asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (lab-scan %99,9); destek elektrolit olarak, tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) (Fluka, %  $\geq$  99,9), tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>) (Fluka, %  $\geq$  99,9), tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) (Fluka, %  $\geq$  99,9), lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) (Fluka, %  $\geq$  99,9) ve gliserin ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), (Riedel, %87) kullanılmıştır. Kullanılan destek elektrolitlerin molekül yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



**Şekil.3.2.** Kullanılan (a) tetrabütülamonyum perklorat, (b) tetrabütülamonyum tetrafloroborat, (c) tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat ve (d) lityum perklorat destek elektrolitlerin molekül yapıları

## 4 TARTIŞMA. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 4.1. Çinko Metalinin Elektrokimyasal Davranışı

#### 4.1.1 Çinko Metalinin Farklı Çözücü Ortamlarındaki Elektrokimyasal Davranışı

Çinko metalinin elektrokimyasal davranışı sulu ve organik çözelti ortamlarında incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözücü elektrolit sistemleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

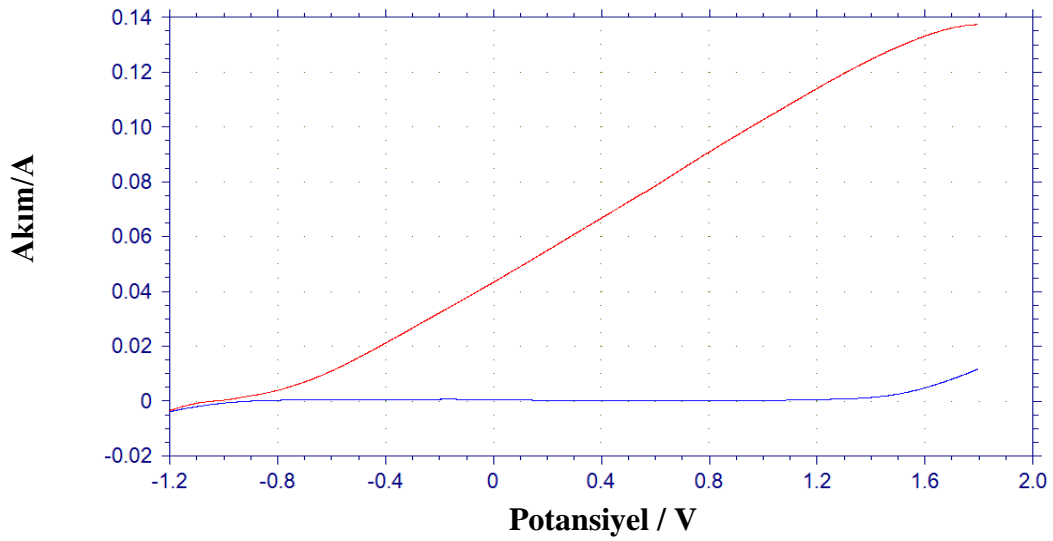
**Çizelge 4.1.** Çinko metalinin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği farklı çözücü/elektrolit sistemleri

Sulu çözelti ortamı (çözücü/elektrolit)	Organik çözelti ortamı (çözücü/elektrolit)
H <sub>2</sub> O + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBAP
H <sub>2</sub> O + 0,1 M LiClO <sub>4</sub> + 0,2 M gliserin	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBABF <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (5:1) + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBAPF <sub>6</sub>
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:1) + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBAP + 0,01 M gliserin
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:5) + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBAP + 0,1 M gliserin
	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBAP + 0,2 M gliserin
	CH <sub>3</sub> CN + 0,1 M TBAP + 0,5 M gliserin
	CH <sub>3</sub> CN + 0,5 M TBAP + 0,1 M gliserin
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (DMSO) +0,1 M TBAP
	DMSO +0,1 M TBAP + 0,1 M gliserin
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH +0,1 M TBAP + 0,1 M gliserin

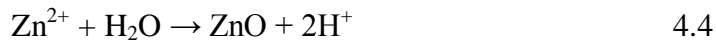
Çinko metalinin farklı çözücü/elektrolit sistemlerindeki elektrokimyasal davranışları doğrusal voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Üç elektrotlu bir sistemde çalışma elektrodu (Zn) ile referans elektrodu (Ag/AgCl) arasında zamanla doğrusal olarak değişen gerilim uygulanmıştır. çalışma aralığı -1,0 V ile +2,0 V (Ag/AgCl) olup, gerilim tarama hızı 0,1 V/s'dir. Tüm deneyler hücre içerisinde azot gazı geçirilmeksizin yapılmıştır.

İlk olarak su ve destek elektrolitin LiClO<sub>4</sub> olduğu platin (Pt) ve Zn metallerinin elektrokimyasal özellikleri doğrusal voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Uygulanan -1,2 V ile +1,8 V gerilim aralığında elde edilen doğrusal voltamogramlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Pt çalışma elektrodu olarak kullanılarak alınan voltamogramda çözücü/elektrolit sisteminde herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmemiştir (mavi).

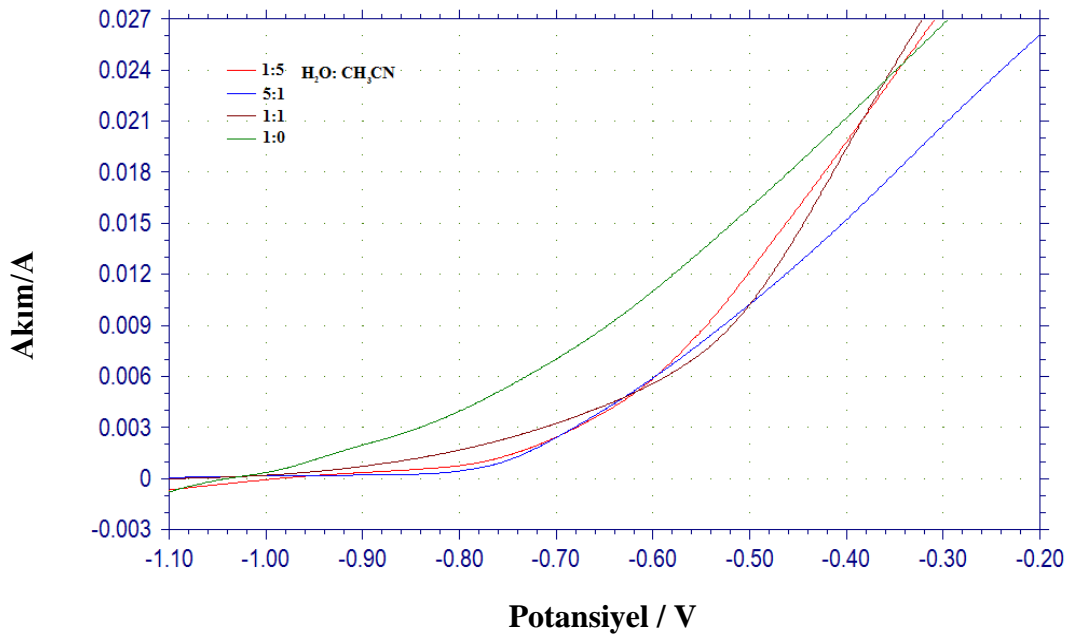
Aynı çözücü/elektrolit ortamında Zn metalini Zn<sup>+2</sup> iyonlarına dönüşümüne ait yükseltgenme piki gözlenmiştir (4.1 ve 4.2). İlk aşamada elektrot yüzeyinde oluşan Zn<sup>+</sup> iyonu uygulanan gerilim ile Zn<sup>2+</sup> iyonuna yükseltgenerek (4.3) baskın tür oluşturur. Zn elektrodu yüzeyinden çözeltiliye difüze olan Zn<sup>2+</sup> iyonları su ile kimyasal bir tepkimeye girerek ZnO ve H<sup>+</sup> iyonlarına dönüşür (4.4). Oluşan H<sup>+</sup> iyonları, karşıt elektrot (paslanmaz çelik) yüzeyinde indirgenerek H<sub>2</sub> gazı açığa çıkar (4.5). Elektrotların yüzeylerinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkime sonucunda Zn çalışma elektrodunun yüzeyinde ZnO oluşurken, paslanmaz çelik elektrotlarda H<sub>2</sub> (hidrojen gazı) üretilmektedir (4.6). Zn metali yükseltgendiğinde aşınarak, yüzeyinde beyaz renkte toz oluşumunun başladığı ve döngü sayısı arttıkça bu tozun çözelti içerisinde biriktiği deneysel olarak gözlenmiştir.



**Şekil 4.1.** 0,1 M LiClO<sub>4</sub> sulu çözelti ortamında çalışma elektrodu sırasıyla (mavi) platin, (kırmızı) çinko metaline ait voltamogramlar

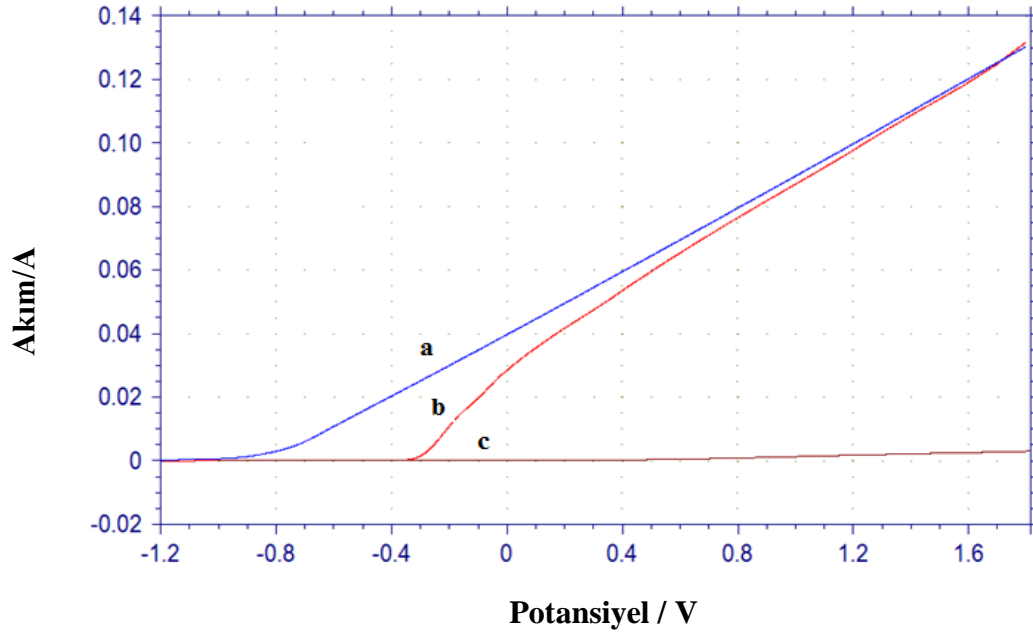


Sulu 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde farklı ortamlarda olacak şekilde asetonitril eklenerek Zn metalinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 4.2). Sulu çözeltiliye eklenen asetonitril miktarı arttıkça, Zn → Zn<sup>2+</sup> 'ye ait yükseltgenme piki daha anodik gerilimlere kaymıştır. Asetonitril miktarının artmasıyla elektron aktarım hızı artmış ve Zn metali daha kolay yükseltgenmiştir. asetonitril yapısında bulunan -C≡N π bağları Zn<sup>2+</sup> iyonları ile daha kolay etkileşime girerek bir ligand gibi davranabilir. böylece Zn<sup>2+</sup> iyonları daha kararlı hale geldiğinden, çözünme, yani yükseltgenme, daha kolay olabilir. Bu etki çözücü olarak sadece asetonitrilin kullanıldığı sistemlerde kendini ZnO oluşum miktarında göstermektedir.



**Şekil 4.2.** Doğrusal voltametri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitli sırasıyla, (a) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (1:5), (b) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (1:1), (c) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (5:1) ve (d) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (1:0) çözücü ortamlarındaki alınan voltamogramları

0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN ve DMSO çözeltileri Zn metalinin -1,2 ile +1,8 V gerilim aralığında 0,1 V/s tarama hızında doğrusal voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.3). Çözücü olarak H<sub>2</sub>O kullandığında, daha katodik gerilimlerde (yaklaşık -0,8 V), CH<sub>3</sub>CN kullanıldığında ise, daha anodik (yaklaşık -0,3V) gerilimde yükseltgenmeye başlamıştır. DMSO çözücü ortamında ise, Zn metaline ait herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Bu ortamda, iyonlar arasında etkileşim azdır bu sebeple, elektriksel iletkenlik de azdır ve Zn metali yükseltgenmemektedir. H<sub>2</sub>O ve CH<sub>3</sub>CN çözücülerinin kullanıldığı ortamlarda Zn metali Zn<sup>2+</sup> iyonuna yükseltgendiği (çözündüğü) için elektrot yüzeyinde aşınmalar gözlemlenmiştir. DMSO çözücü ortamında ise, Zn metalinde herhangi bir aşınma gözlemlenmemiştir.



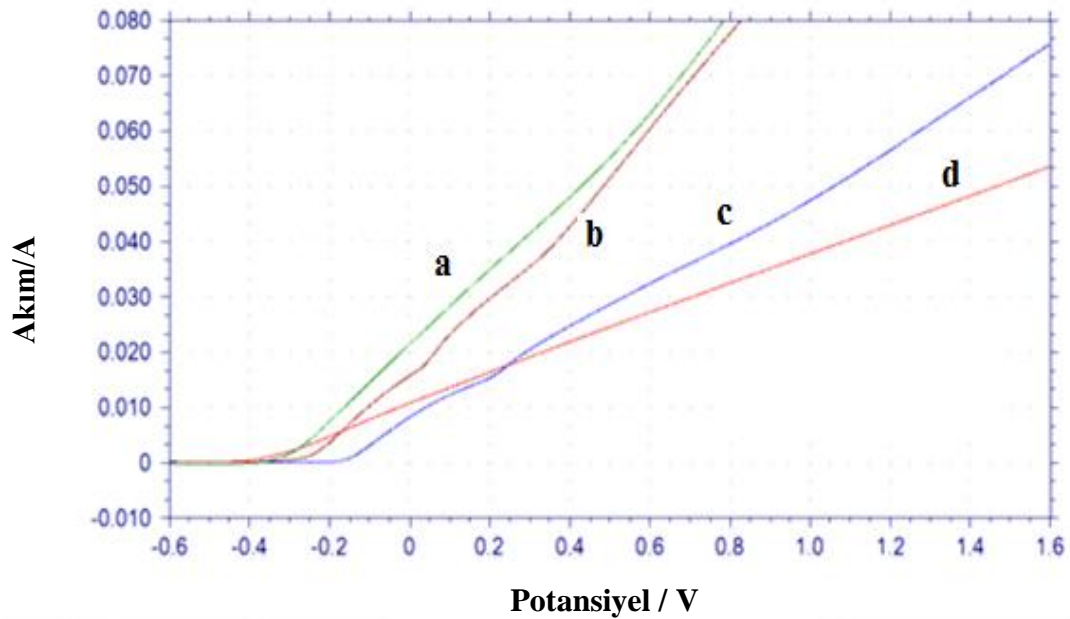
Şekil 4.3. (a) H<sub>2</sub>O + 0,1 M LiClO<sub>4</sub>, (b) CH<sub>3</sub>CN + 0,1 M LiClO<sub>4</sub>, (c) DMSO + 0,1 M LiClO<sub>4</sub>  
Çözücü/elektrolit sistemleri içerisindeki Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar

#### 4.1.2 Çinko Metalinin Yükseltgenmesine Destek Elektrolit Etkisi

Bozunma geriliminin ve dielektrik sabitinin yüksek olması, vizikositesinin düşük olması, çalışma aralığının geniş olması gibi özelliklerinden dolayı deneysel çalışmalarda organik çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Çinko metalinin elektrokimyasal davranışı asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), çözücü ortamında 0,1 M tetrabutil amonyum perklorat (TBAP), 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>), 0,1 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) ve 0,1 M lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>) destek elektrolitleri kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.4). Zn metalinin, farklı destek elektrolit içeren asetonitril çözeltileri içinde -1,2 ile 1,8 V gerilim aralığında 0,1 V/s tarama hızında doğrusal voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.4'te gösterilen bu voltamogramlar incelendiğinde; TBABF<sub>4</sub> ve TBAPF<sub>6</sub> destek elektrolitlerini içeren asetonitril çözeltilerinde -0,1 V ve +1,15 V civarında Zn metaline ait iki adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. -0,1 V civarında gözlenen yükseltgenme pikinin Zn → Zn<sup>+</sup> ve +0,15 V civarında gözlenen yükseltgenme piki Zn<sup>+</sup> → Zn<sup>2+</sup> dönüşümüne (4.3) aittir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur (Huang ve ark. 2001). Ancak TBAP ve LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitleri

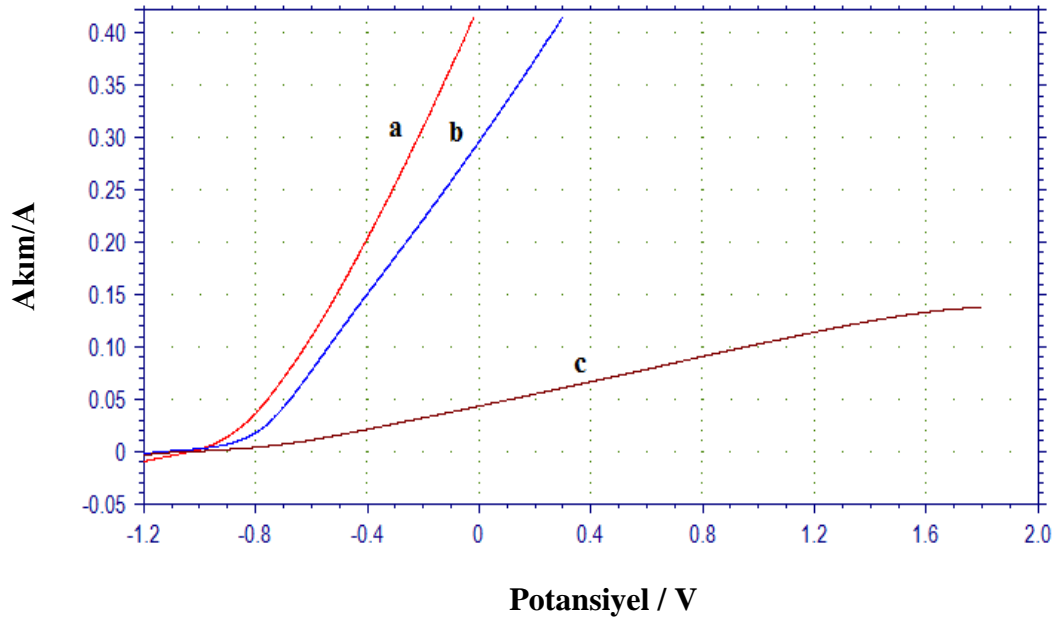
kullanıldığında Zn metali, sadece bir adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu pik  $Zn \rightarrow Zn^{+2}$  dönüşümüne aittir (4.2)'de gösterilen  $Zn \rightarrow Zn^+$  tepkimesinin çok hızlı olmasından dolayı veya  $Zn \rightarrow Zn^+$  ile  $Zn^+ \rightarrow Zn^{+2}$ 'nin yükseltgenme pik potansiyellerinin birbirine çok yakın olmasından (iç içe girmesinden) dolayı asetonitril TBAP ve asetonitril  $LiClO_4$  sistemlerinde tek bir yükseltgenme piki gözlenmiş olabilir.

$CH_3CN$  çözücüsünde, TBAP destek elektrolit ortamında -0,4 V,  $LiClO_4$  destek elektrolit ortamında -0,35 V,  $TBAPF_4$  destek elektrolit ortamında -0,25 V ve  $TBAPF_6$  destek elektrolit ortamında -0,15 V gerilimlerinde yükseltgenme davranışı gözlemlenmiştir (Şekil 4.4).



**Şekil 4.4.** Asetonitril çözücü ortamlarında sırasıyla, (a) 0,1 M  $LiClO_4$ , (b) 0,1 M  $TBAPF_4$ , (c)  $TBAPF_6$  ve (d) 0,1 M TBAP destek elektrolitlerinde Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar





Şekil 4.5. Sulu (a) 1,0 M LiClO<sub>4</sub>, (b) 0,5 M LiClO<sub>4</sub> ve (c) 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltileri içerisindeki Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar

#### 4.2. Elektrokimyasal Yöntemle Çinko Metalinden Çinko Oksit Sentezi

Elektrokimyasal olarak madde sentezinde sıklıkla sabit gerilimli (gerilim kontrollü) kulometri yöntemi kullanılır. Bu yöntemde uygulanacak olan gerilimin seçimi elde edilecek olan ürünün özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Herhangi bir maddeye, hangi gerilim değerinin uygulanacağını dönüşümlü veya doğrusal voltametri yöntemiyle belirlenebilir. Bu değerler, genellikle maddenin yükseltgenme veya indirgenme davranışına göre seçilir. Bunun dışında ürünün özelliklerini etkileyen faktörler deneysel parametrelerdir.

Sabit gerilimli kulometri yönteminde kontrollü olarak değiştirilebilir parametrelerin başlıcaları; çözücü, destek elektrolitin cinsi ve derişimi, sentez esnasında çözeltinin karıştırma hızı ve deney süresidir. Bu parametrelerin kontrollü olarak değiştirilmesi ile ZnO taneciklerinin çekirdekleşmesinden büyümesine kadar olan süreç kontrol edilebilir. Çekirdekleşmenin kontrol edilmesi ile taneciklerin şekil ve boyut kontrolü ve oluşum mekanizmasının nasıl olduğu belirlenebilir.

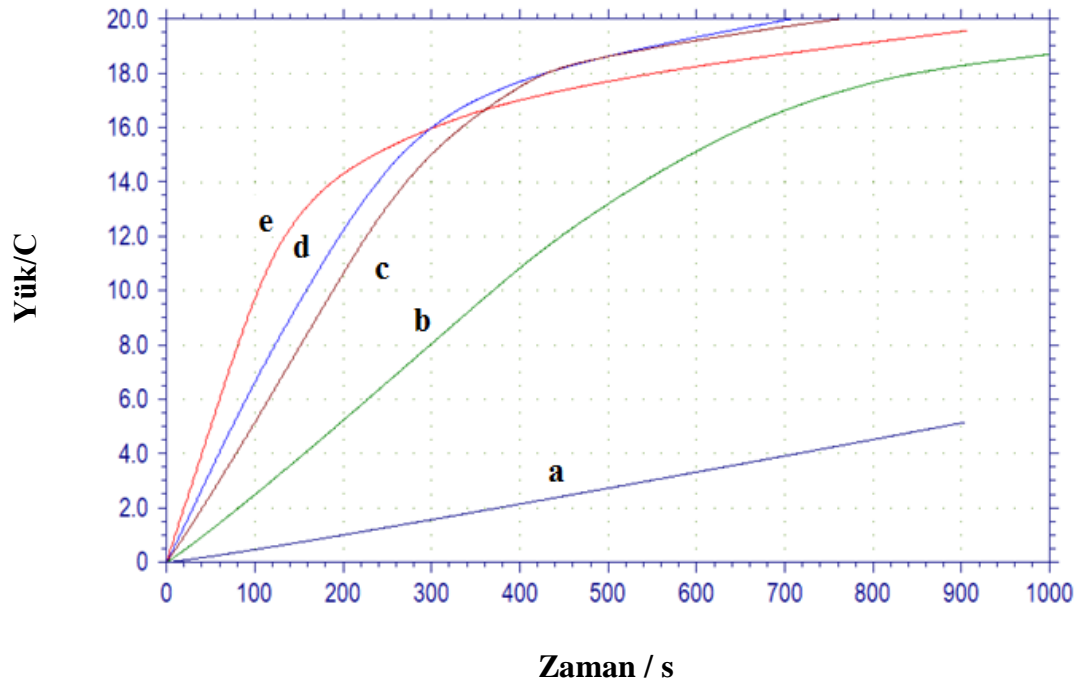
Zn metalinin doğrusal voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışının belirlenmesinin ardından, deneysel çalışmalarda çözücü/elektrolit sistemi olarak DMSO + 0,1 M TBAP çözelti ortamı hariç, çizelge 4.1'deki çözelti kullanılmıştır. DMSO + 0,1 M TBAP çözelti ortamında, çinko metaline ait herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmediği için, sabit gerilimli kulometri yöntemi uygulanmamıştır.

#### 4.2.1. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Uygulanacak Gerilimin Belirlenmesi

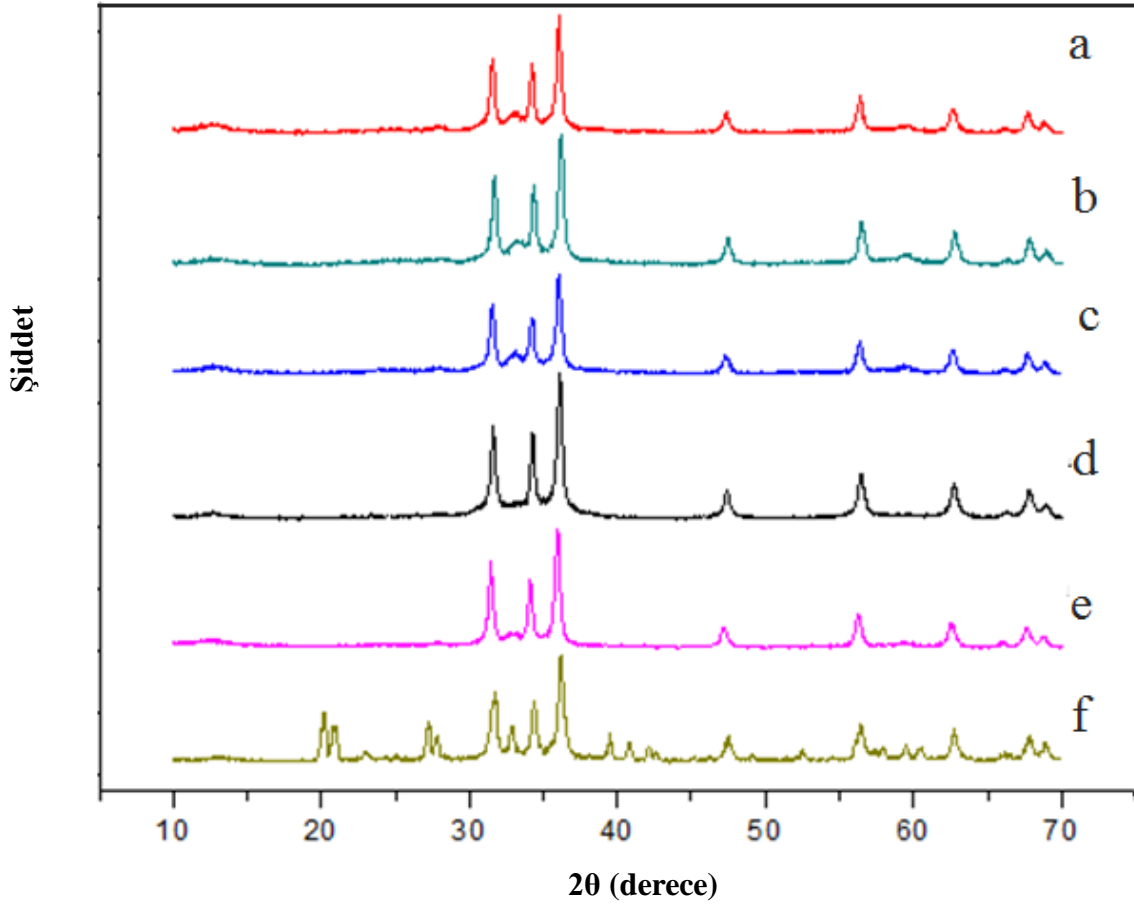
Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektroduna H<sub>2</sub>O + 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözelti ortamında, -0,8 V, -0,4 V, 0,0 V, +0,2 V, +0,8 V ve +1,2 V gerilim değerleri 2 saat boyunca uygulanmıştır. Elde edilen yük zaman eğrileri Şekil 4.6'te verilmiştir. İlk 300 s'ye kadar gerilim anodik yönde arttıkça, sistemden geçen yük miktarı artmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerde sistemden geçen yük miktarı elektrot yüzeyinde tepkimeye giren madde miktarı ile doğru orantılıdır. Analiz sırasında ölçülen yük miktarının artması, Zn çalışma elektrodunun yükseltgenerek Zn<sup>2+</sup> iyonlarına dönüştüğünü göstermektedir. Bu dönüşüm Zn metalinin yükseltgenme potansiyeline yakın, özellikle -0,8 V, gerilim değerlerinde daha az olmaktadır. Yani, çözeltiliye difüzenen Zn<sup>2+</sup> iyonlarının miktarı diğerlerine göre daha düşük değerdedir. Sisteme -0,4 V uygulandığında yük miktarı dolayısıyla oluşan Zn<sup>2+</sup> iyon miktarı çok daha hızlı artmıştır. Bu gerilim değerleri daha da arttırıldığında (0,0 V, +0,2 V, +0,8 V ve +1,2 V) yük miktarı başlangıçta hızla artarken, belirli bir süre sonra artış hızı azalmış ve sabit kalma görünümünü almıştır. Bu da bize çözeltinin Zn<sup>2+</sup> iyonları yönünden bir doygunluğa ulaştığını ve gerilimin ne kadar arttırılırsa arttırılsın Zn<sup>2+</sup> miktarının artmayacağını göstermektedir. Şekil 4.6'da ilk 600 s'de geçen yükler incelendiğinde, eşit sürede en yüksek yük miktarının +0,2 V'da elde edildiği belirtilmiştir. Bu nedenle, çalışmaların diğer bölümlerinde sabit gerilim değeri olarak +0,2 V uygulanmıştır.

Zn metalinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesini (4.1 ve 4.3) takip eden bir kimyasal tepkimenin (4.4) olduğu gözlenmiştir. Çözelti ortamında oluşan Zn<sup>2+</sup> iyonları su ile tepkimeye girerek, elektrot yüzeyine yakın bölgelerde beyaz

katı ürünler oluşmaktadır. Birkaç saniye gibi kısa bir sürede oluşan bu ürün, (çekirdeklenme basamağı) çözelti içerisinde askıda kaldıktan sonra elektrot yüzeyinde oluşan diğer maddelerle birleşerek, (büyüme basamağı) partikül boyutu giderek artmış ve belirli bir süre sonra beherin dip kısmında çökmüştür. Oluşan beyaz bu katı ürünün ZnO olma ihtimali değerlendirilerek ürünün XRD spektrumları alınmıştır (Şekil 4.7.). Bu XRD spektrumları incelendiğinde, uygulanan, +1,2 V hariç, tüm gerilimlerde ZnO tozunun oluştuğu görülmüştür. +1,2 V gerilim değerinde ZnO tozunun yanında, bazı safsızlıkların da bulunduğu belirlenmiştir. Bu safsızlıkların çinko hidroksit tuzlarına (örneğin,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) veya çinko hidroksite ait olabileceği düşünülmüştür. Literatür ile karşılaştırıldığında, çinko hidroksite ait XRD spektrumuna benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir (Xie ve ark. 2008; Kozawa ve ark. 2011). Saf olarak oluşan ZnO tozlarının SEM görüntüleri (Şekil 4.8) incelendiğinde, gerilim değıştikçe taneciğin boyut ve şeklinde belirgin bir değışiklik olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi, gerilimin artmasıyla doğunluğa ulaşma hızları arasında fark olmaması olabilir.



**Şekil 4.6.** Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun  $H_2O + 0,1 M LiClO_4$  çözelti ortamında sırasıyla (a) -0,8 V, (b) -0,4 V, (c) 0,0 V, (d) +0,2 V, (e) +0,8 V ve gerilimlerinin 2 saat uygulanması sonucunda ölçülen voltamogramlar

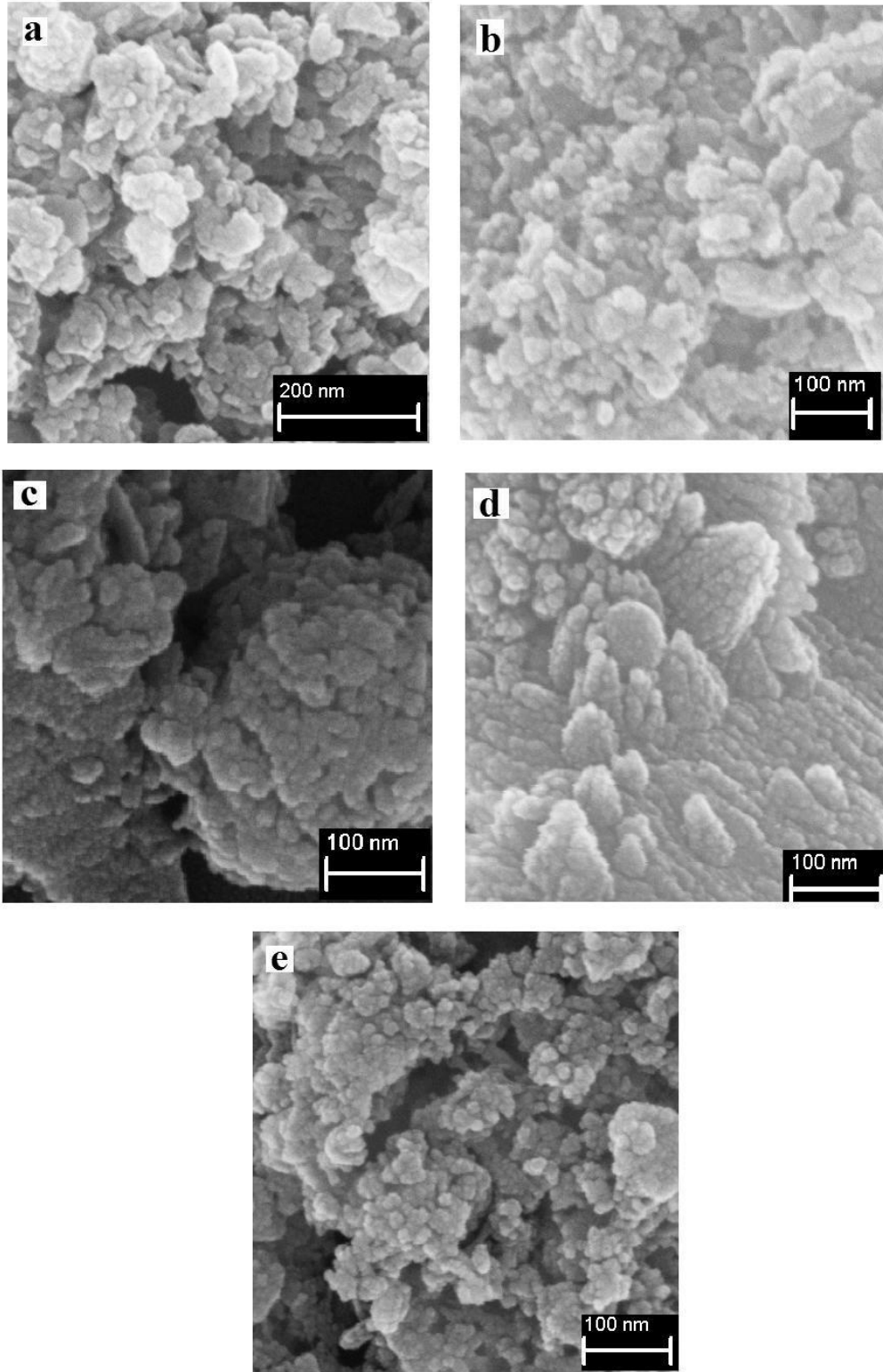


**Şekil 4.7.** Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde, (a) - 0,8 V, (b) - 0,4 V, (c) 0,0 V, (d) + 0,2 V, (e) + 0,8 V ve (f) + 1,2 V yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ve (g) saf standart ZnO'ya ait XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}} + 0,2$  V, t: 7200s)

Standart ZnO'ya ait XRD spektrumu ile elektrokimyasal olarak üretilen ZnO'ların XRD spektrumları birbirleri ile uyum içerisindedir. Bu çerçevede deneysel çalışmalarda uygulanan elektrokimyasal yöntemin ZnO üretiminde başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Oluşan ürünlerin karşılaştırmasını yapabilmek adına, tüm çalışma ortamlarında gerilim kontrollü kulometri yöntemiyle +0,2 V gerilim, 2 saat boyunca uygulanmıştır. Tüm sistemlerde, Zn metalinin aşındığı, ~300 saniye sonunda çözeltilerinde beyaz koloidaller oluştuğu gözlemlenmiştir.

Oluşan kolloidaller, yaklaşık olarak 20 ml deiyonize su ve 20 ml CH<sub>3</sub>CN'de yıkanarak oda koşullarında kurutulmuş ve kuvarz kristalli mini havanda dövülerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

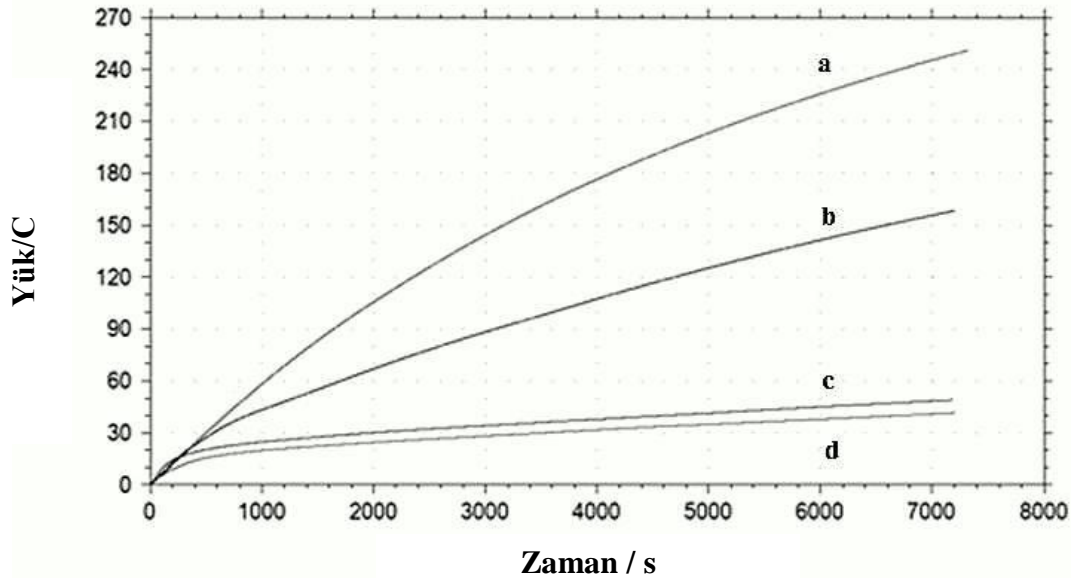


**Şekil 4.8.** Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitli sulu çözeltisinde (a) -0,8 V, (b) -0,4 V, (c) 0,0 V, (d) +0,2 V ve (e) +0,8 V sabit gerilimlerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri (t: 7200s)

#### 4.2.2. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Çözücü Etkisinin İncelenmesi

H<sub>2</sub>O ve CH<sub>3</sub>CN çözücülerin farklı hacim oranlarında karıştırılarak oluşturulan çözeltilerde Zn metale 2 saat (7200 s) boyunca, +0,2 V sabit gerilim uygulanmış ve yük zaman eğrileri incelenmiştir (Şekil 4.9). Karışımdaki CH<sub>3</sub>CN oranı arttıkça, sistemden geçen yük miktarı artmaktadır (Çizelge 4.2). Ancak oluşan ZnO miktarı da azalmaktadır. Organik çözücülerin kullanıldığı ortamlarda, oluşan Zn<sup>2+</sup> kasyonu ZnO'ya dönüşmektedir. Ortamda asetonitril miktarı arttıkça, çözeltilenin organik özelliği artmaktadır. CH<sub>3</sub>C≡N yapısında bulunan JI bağları ve azot atomu üzerinde bulunan çirleşmemiş elektronlar, asetonitrile bir ligant özelliği kazandırmaktadır. Zn metalinin yükseltgenmesi sonucu oluşan Zn<sup>2+</sup> iyonları daha kararlı hale gelebilmek için, elektron eksikliğini tamamlamaya çalışmaktadır. Elektrot yüzeyinde oluşturulan Zn<sup>2+</sup> iyonlarının miktarının azalmasına neden olmuş olabilir. Her ne kadar yük miktarının artmasıyla birlikte çözeltideki Zn<sup>2+</sup> iyonlarının miktarın artsa da, serbest Zn<sup>2+</sup> miktarında, asetonitril etkisiyle, bir azalma meydana gelmektedir. Bu da oluşabilecek ZnO miktarını etkileyeceği için daha az miktarda ZnO elde edilmiştir.

Çözücü oranlarının farkı, oluşan ZnO taneciklerinin boyutu ve şeklinde ciddi bir değişikliğe neden olmamıştır (Şekil 4.10). SEM görüntüleri incelendiğinde aglomere olan primer tanelerin, yaklaşık olarak 10-50 nm çapında küresel olduğu gözlenmiştir. Çözücü olarak sadece H<sub>2</sub>O kullanıldığında; daha kararlı bir ortam sağlanmıştır. Ayrıca çevre ve deney maliyeti açısından düşünüldüğünde sulu ortam daha avantajlıdır. Bu sebeple, deneysel çalışmalarda H<sub>2</sub>O, çözücü olarak tercih edilmiştir. Tanecik boyutu ve şekil kontrolü bu çözücü ortamı kullanılarak incelenmiştir.

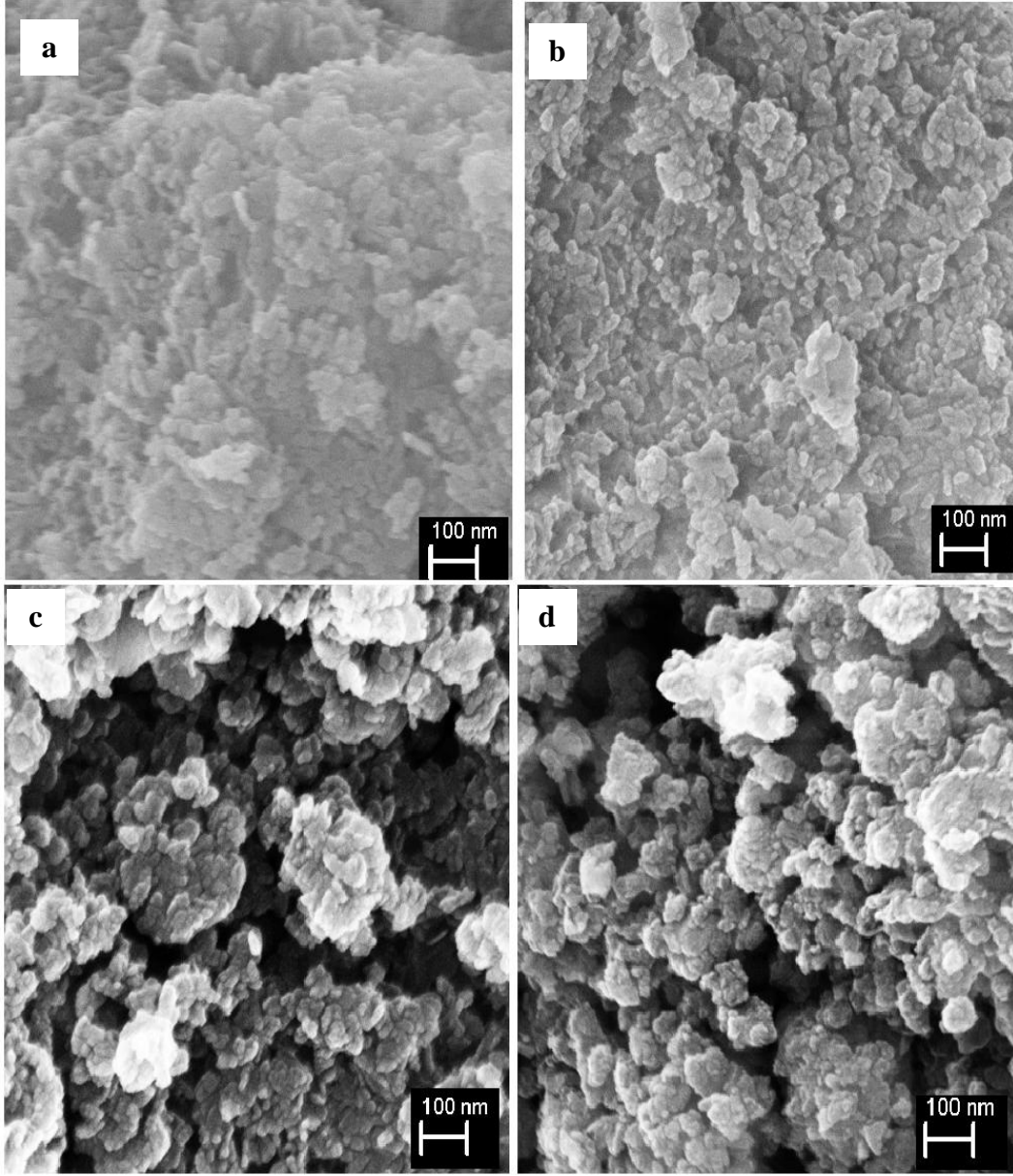


**Şekil 4.9.** 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren (a) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (1:5) (v:v), (b) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (1:1) (v:v), (c) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (5:1) (v:v), (d) H<sub>2</sub>O: CH<sub>3</sub>CN (1:0) (v:v) çözücü karışımlarında +0,2 V gerilimle elde edilen yük zaman eğrileri (Çalışma elektrodu: Zn)

**Çizelge 4.2.** 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren farklı oranlarda H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN karışımlarından elde edilen toplam yük değerleri (V<sub>sabit</sub>:+0,2 V, t: 7200s)

Çözücü karışımı (v:v)	Toplam geçen yük (7200s ) (C)
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:5)	2,493 x 10 <sup>+2</sup>
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:1)	1,483 x 10 <sup>+2</sup>
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (5:1)	4,905 x 10 <sup>+1</sup>
H <sub>2</sub> O: CH <sub>3</sub> CN (1:0)	4,168 x 10 <sup>+1</sup>



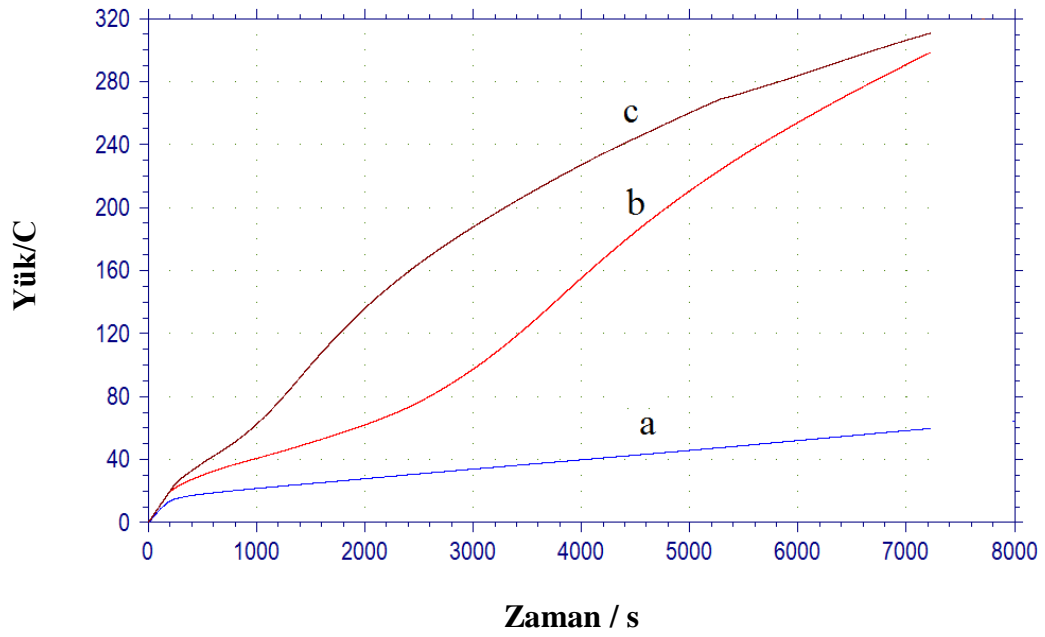


**Şekil 4.10.** 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  destek elektrolit içeren, (a)  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$  (1:0) (v:v), (b)  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$  (5:1) (v:v), (c)  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$  (1:1) (v:v), (d)  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$  (1:5) (v:v) çözücü karışımlarında elde edilen ZnO tozlarının SEM fotoğrafları ( $V_{\text{sabit}}: +0,2 \text{ V}$ , t: 7200s)



### 4.2.3. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Destek Elektrolit Etkisinin İncelenmesi

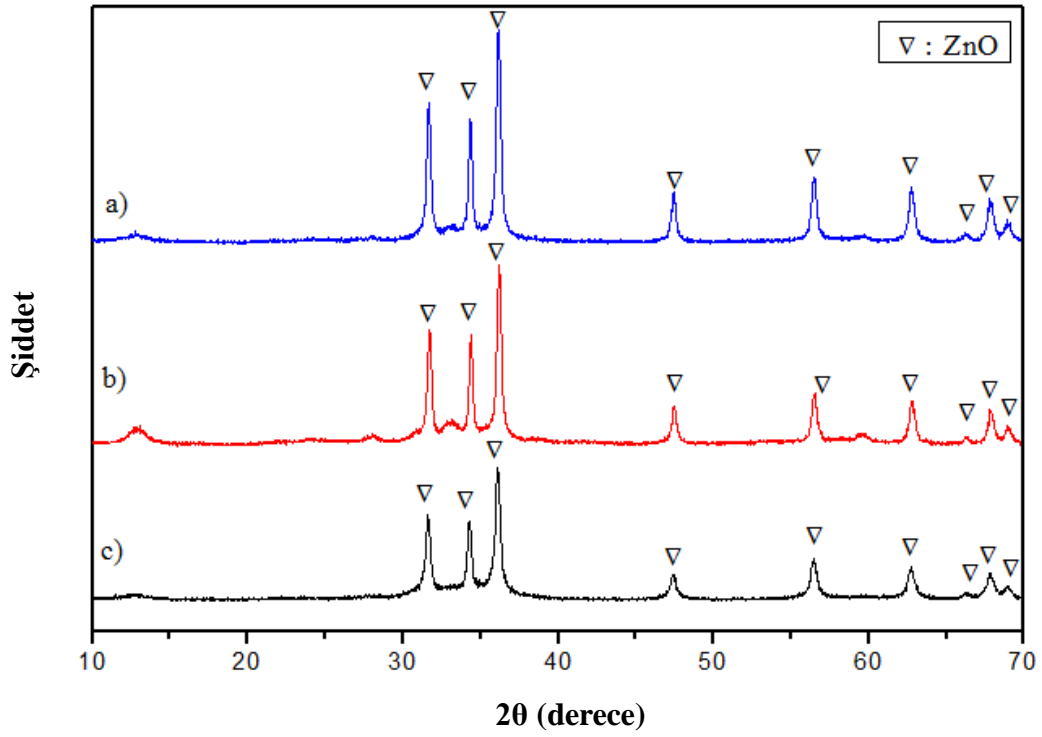
Farklı destek elektrolitlerde, farklı elektrokimyasal cevapların elde edilmesi ZnO oluşum mekanizmasının destek elektrolit üzerinden ilerleyebileceğini olasılığını düşündürmüştür. Bu sebeple, H<sub>2</sub>O çözücü ortamında farklı derişimlerde 0,1 M LiClO<sub>4</sub>, 0,5 M LiClO<sub>4</sub> ve 1,0 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitler kullanılarak Zn metaline 2 saat (7200 s), + 0,2 V gerilim uygulanmıştır. Bunun sonucunda, yük/ zaman grafiği ve sistemden geçen yük miktarları incelenmiştir (Şekil 4.11 ve Çizelge 4.3) Destek elektrolit derişimi arttıkça, sistemden daha fazla yük geçmektedir ve bu da oluşan reaksiyonun daha hızlı olduğunu göstermektedir. Oluşan ürün miktarının da artması, bunu desteklemektedir. Oluşan ürünlerin XRD spektrumları (Şekil. 4.12) incelendiğinde, ürünlerin ZnO tozuna ait olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri (Şekil 4.13) ve XRD spektrumlarından Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları Çizelge 4.4'te karşılaştırılmıştır. Teorik olarak hesaplanan tanecik boyutu, gerçek tanecik boyutundan daha küçüktür. Bunun sebebi, tanecikler 100 nm'nin altında aglomerasyon eğiliminde olmasıdır. Reaksiyonun daha yavaş olduğu düşük derişimli destek elektrolitli çözelti ortamında primer tanelerin daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, reaksiyon hızı arttıkça aglomerasyonun artmasıdır (Skoog ve ark. 2006).



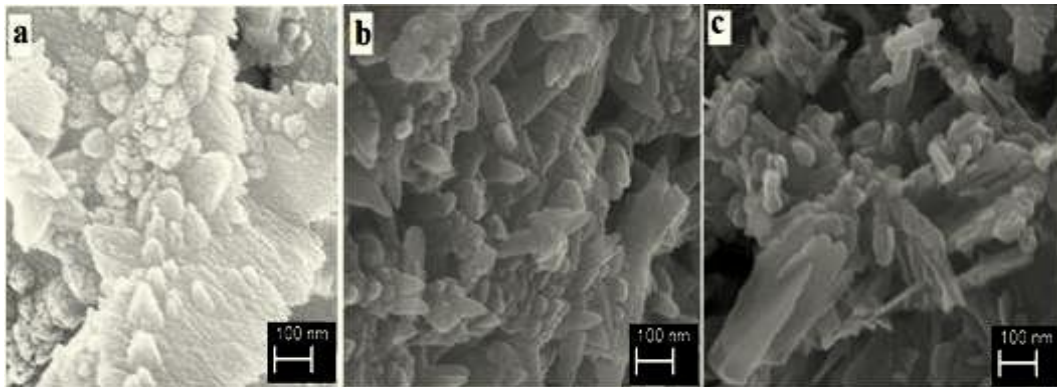
**Şekil 4.11** (a) 0,1 M, (b) 0,5 M LiClO<sub>4</sub> ve (c) 1,0 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren +0,2 V gerilimle elde edilen yük/ zaman eğrisi (Çalışma elektrodu: Zn)

**Çizelge 4.3.** Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitinde, +0,2 V geriliminde, 2 saat sonunda farklı destek elektrolitleri kullanıldığında geçen toplam yük miktarları

Çözelti ortamı	Toplam geçen yük (7200 s) (C)
H <sub>2</sub> O + 1,0 M LiClO <sub>4</sub>	4.9639 x 10 <sup>+2</sup>
H <sub>2</sub> O + 0,5 M LiClO <sub>4</sub>	3.0688 x 10 <sup>+2</sup>
H <sub>2</sub> O + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	6.5573 x 10 <sup>+1</sup>



**Şekil 4.12.** Zn metalinin H<sub>2</sub>O çözücü ortamında sırasıyla, (a) 1,0 M LiClO<sub>4</sub>, (b) 0,5 M LiClO<sub>4</sub> ve (c) 0,1 M LiClO<sub>4</sub> elektrolit sulu çözeltide yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}: +0,2$  V, t: 7200s)



**Şekil 4.13** Zn metalinin (a) 1,0 M LiClO<sub>4</sub>, (b) 0,5 M LiClO<sub>4</sub> ve (c) 0,1 M LiClO<sub>4</sub> elektrolit içeren sulu çözeltide yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}: +0,2$  V, t: 7200s)

**Çizelge 4.4.** Zn metalinin farklı derişimlerde LiClO<sub>4</sub> içeren sulu çözeltilerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumlarında Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları

Destek elektrolit / çözücü Sistemi	Tanecik boyutu, D (nm)
1,0 M LiClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	46,46
0,5 M LiClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	47,53
0,1 M LiClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	35,14

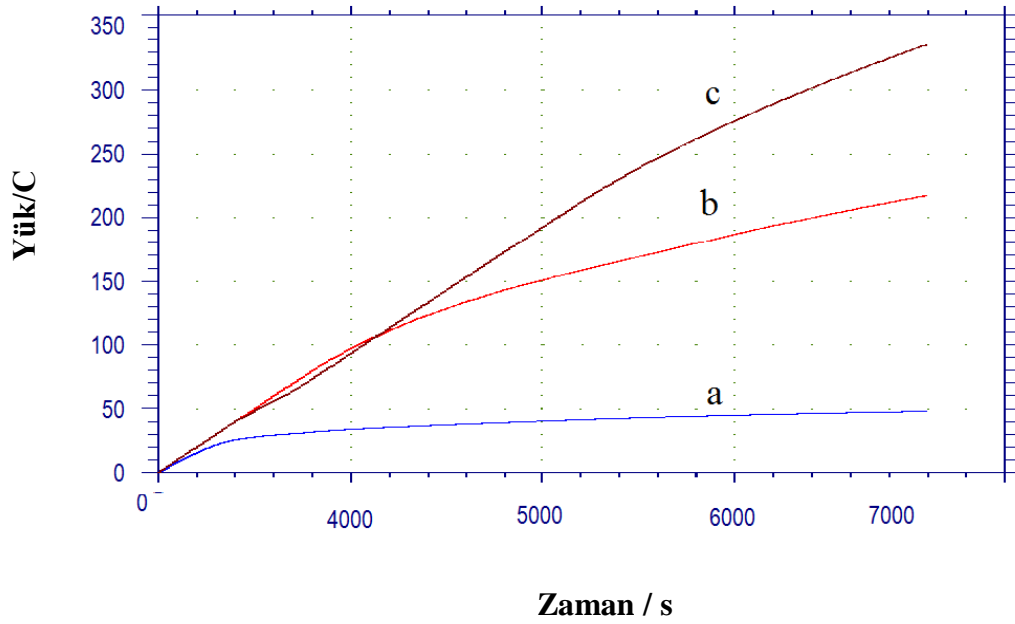
#### 4.2.4. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Sentez Esnasında Karıştırma Hızının Etkisi

Sabit gerilimli kulometri yönteminde kontrollü olarak değiştirilebilir parametrelerden bir diğeri, sentez esnasında çözeltilinin karıştırma hızıdır. H<sub>2</sub>O + 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltili ortamında, 0 rpm, 400 rpm ve 1000 rpm karıştırma hızlarında, sabit gerilimli kulometri yöntemiyle 2 saat (7200 s), +0,2 V gerilim uygulanarak yük zaman eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.14). Karıştırma hızı arttıkça sistemden geçen yük miktarı artmıştır. Karıştırma esnasında elektrot yüzeyinde oluşan iyonlar ve oluşan katı ürünler daha hızlı bir şekilde çözeltiliye dağılır ve Zn metal elektrottan daha fazla Zn<sup>2+</sup> iyonu oluşmasını hızlandırır. Hızlanan elektrokimyasal tepkime sonucunda kimyasal tekime de hızlanır.

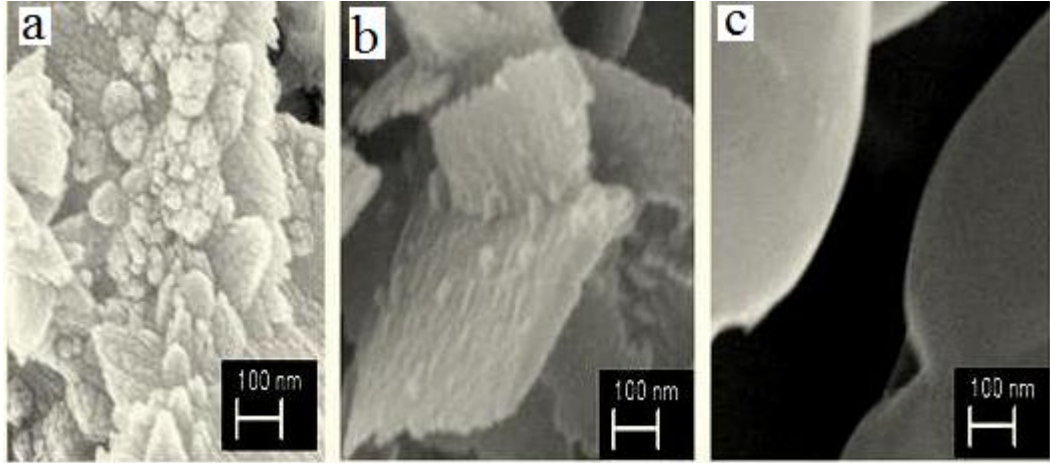
Oluşan ürünlerin XRD spektrumları Şekil 4.15'te incelendiğinde, spektrumların ZnO'ya ait olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri (Şekil 4.16) ve XRD spektrumlarından Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları (Çizelge 4.5) karşılaştırıldığında, karıştırma hızı arttıkça nano boyutlu ZnO taneciklerinin aglomere olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla oluşan çekirdek sayısı artmış ve bunların büyümeye zaman bulamadan aglomere olmuşlardır.

**Çizelge 4.5.** Zn metalinin 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren sulu çözeltilerinde farklı karıştırma koşullarında yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumlarında Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları

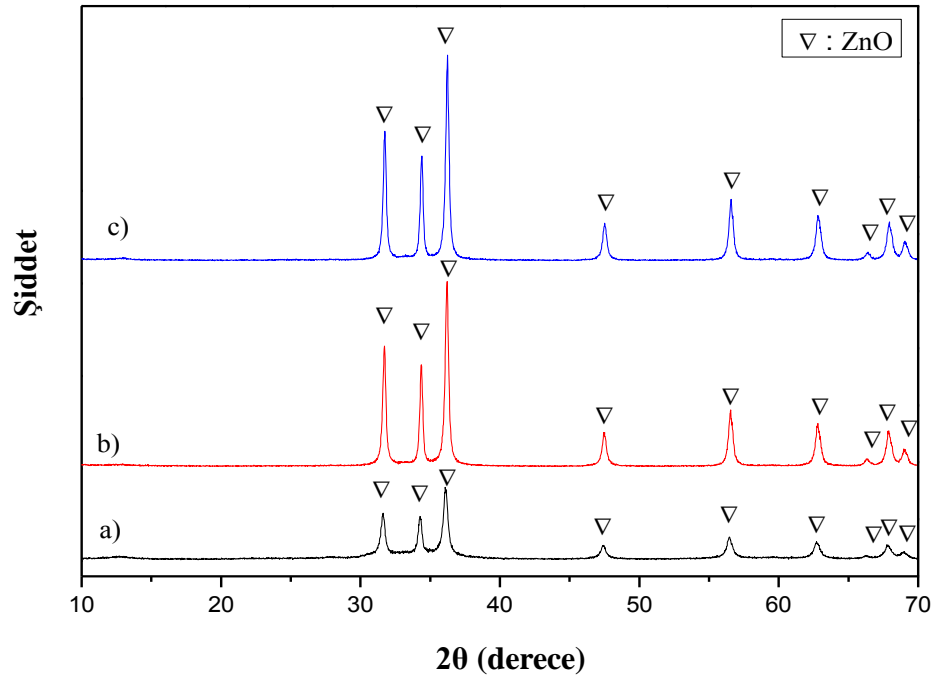
Karıştırma Hızları (rpm)	Tanecik Boyutu, D (nm)
1000	64,88
400	57,25
0	25,14



**Şekil 4.14.** 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit sulu çözeltide (a) 0 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm karıştırma koşullarında, +0,2 V gerilimle elde edilen yük zaman eğrileri (Çalışma elektrodu: Zn)



**Şekil 4.15.** Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit sulu çözeltide (a)0 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm karıştırma koşullarında yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri (V<sub>sabit</sub>:+0,2 V, t: 7200s)

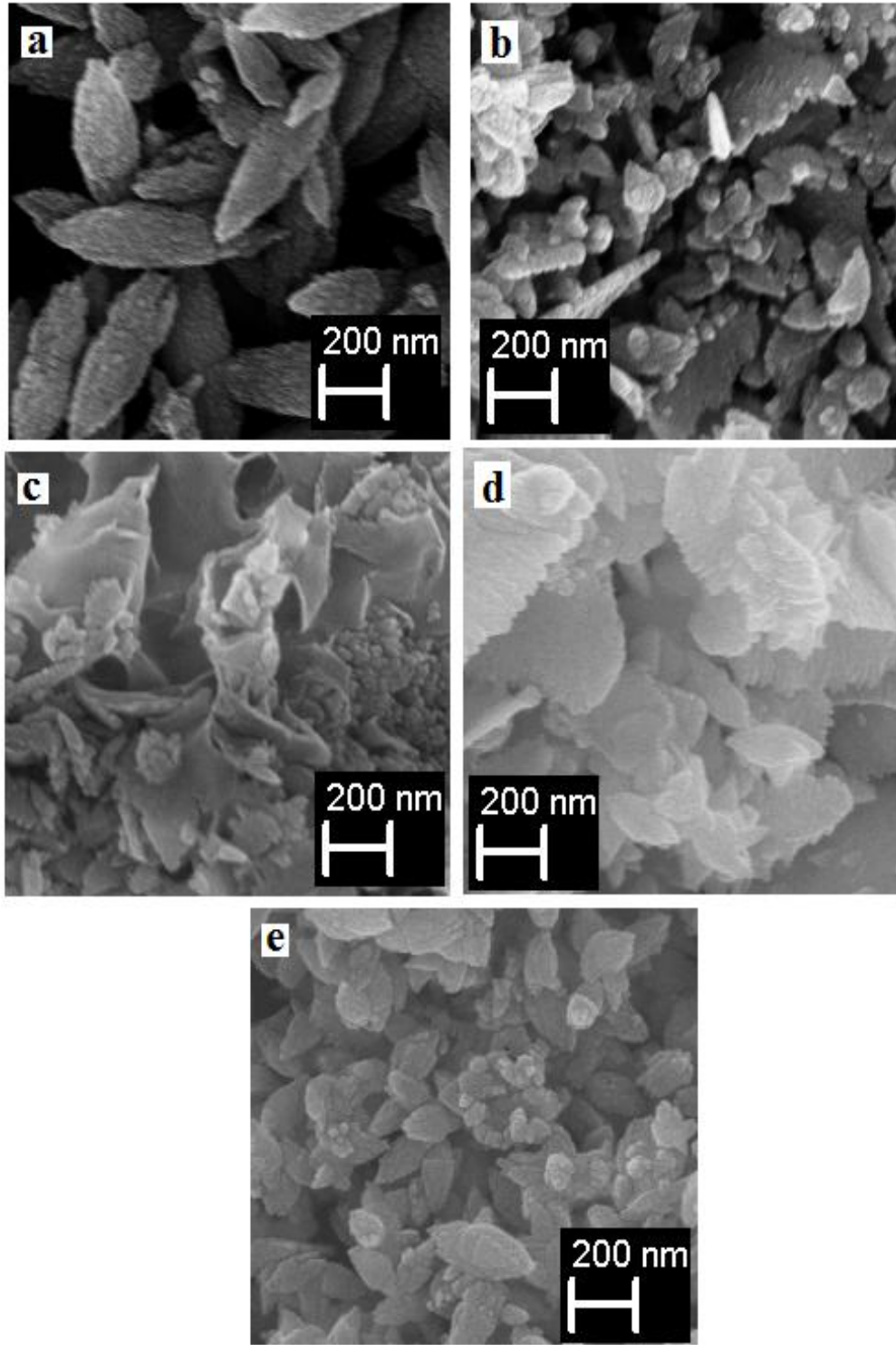


**Şekil 4.16.** Zn metalinin,1,0 M LiClO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde (a) 0 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm karıştırma koşullarında yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait XRD spektrumları (V<sub>sabit</sub>:+0,2 V, t: 7200s)

#### 4.2.5. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Sentez Süresinin Belirlenmesi

Bağıl aşırı doygunluğun artması ile çekirdekleşme hızının çok fazla arttığı kabul edilir (Skoog ve ark. 2006).Yüksek bağıl aşırı doymuşlukta bir çökelek oluştuğu zaman, çöktürme mekanizmasında çekirdekleşme etkindir ve çok sayıda küçük parçacık oluşur. Oluşan bu parçacıklar süzülebilir hale geldiğinde aglomerasyona uğrayabilirler.

Sabit gerilimli kulometri yönteminde, gerilimin uygulanmaya başlandığı ilk anlarda, çözeltide  $Zn^{2+}$  iyonu ve ZnO ürünü bulunmamaktadır. Zamanla hem iyon derişimi artmakta hem de ZnO ürünü büyümektedir. Zn metaline,  $H_2O + 0,1$  M  $LiClO_4$  çözelti ortamında, 4 saat boyunca + 0,2 V gerilim uygulanmıştır. Farklı zamanlarda (600s, 1200 s, 3600 s, 5400 s, 7200s, 14400 s), Zn çalışma elektrodu yüzeyinde oluşan ZnO tanecikler, ince uçlu bir pipet yardımıyla çözelti ortamından alınmıştır. Bu numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 4.17) incelendiğinde, sentez süresinin artması ile taneciklerin küçüldüğü gözlemlenmektedir.



**Şekil 4.17.** Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolitli sulu çözeltisinde 600 s, 1200 s, 3600 s, 5400 s, 7200s, 14400s sürelerinde yükseltgenmesi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}:+0,2$  V)

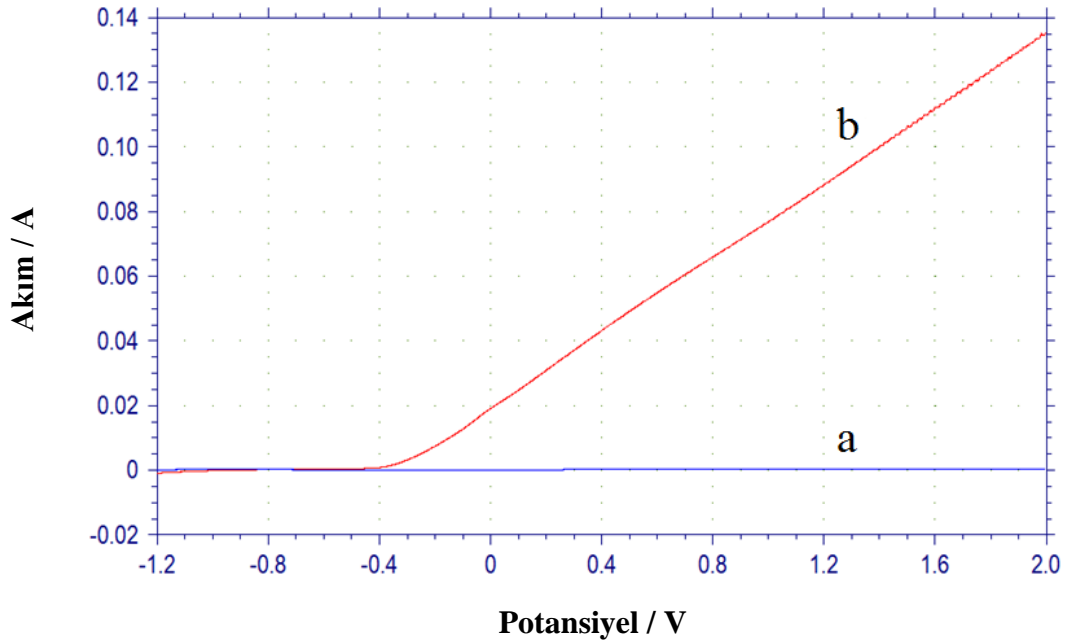


### 4.3. Elektrokimyasal Yöntem ile Çinko Gliserat Kompleksi (ZnGly) Sentezi

Gliserolat anyonu ile  $Zn^{2+}$ 'nin kimyasal olarak reaksiyonu sonucunda çinko gliserolat (ZnGly) kompleksi oluşmaktadır. ZnGly kompleksi solvotermal ve mikrodalga gibi yüksek enerji gerektiren yöntemlerle sentezlenebilirken (Noshin ve ark. 2012; Özer, 2006) ZnGly'nin oda koşullarında elektrokimyasal yöntem ile düşük enerjili sentezlenmesinin önemli bir avantajlı olduğu ve çalışmaya özgünlük sağlayacağı düşünülmektedir.

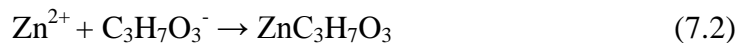
Zn metalinin elektrokimyasal davranışları farklı çözelti ortamlarında incelenmiştir (Çizelge 4.1). Ek olarak, bu ortamlara farklı oranlarda gliserin ilave edilmiştir. Asetonitril içerisinde gliserinin homojen olarak dağılması için hazırlanan çözelti 30 dakika kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle farklı sabit gerilimlerde bu çözelti ortamlarında beyaz (veya krem rengi) kolloidaller oluşmuştur. Bu kolloidallerin, elektrokimyasal yöntemin bazı parametrelerinin, kontrollü olarak değiştirilmesiyle çekirdekleşmenin kontrol edilebileceği düşünülmüştür.

Çinko metalinin, farklı çözücü/elektrolit sistemlerine gliserin ilavesiyle elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. İlk olarak çözücüsünün asetonitril ve destek elektrolitin TBAP olduğu platin (Pt) ve Zn metallerinin elektrokimyasal özellikleri doğrusal voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Uygulanan -1,2 V ile +1,8 V gerilim aralığında elde edilen doğrusal voltamogramlar Şekil 4.18'de verilmiştir. Pt çalışma elektrodu kullanılarak alınan voltamogramda çözücü/elektrolit sisteminde herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmemiştir.

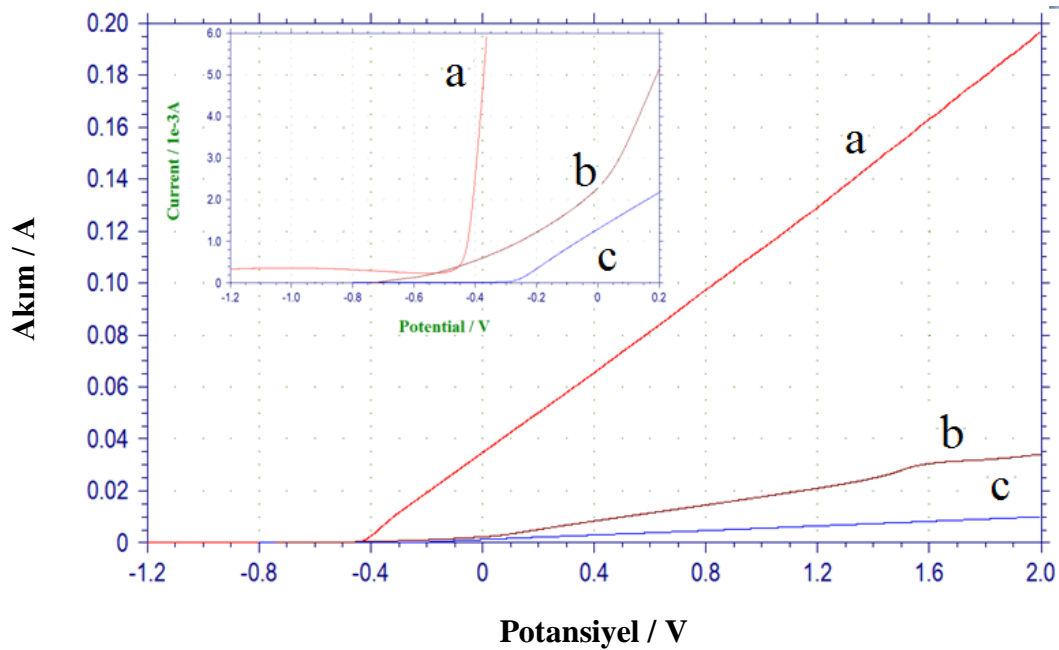


Şekil 4.18. 0,1 M TBAP asetonitril çözelti ortamında (a) platin ve (b) çinko metaline ait doğrusal voltamogramlar

Aynı çözücü/elektrolit ortamında Zn metalinin  $Zn^{+2}$  iyonlarına dönüşümüne ait yükseltgenme piki gözlenmiştir ( 4.1 ve 4.2). İlk aşamada elektrot yüzeyinde oluşan  $Zn^+$  iyonu uygulanan gerilim ile  $Zn^{2+}$  iyonuna yükseltgenerek (4.3) baskın tür oluşturur. Zn elektrodu yüzeyinden çözeltiliye difüze olan  $Zn^{2+}$  iyonları sistemdeki gliserat iyonları ( $C_3H_7O_3^-$ ) kimyasal bir tepkimeye girerek ZnGly ( $ZnC_3H_7O_3$ ) ve  $H^+$  iyonlarına dönüşür (7.1 ve 7.2). Oluşan  $H^+$  iyonları, karşıt elektrot (paslanmaz çelik) yüzeyinde indirgenerek  $H_2$  gazı açığa çıkar (4.5). Elektrotların yüzeylerinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkime sonucunda Zn çalışma elektrodunun yüzeyinde ZnGly oluşurken, paslanmaz çelik elektrotlarda  $H_2$  (hidrojen gazı) üretilmektedir (4.6). Zn metali yükseltgendiğinde aşınarak, yüzeyinde beyaz renkte toz oluşumunun başladığı ve döngü sayısı arttıkça bu tozun çözelti içerisinde biriktiği deneysel olarak gözlenmiştir.



0,1 M TBAP + 0,1 M gliserin destek elektrolit içeren CH<sub>3</sub>CN (asetonitril), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (etil alkol) ve DMSO (dimetil sülfoksit) çözeltileri Zn metalinin -1,2 ile +1,8 V gerilim aralığında 0,1 V/s tarama hızında doğrusal voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.19). Çözücü olarak asetonitril kullandığında, (yaklaşık -0,45 V), etil alkol kullanıldığında, daha katodik (yaklaşık -0,6 V) gerilimde yükseltgenirse de çözeltideki elektron aktarım hızı asetonitril sistemine göre oldukça düşüktür. DMSO çözücü ortamında ise, Zn metaline ait yükseltgenme piki daha anodik bölgede (-0,15 V) gözlemlenmiştir. Bu ortamda, iyonlar arasındaki etkileşim az olduğu için, elektriksel iletkenlik de azdır ve Zn metali çok az yükseltgenmektedir. Asetonitril ve etil alkol çözücülerinin kullanıldığı ortamlarda Zn metali Zn<sup>2+</sup> iyonuna yükseltgendiği (çözündüğü) için elektrot yüzeyinde aşınmalar gözlemlenmiştir. DMSO çözücü ortamında ise, Zn metalinde herhangi bir aşınma gözlemlenmemiştir.



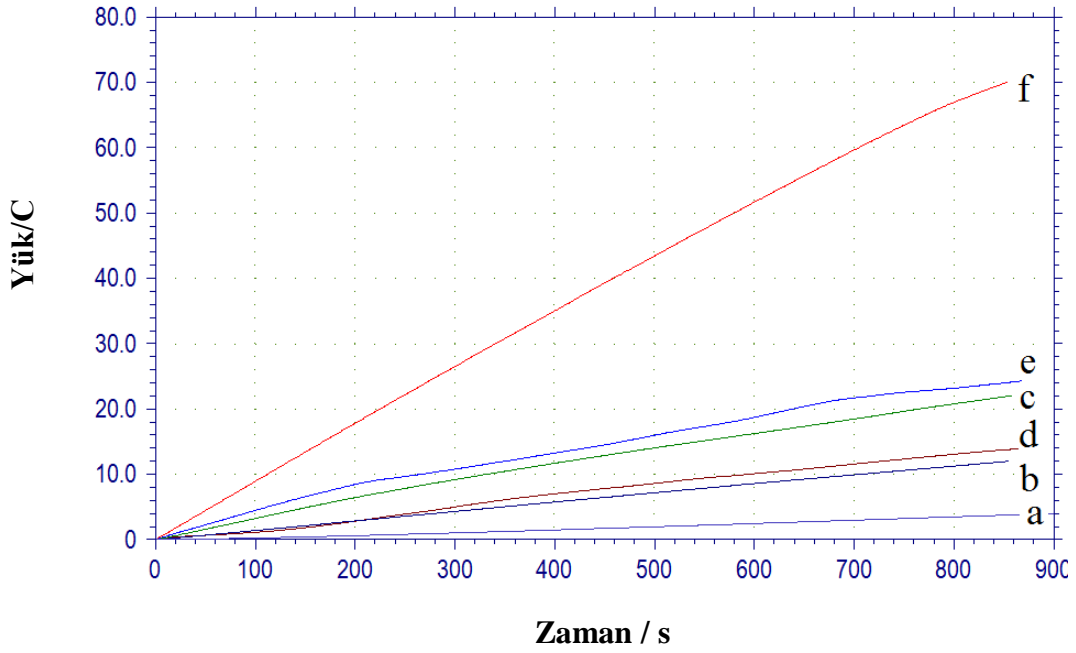
Şekil 4.19. (a) Asetonitril, (b) Etil alkol, (c) Dimetil sülfoksit çözücülerine 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin çözücü/elektrolit sistemleri içerisindeki Zn metaline ait doğrusal voltamogramlar

Zn metalinin farklı çözücülerde doğrusal voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışının belirlenmesinin ardından, deneysel çalışmalarda

çözücü/elektrolit sistemi olarak asetonitril / TBAP + gliserin kullanılarak, ZnGly eldesinde sabit gerilimli kulometri yöntemi uygulanmıştır.

#### 4.3.1. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Gerilim Değerinin Belirlenmesi

0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin asetonitril çözelti ortamında, sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektroduna - 0,2 V, + 0,2 V, + 0,6 V, + 1,0 V, +1,2 V ve +1,8 V sabit gerilim değerleri 2 saat uygulanmıştır. Elde edilen yük zaman eğrileri Şekil 4.20'de verilmiştir. Analiz sırasında ölçülen yük miktarının artması, Zn çalışma elektrodunun yükseltgenerek  $Zn^{2+}$  iyonlarına dönüştüğünü göstermektedir. Bu dönüşüm Zn metalinin yükseltgenme potansiyeline yakın, özellikle - 0,2 V, gerilim değerlerinde daha az olmaktadır. Yani, çözeltiye difüzenen  $Zn^{2+}$  iyonlarının miktarı diğerlerine göre daha düşük değerdedir. Sisteme + 0,2 V uygulandığında yük miktarı dolayısıyla oluşan  $Zn^{2+}$  iyon miktarı çok daha hızlı artmıştır. Bu gerilim değerleri daha da arttırıldığında (+ 0,6 V, + 1,0 V, + 1,2V ve + 1,8 V) yük miktarı başlangıçta hızla artarken, belirli bir süre sonra artış hızı azalmış ve sabit kalma görünümünü almıştır. Bu da bize çözeltinin  $Zn^{2+}$  iyonları yönünden bir doygunluğa ulaştığını ve gerilimin ne kadar arttırılırsa arttırılsın  $Zn^{2+}$  miktarının artmayacağını göstermektedir. Şekil 4.20 incelendiğinde, eşit sürede en yüksek yük miktarının + 1,8 V'da elde edildiği belirlenmiştir. Farklı gerilimlerde 2 saat sonunda sistemden geçen yük miktarları Çizelge 4.6' da verilmiştir. +1,8 V hariç, diğer gerilimlerde eşit sürede sistemden geçen yük miktarlarının birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, çalışmaların diğer bölümlerinde, sabit gerilim değeri olarak +0,2 V uygulanmıştır.



**Şekil 4.20.** 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözelti ortamında (a) -0,2 V, (b) + 0,2 V, (c) +0,6 V, (d) + 1,0 V, (e) +1,2 V ve (f) +1,8 V gerilimlerde elde edilen yük zaman eğrileri (Çalışma elektrotu: Zn)

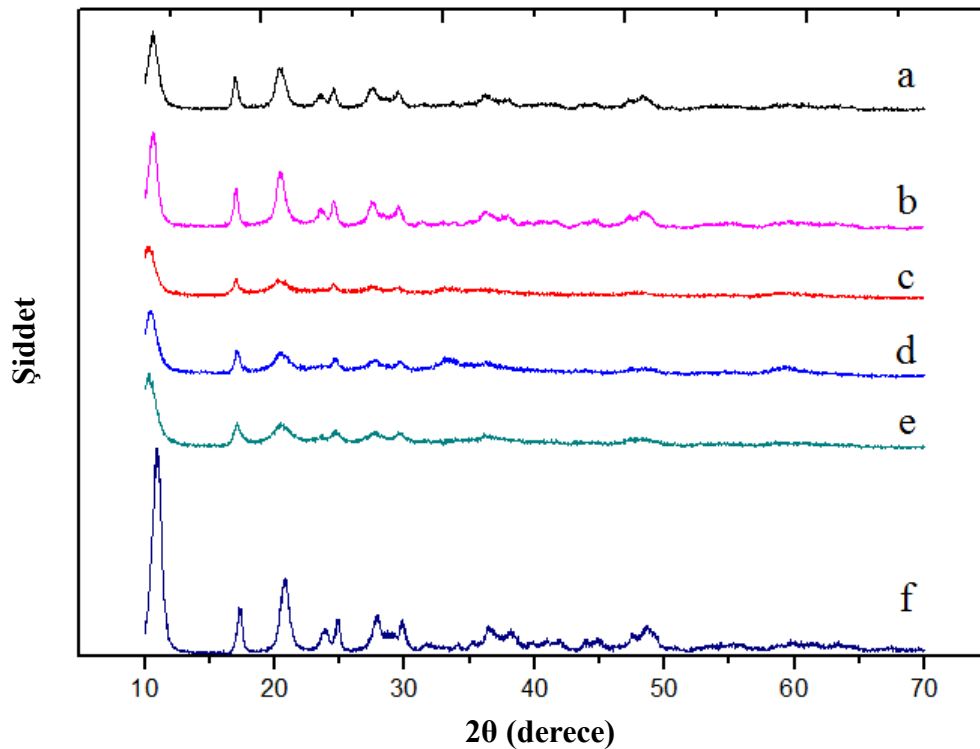
**Çizelge 4.6.** Sabit gerilimli kulometri yöntemiyle Zn çalışma elektrodunun 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin destek elektrolitinde, farklı gerilimlerde, 2 saat sonunda geçen toplam yük miktarları ( $t = 7200$  s)

Uygulanan Sabit Gerilim ( V )	Toplam Geçen Yük ( C )
-0,2 V	$9,51 \times 10^{+1}$
+0,2 V,	$2,31 \times 10^{+2}$
+0,6 V,	$2,50 \times 10^{+2}$
+1,0 V,	$1,72 \times 10^{+2}$
+1,2 V,	$2,81 \times 10^{+2}$
+1,8 V,	$5,93 \times 10^{+2}$

Zn metalinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesini (4.1 ve 4.3) takip eden bir kimyasal tepkimenin (4.7) olduğu gözlenmiştir. Çözelti ortamında oluşan  $Zn^{2+}$ ,  $C_3H_6O_4^-$  iyonları ile tepkimeye girmesi sonucu elektrot yüzeyine yakın bölgelerde beyaz katı ürünler oluşmaktadır.



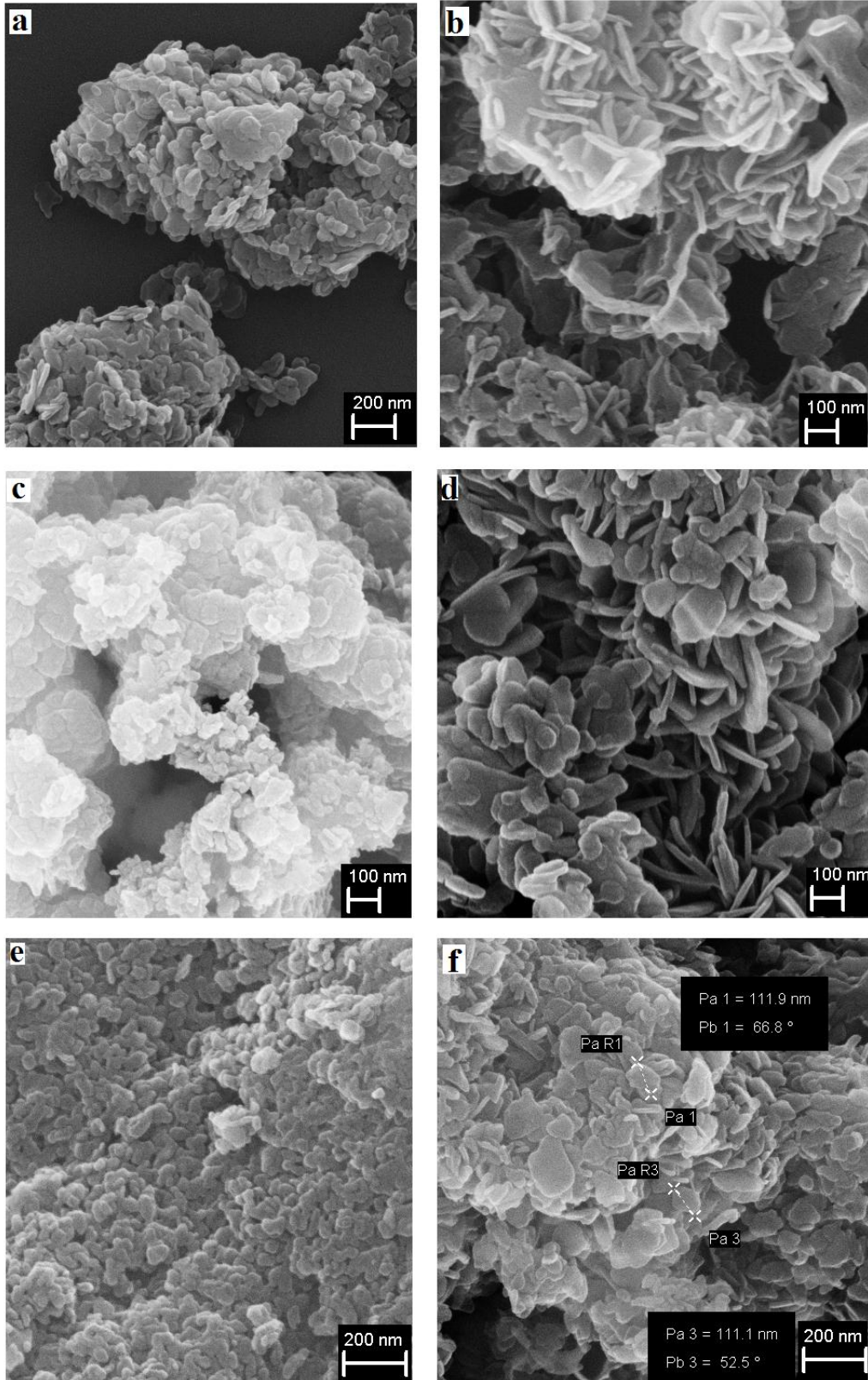
Birkaç saniye gibi kısa bir sürede oluşan ürün (çekirdekleşme basamağı) çözelti içerisinde askıda kaldıktan sonra elektrot yüzeyinde oluşan diğer maddelerle birleşerek (büyüme basamağı) partikül boyutu giderek artmış ve belirli bir süre sonra beherin dip kısmında çökmüştür. Oluşan beyaz katı ürünün XRD spektrumları alınmıştır (Şekil 4.21). Bu XRD spektrumları incelendiğinde, uygulanan tüm gerilimlerde ZnGly'nin tozunun olduğu görülmüştür. Ancak +0,2 V gerilim değerinde ZnGly yanında, ZnO'ya ait XRD piklerinin olduğu görülmektedir. bunun nedeni, oluşan  $Zn^{2+}$  iyonlarının, elektrot yüzeyinde oluşan diğer iyonlar ( $ClO_4^-$ ) ile tepkimeye girerek ZnO oluşturmasıdır.



Şekil 4.21. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde, (a) -0,2 V, (b) +0,2 V, (c) +0,6 V, (d) + 1,0 V, (e) + 1,2 V ve (f) + 1,8 V gerilim değerlerinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (t: 7200s)

Farklı gerilimlerde oluşan ZnGly tozlarının SEM görüntüleri (Şekil 4.22) incelendiğinde, uygulanan gerilim değıştikçe taneciğın boyut ve şeklinde belirgin bir değışiklik olmadığı görölmektedir. Bunun sebebi, gerilimin artmasıyla doygunluğa ulaşma hızları arasında fark olmaması olabilir. Analiz sonuçlarına göre elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ZnGly'nin primer (birincil) tane boyutunun 50-100 nm çapında ve plaka şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.





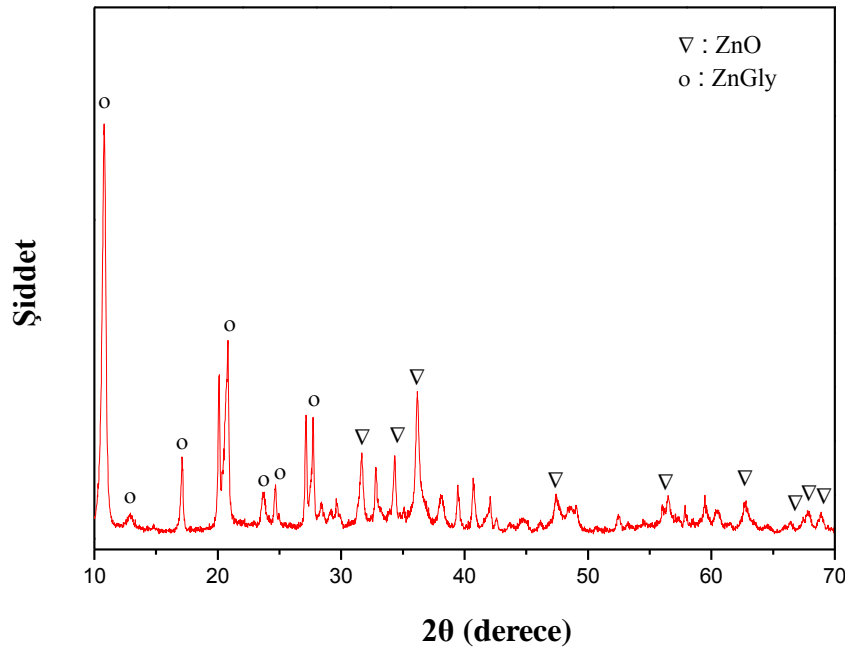
**Şekil 4.22.** Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde, (a) -0,2 V, (b) +0,2 V, (c) +0,6 V, (d) +1,0 V, (e) +1,2 V ve (e) +1,8 V gerilim değerlerinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri (t: 7200s)



### 4.3.2. Sabit Gerimli Kulometri Yönteminde Çözücünün Belirlenmesi

Sulu 0,1 M LiClO<sub>4</sub> + 0,2 M gliserin çözeltisinde Zn metaline 2 saat (7200 s) boyunca, + 0,2 V sabit gerilim uygulanmıştır. Zn metalinin yükseltgenmesi sonucunda hem ZnO hem de ZnGly oluşumu Şekil 4.23'te görülmektedir. Bunu nedeni, çözücü olarak sadece H<sub>2</sub>O kullanıldığında, Zn metalinin yükseltgenmesi sonucu oluşan Zn<sup>2+</sup> iyonları daha kararlı hale gelebilmek için hem H<sub>2</sub>O ile hemde gliserin (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) ile kimyasal tepkimeye girmesidir.

Çözücüyü kontrol ederken, sadece ZnGly'nin oluştuğu organik asetonitril çözücüsü dikkate alınmıştır. Asetonitril çözücüsünün en önemli dezavantajı, gliserini çözme kabiliyetinin az olmasıdır. Gliserin derişimi arttıkça çözünmeden ortamda kalan gliserin miktarı da arttığından dolayı, deneysel çalışmalarda yüksek gliserin derişimleri uygulanamamıştır.

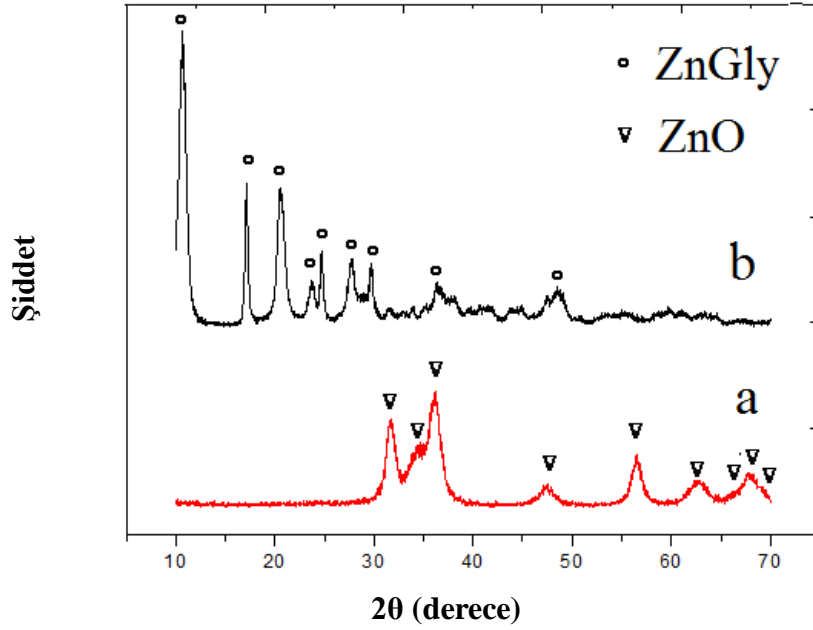


Şekil 4.23. Zn metalinin, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> ve 0,2 M gliserin içeren sulu çözeltide yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}$ : +0,2 V, t: 7200 s)

### 4.3.3. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Destek Elektrolit Etkisinin İncelenmesi

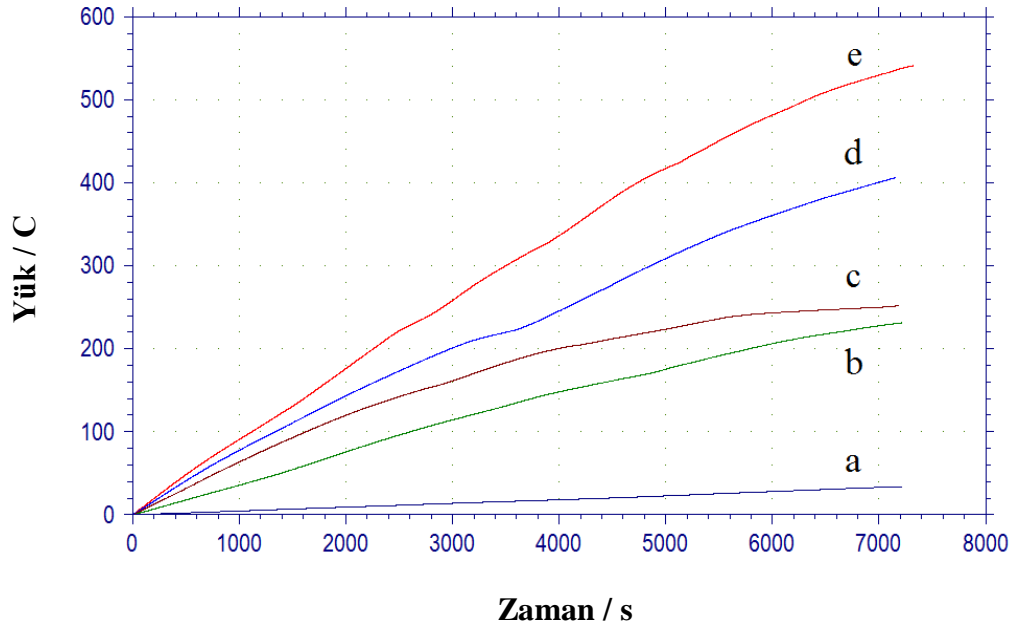
0,1 M TBAP içeren asetonitril çözelti ortamına ve 0,1 M gliserin ilavesiyle, Zn metaline 2 saat boyunca +0,2 V gerilim uygulanmış ve her iki ortamda da beyaz koloidaller oluşmuştur. 0,1 M TBAP destek elektrolitli asetonitril çözelti ortamında Zn metalinin yükseltgenmesiyle oluşan  $Zn^{2+}$  iyonları daha kararlı bir hale gelebilmek için, TBAP destek elektrolitin yapısında bulunan perklorat iyonunun gerilim uygulanması sonucunda aktif oksijene geçmesiyle, tepkimeye girerek ZnO tozu oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 4.24 a).

0,1 M TBAP ve 0,1 M Gliserin destek elektrolitli asetonitril çözelti ortamında ise, gliserin yapısındaki oksijen atomları üzerinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar, gliserine bir ligant özelliği kazandırmaktadır. Oluşan  $Zn^{2+}$  iyonları daha kararlı bir hale gelebilmek için, bu ligantı tercih ederek çinko gliserat (ZnGly) kompleksini oluşturmaktadır (Şekil 4.24 b). Çünkü gliserat iyonu ve perklorat iyonu karşılaştırıldığında; perklorat iyonunun aktif oksijenlerine bağlı molekül kısımlarının uzayı doldurma özelliklerinden (yani hacimlerinden) kaynaklanan bağıl hızlar üzerindeki etkisinden (sterik etki) dolayı, tepkimeye girme hızı yavaşlar ve hatta tepkimeye girmez. Sterik etkisi daha az olduğu için gliserat iyonu, perklorat iyonundan daha kuvvetli bir ligant haline gelmektedir (Solomons ve ark.2002).



**Şekil 4.24.** Zn metalinin, (a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M TBAP, 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumları (Vsabit: +0,2 V, t: 7200 s)

0,1 M gliserin içeren asetonitril çözelti sistemine 0,01 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M ve 0,4 M TBAP destek elektrolitleri ilave edilmiştir. Destek elektrolitin miktarı 0,01 M TBAP olduğunda sistemde, elektron aktarımı oldukça yavaş olduğundan çalışma elektrodunda (Zn), çözünme çok az olmuştur. Bu sistemlerde, Zn metaline 2 saat (7200 s), + 0,2 V gerilim uygulanmıştır. Bunun sonucunda, yük/ zaman grafiği ve sistemden geçen yük miktarları incelenmiştir (Şekil 4.25 ve Çizelge 4.7). Destek elektrolit derişimi arttıkça, sistemden daha fazla yük geçmekte ve bu da oluşan reaksiyonun daha hızlı olduğunu göstermektedir.

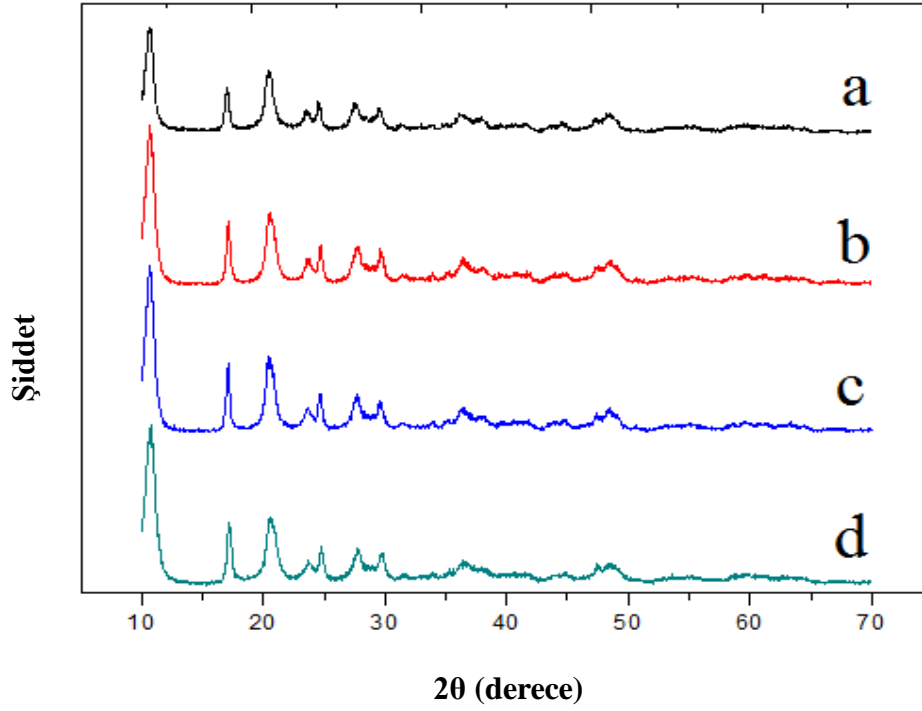


**Şekil 4.25.** 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine ilave edilen (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4 M TBAP destek elektrolitli ortamda elde edilen yük/ zaman eğrisi (Çalışma elektrodu: Zn,  $V_{\text{sabit}} = +0,2$  V)

**Çizelge 4.7.** 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine farklı derişimlerde TBAP destek elektrolitleri eklenerek elde edilen toplam yük değerleri ( $V_{\text{sabit}}: +0,2$  V,  $t: 7200$ s)

Çözelti ortamı (0,1 M gliserin/asetonitril)	Toplam geçen yük (C)
0,1 M TBAP	$2,30 \times 10^{+2}$
0,2 M TBAP	$2,51 \times 10^{+2}$
0,3 M TBAP	$4,10 \times 10^{+2}$
0,4 M TBAP	$5,41 \times 10^{+2}$

Oluşan ürünlerin XRD spektrumları (Şekil 4.26) incelendiğinde, ürünlerin ZnGly tozuna ait olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri (Şekil 4.27) ve XRD spektrumlarından Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları Çizelge 4.8'de karşılaştırılmıştır. Teorik olarak hesaplanan tanecik boyutu, gerçek tanecik boyutundan daha küçüktür. Bunun sebebi, tanecikler 100 nm'nin altında aglomerasyon eğiliminde olmasıdır. Reaksiyonun daha yavaş olduğu düşük derişimli destek elektrolitli çözelti ortamında primer tanelerin daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, reaksiyon hızı arttıkça aglomerasyonun artmasıdır (Skoog ve ark. 2006).

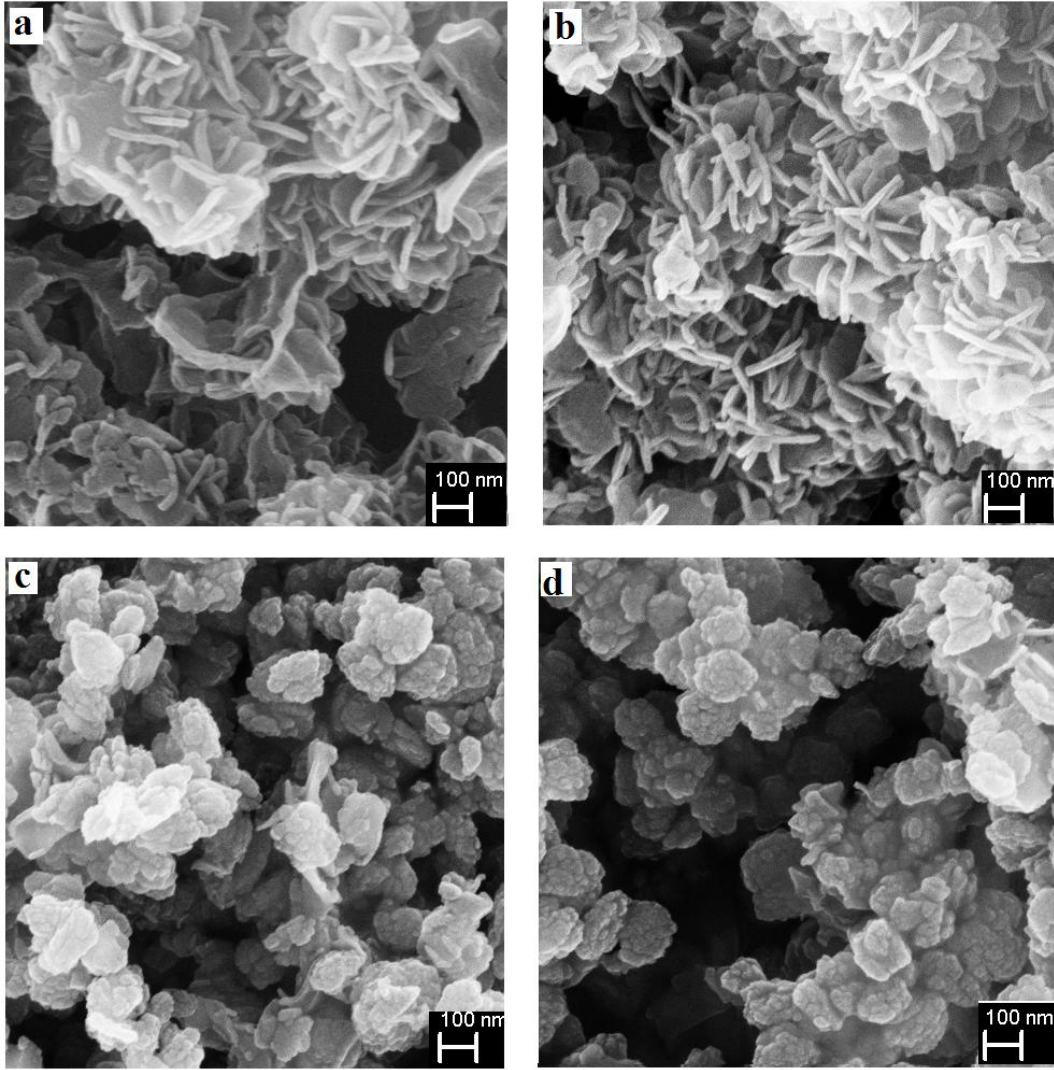


**Şekil 4.26.** 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine ilave edilen (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4 M TBAP destek elektrolitli ortamda elde edilen maddelere ait XRD spektrumları

**Çizelge 4.8.** 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine farklı derişimlerde TBAP eklenmesi ile elde edilen maddelere ait XRD spektrumlarında Scherrer Eşitliği (2.2) ile hesaplanan tanecik boyutları

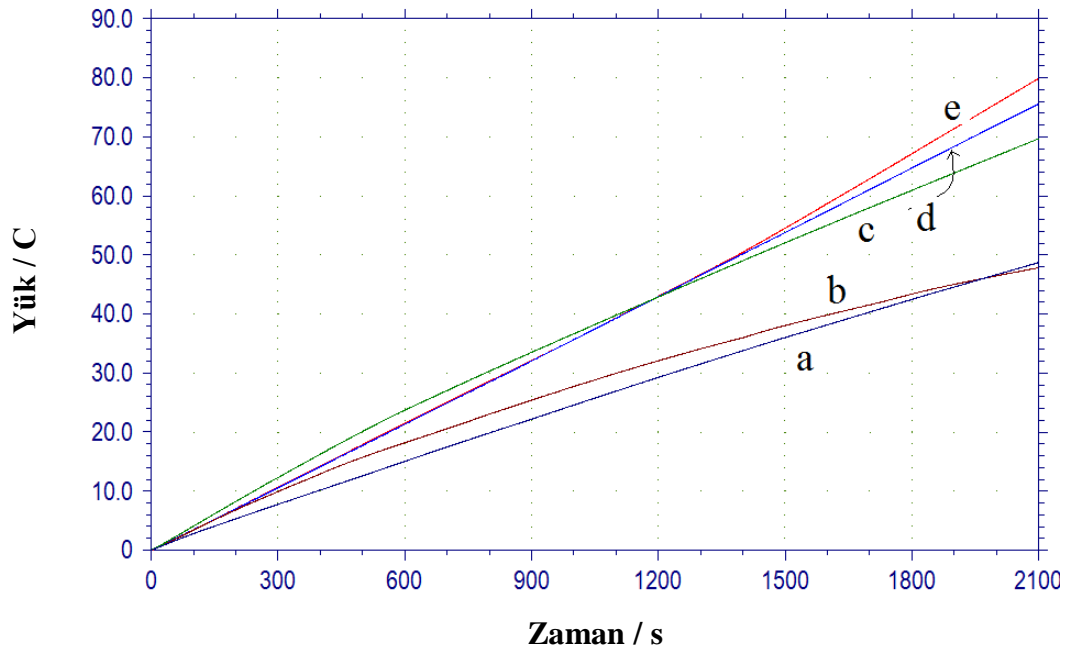
Çözelti Ortamı (0,1 M gliserin /asetonitril)	Tanecik Boyutu, D (nm)
0,1 MTBAP	32,4
0,2 MTBAP	35,3
0,3 MTBAP	33,9
0,4 MTBAP	41,2

Farklı derişimlerdeki destek elektrolit çözeltilerinden elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.27’de incelenmiştir. Çinko oksit oluşan, 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin asetonitril ortamında primer tanelerin oldukça küçük olduğu, ancak bu primer tanelerin bir araya gelmesiyle ~100 nm çaplı plakalar oluşturduğu gözlemlenmektedir.



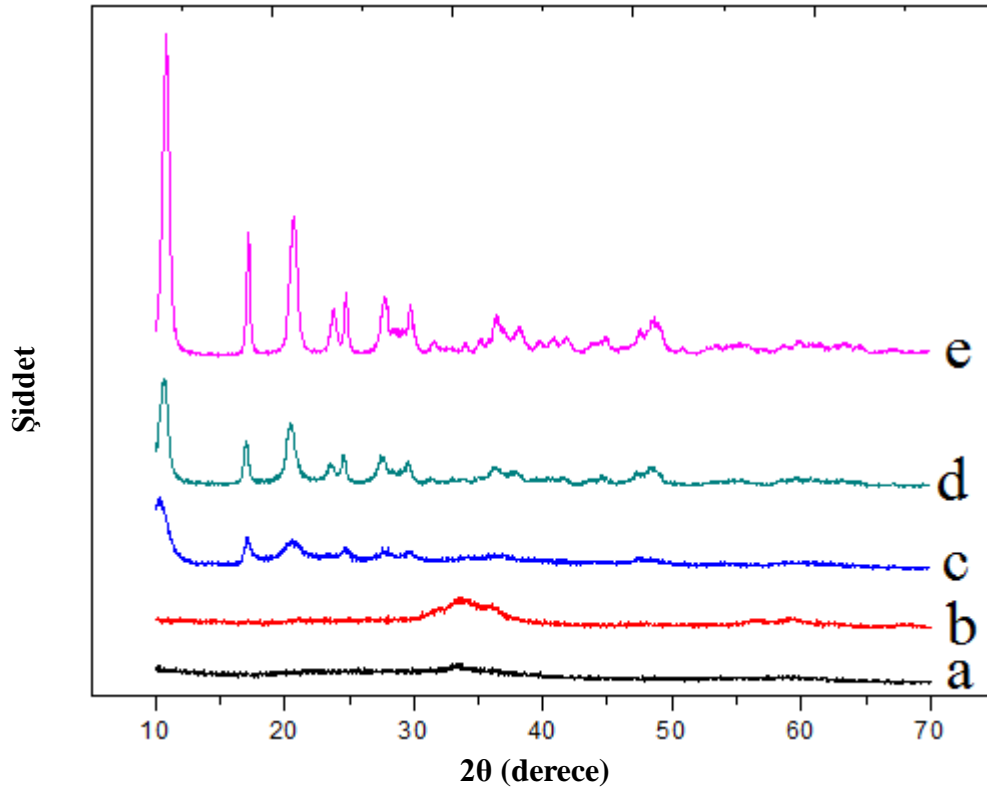
Şekil 4.27. 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisine eklenen, (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4 M TBAP destek elektrolit ortamında elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri (Vsabit:+ 0,2 V, t: 7200 s)

Daha sonra, 0,1 M TBAP destek elektrolit derişimi sabit tutularak, gliserin derişimi değiştirilmiştir. Farklı derişimde gliserin içeren bu ortamlarda Zn metaline 2 saat, + 0,2 V gerilim uygulanmıştır. Sisteme gliserin ilave edildiğinde yaklaşık olarak 2000 saniyeye kadar gliserin derişimi arttıkça, sistemden geçen yük miktarı artmaktadır. Ancak daha sonra, çözeltide oluşan  $Zn^{2+}$  iyonlarının doygunluğa ulaşmasından dolayı, sistemden geçen yük doğrusal olarak artmamaktadır (Şekil 4.28)



**Şekil 4.28.** 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisine eklenen (a) 0,01, (b) 0,02, (c) 0,05, (d) 0,1 ve (e) 0,5 M gliserin ortamında elde edilen yük/ zaman eğrisi (Çalışma elektrodu: Zn,  $V_{\text{sabit}} = +0,2$  V)

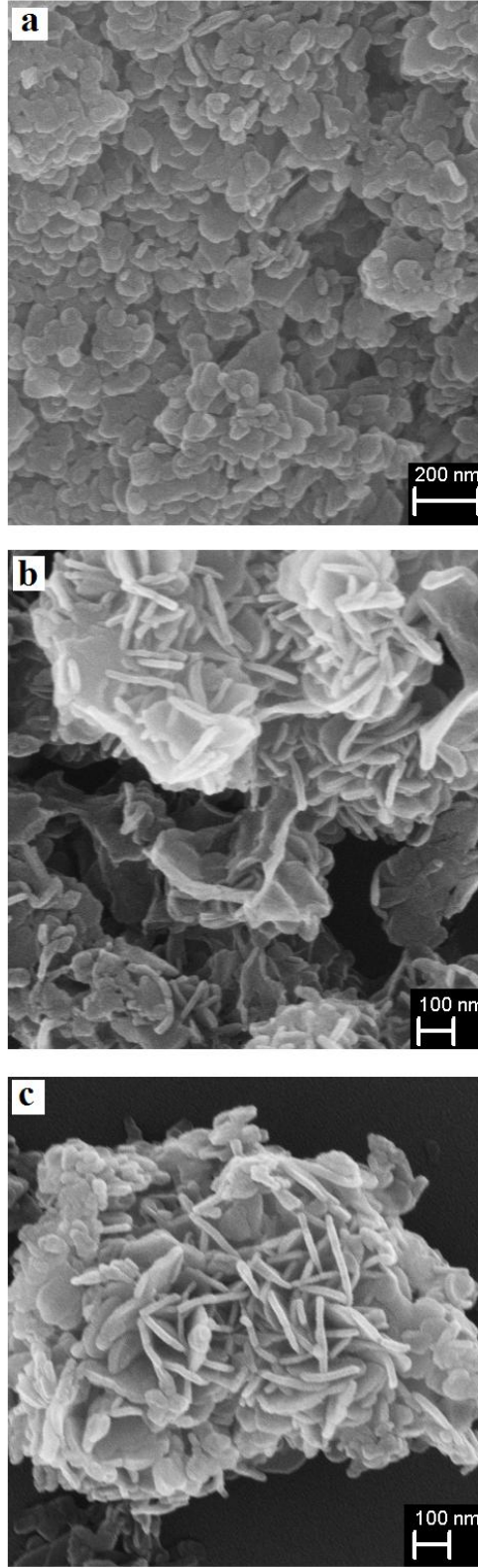
Uygulanan + 0,2 V sabit gerilim sonucunda oluşan ürünlerin, XRD spektrumları incelenmiştir (Şekil 4.29). Gliserin derişimi arttıkça, ZnGly oluştuğu görülmüştür. 0,1 M TBAP, 0,01 M ve 0,02 M Gliserin elektrolitli  $CH_3CN$  çözelti ortamlarında sentezlenen tozların XRD spektrumu, ZnGly kompleksine ait değildir (Şekil 4.29 a ve b).



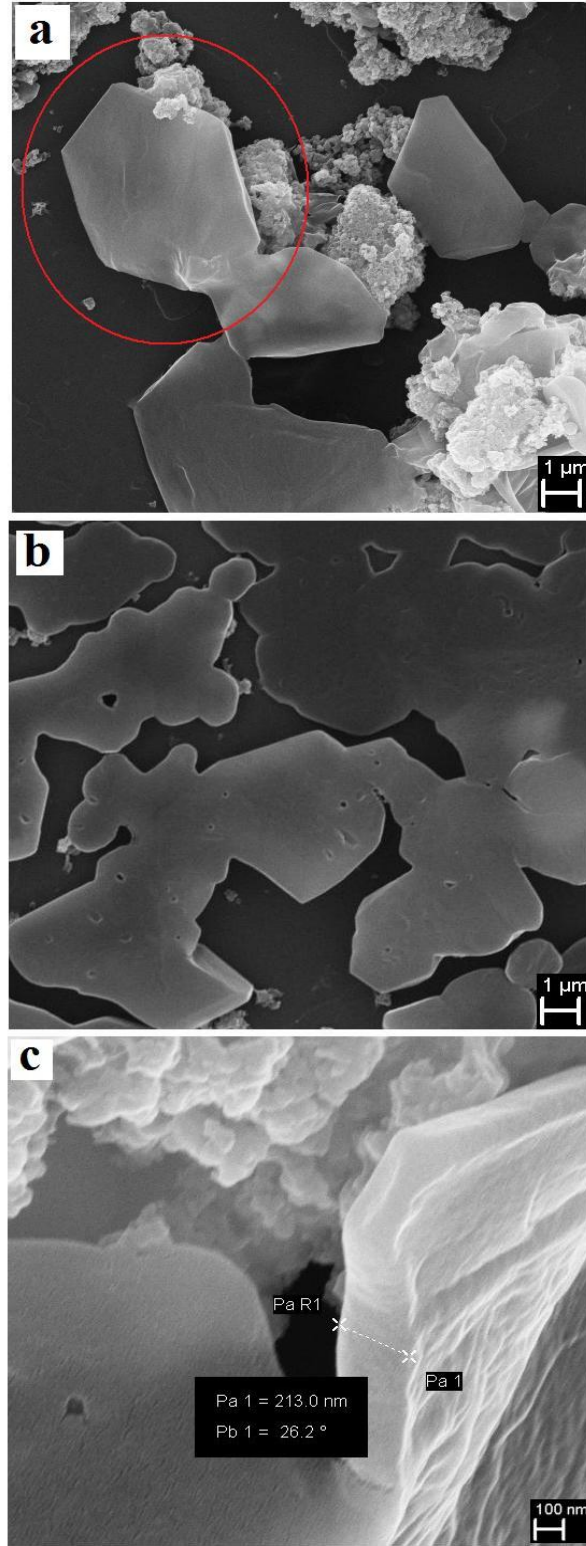
**Şekil 4.29.** 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltilisine eklenen, (a) 0,01 M, (b) 0,02 M, (c) 0,05 M, (d) 0,1 M ve (e) 0,5 M gliserin ortamında elde edilen maddelere ait XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}: +0,2 \text{ V}$ ,  $t: 7200\text{s}$ )

Çözelti içerisindeki gliserin miktar değişimi, ZnGly tozlarının şekil boyutunda belirgin bir fark yaratmamıştır. ZnGly maddeleri, yaklaşık olarak 50-100 nm çaplı 10-20 nm kalınlığında para şeklinde plakalardan oluşmaktadır (Şekil 4.30). Bu ortamda sentezlenen beyaz maddelerin de SEM görüntüleri incelenmiştir (Şekil 4.31). Küresel primer tanelerin yanı sıra, solvotermal yöntem ile sentezlenen ZnGly'nin yapısına benzer, yaklaşık olarak 2-3  $\mu\text{m}$  çapında altıgen plakaların olduğu görülmektedir (Şekil 4.31-a). Bu plakalar birbirleriyle birleşerek düzensiz tek tabakadan oluşan bir yüzey oluşturmaktadır (Şekil 4.31-b). Oldukça ince olan bu plakalar yaklaşık olarak 200 nm kalınlığındadır (Şekil 4.31-c).





**Şekil 4.30.** 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisine eklenen, (a) 0,05 M, (b) 0,1 M ve (c) 0,5 M gliserin ortamında elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}: +0,2 \text{ V}$ ,  $t: 7200\text{s}$ )



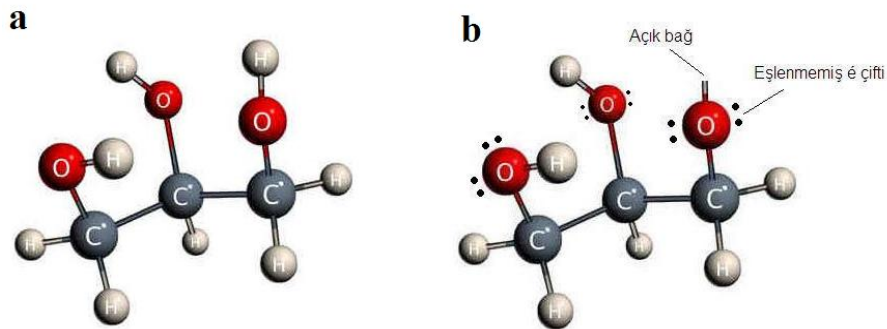
**Şekil 4.31.** Zn metalinin 0,1 M TBAP ve 0,01 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde yükseltgenmesi ile elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}: +0,2 \text{ V}$ ,  $t: 7200 \text{ s}$ )

Bu sonuçlardan da anlaşıldığı üzere, gliserin miktarı arttıkça ZnGly oluşum hızı artmakta ve nano boyutlu ZnGly tanecikleri, kristalleri halinde büyüme zaman bulamadan çekirdeklenecek koloidalleri oluşturmaktadır. Gliserin derişimi az olduğunda, ZnGly kompleksi altıgen plakalar şeklinde çökmektedir.

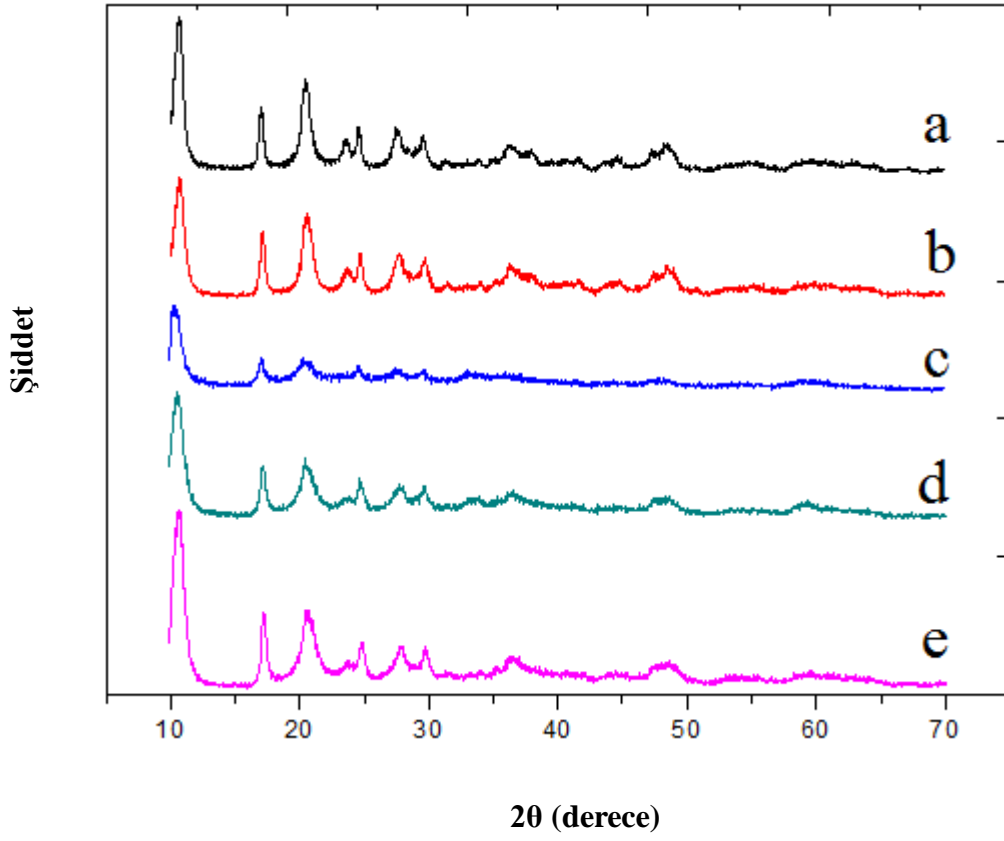
#### 4.3.4. Sabit Gerilimli Kulometri Yönteminde Karıştırma Hızının Etkisi

Sabit gerilimli kulometri yönteminde kontrollü olarak değiştirilebilir parametrelerden bir diğeri, sentez esnasında karıştırma hızıdır. 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde, 0, 100, 200, 300, 400 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında, 2 saat, +0,2 V gerilim uygulanarak, beyaz renkte maddeler elde edilmiştir.

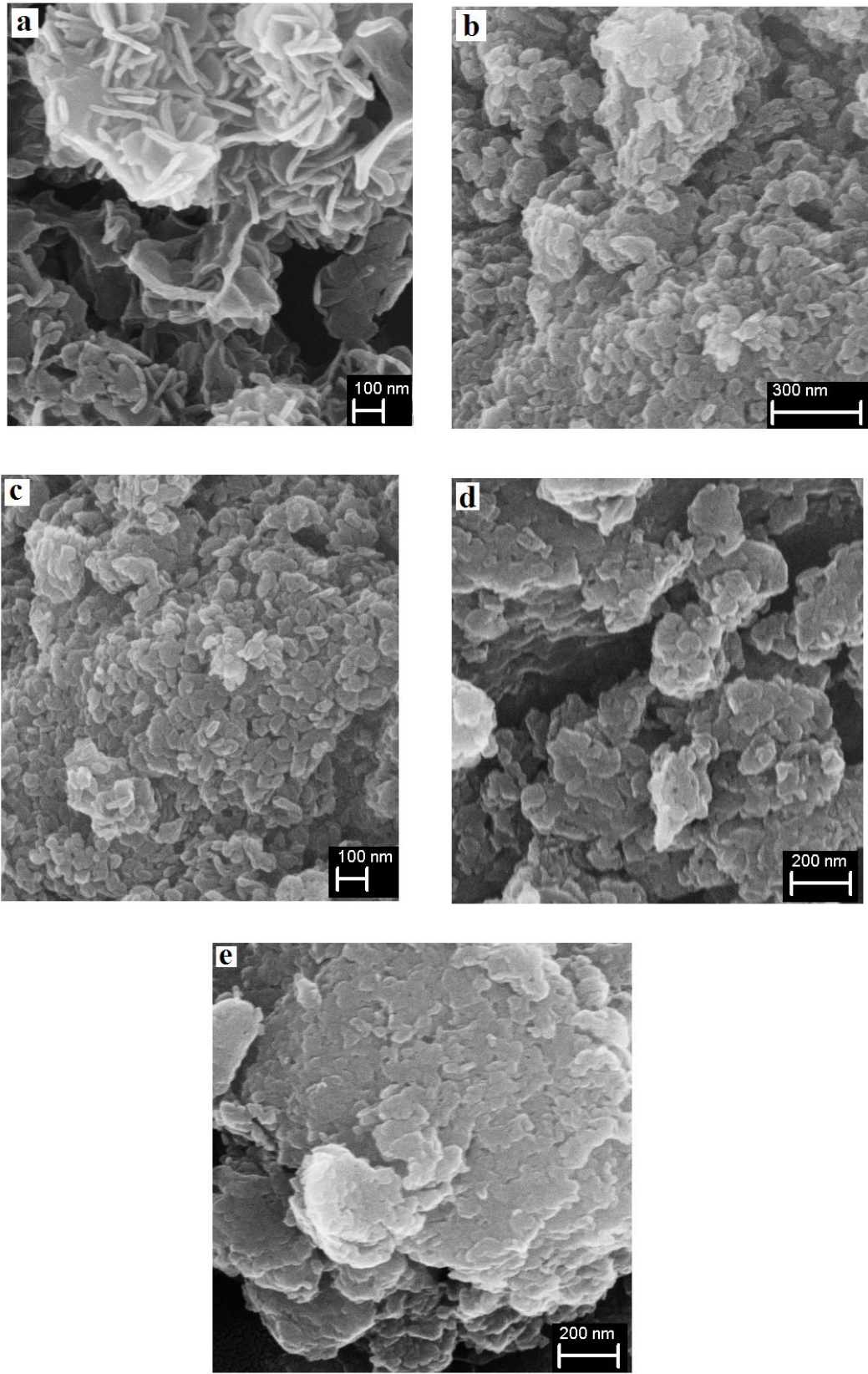
Karıştırma esnasında elektrot yüzeyinde oluşan iyonlar ve oluşan katı ürünler daha hızlı bir şekilde çözeltilmeye dağılır ve  $Zn^{2+}$  iyonu oluşmasını hızlandırır. Hızlanan elektrokimyasal tepkime sonucunda kimyasal tepkime de hızlanır. Karıştırma hızı arttıkça, Zn metalinin yükseltgenmesiyle oluşan  $Zn^{2+}$  iyonları çözelti içerisinde daha kararlı bir hale gelebilmek için, gliserat iyonu (Şekil 4.32 b) ile tepkimeye girerek, ZnGly kompleksi oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil.4.33).



Şekil 4.32. (a) Gliserinin molekül yapısı, (b) Gliserat anyonunun molekül yapısı



**Şekil 4.33.** 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içeren asetonitril çözeltisinde (a) 0, (b) 100, (c) 200, (d) 400 ve (e) 1000 rpm karıştırma hızlarında elde edilen maddelere ait XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}: +0,2$  V,  $t: 7200$ s)

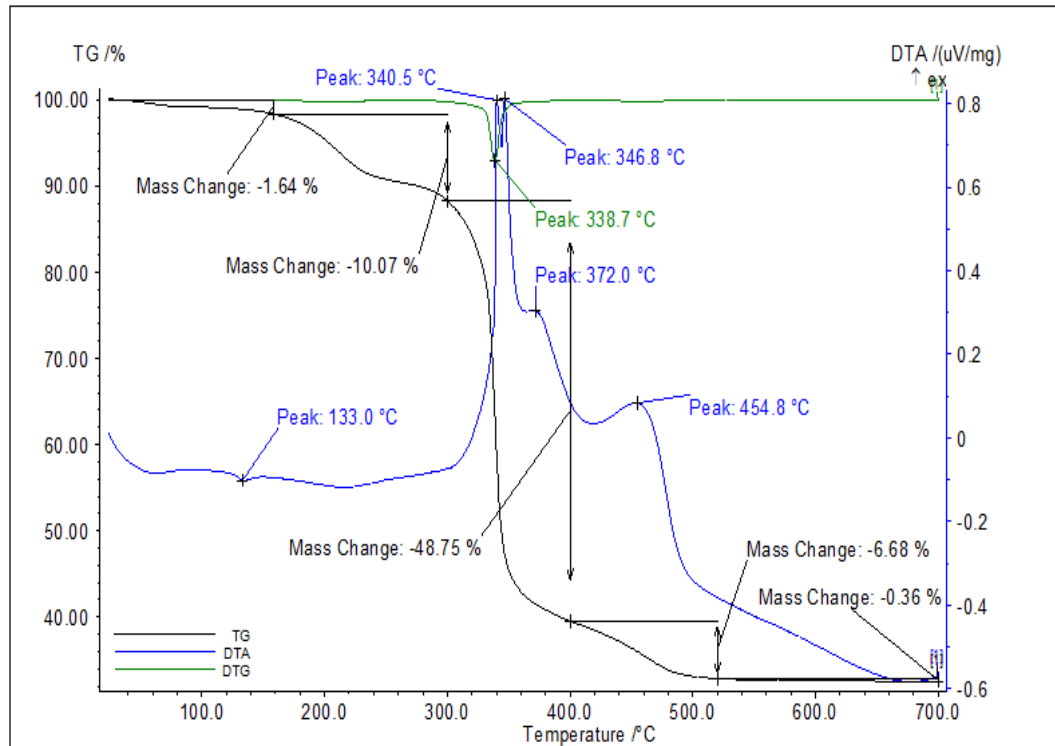


**Şekil 4.34.** 0,1 M TBAP ve 0,1 M gliserin içerev asetonitril çözeltisinde (a) 0 rpm, (b) 100 rpm, (c) 400 rpm ve (d) 1000 rpm karıştırma hızlarında elde edilen maddelere ait SEM görüntüleri ( $V_{\text{sabit}}: +0,2 \text{ V}$ ,  $t: 7200\text{s}$ )

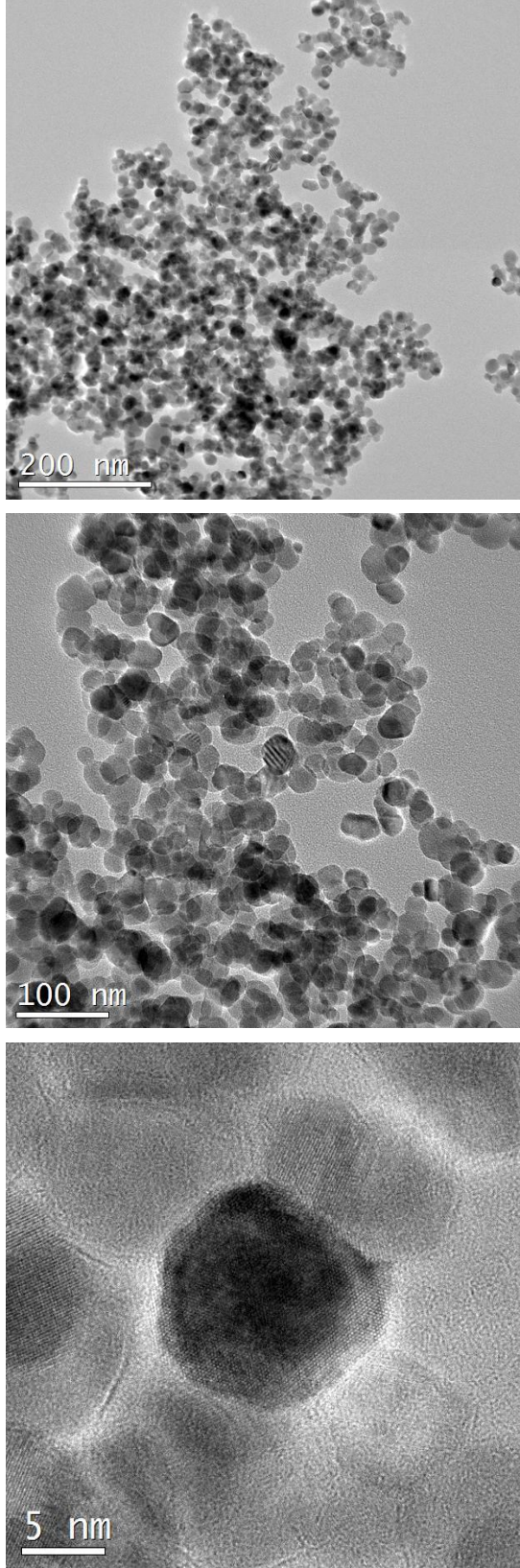


#### 4.4. Genel Değerlendirme

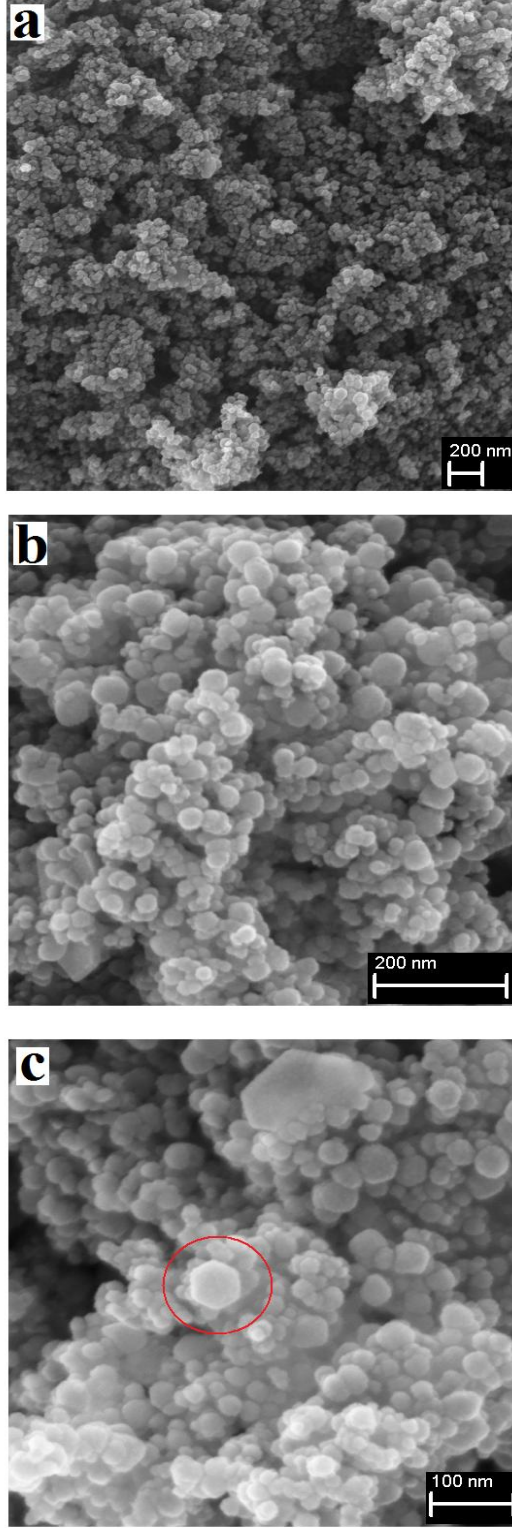
Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ZnGly'nin kararlı çinko oksit (ZnO) formuna dönüşümü için gerekli olan kalsinasyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA) teknikleri kullanılmıştır (Şekil 4.35). TG/DTA eğrisine göre, yaklaşık 200 °C'de kütleinin % 10'unu kaybederken 340 °C'de % 48,75'ini kaybetmiştir. 340 °C'de kuvvetli bir ekzotermik tepkime gerçekleşmiştir. Bu da yapının ZnGly olduğunu destekler niteliktedir. Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ürünler yaklaşık olarak 340 °C'de ZnO'ya çevrilmiştir. 350 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilen tozlara ait TEM görüntüleri Şekil 4.36'da görülmektedir. Bu tanecikler elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ZnGly'nin yapısını korumadığı, boyutu 20-40 nm çapında ve küresel şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Bazı primer tanelerde altıgenlik göze çarpmakta, ancak plaka benzeri yapılar primer tanelerine ayrılmıştır (Şekil 4.37).



Şekil 4.35. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen maddelere ait TG/DTA eğrileri (Vsabit:1,0V, t: 7200s)



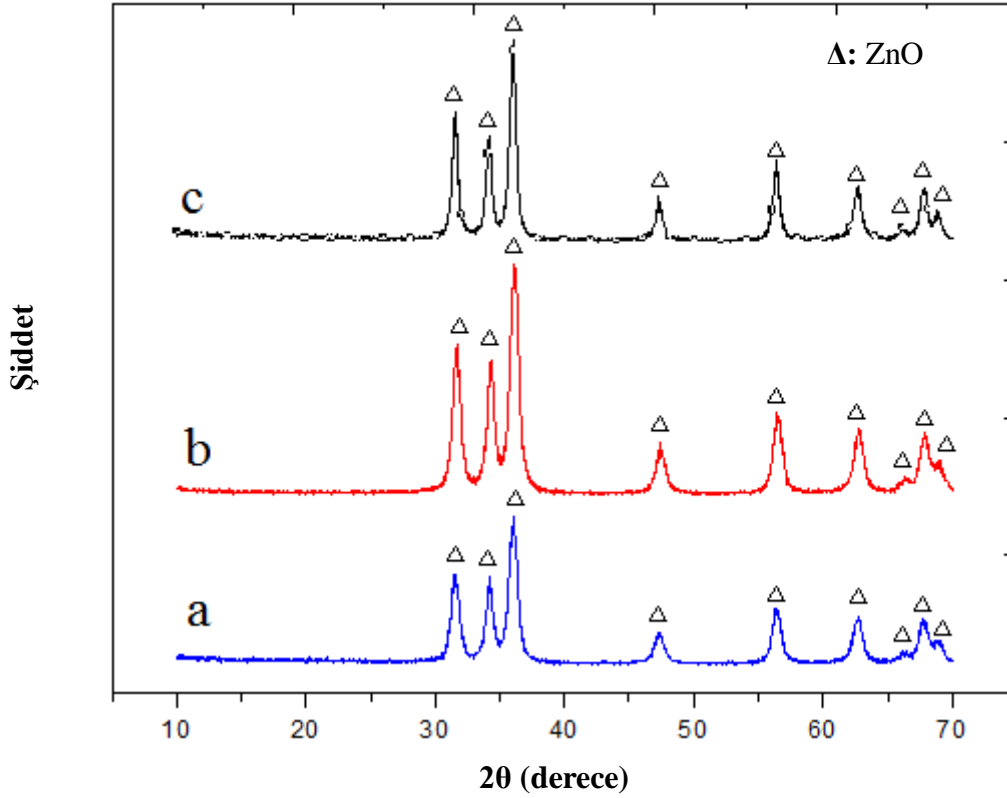
**Şekil 4.36.** Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen ZnGly'nin kalsinasyon işlemi sonrası ZnO'ya dönüşümüne ait TEM görüntüleri (Vsabit:1,0 V, t: 7200s)



Şekil 4.37. Zn metalinin, 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen ZnGly'nin kalsinasyon işlemi sonrası ZnO'ya dönüştürülen tozlara ait SEM görüntüleri (Vsabit:1,0V, t: 7200s)



Kalsine işlemi sonrasında, çinko gliserat kompleksinin yanarak, çinko oksite dönüştüğü Şekil 4.38'deki XRD deseninde görülmektedir.



**Şekil 4.38.** 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisine, (a) 0,01 M , (b) 0,1 M ve (c) 0,5 M gliserin eklenmesiyle elde edilen maddelerin kalsinasyon işlemi, sonrası XRD spektrumları ( $V_{\text{sabit}}:+0,2$  V, t: 7200s)

Yapılan bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemlerle oda koşullarında sulu ve organik çözücü ortamlarında çinko metalinden nano boyutlu ZnO ve ZnGly maddeleri sentezlenmiştir. Çözücü olarak su kullanıldığında ZnO; organik çözücü ortamına gliserin ilave edildiğinde ise, ZnGly sentezlenmiştir.

Sentezlenen ZnO'ların yüzey alanları, 0,1 M LiClO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde +0,2 V sabit gerilim uygulandığında 35,94 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Fransız ve Amerikan yöntemleri ile sentezlenen ZnO taneciklerinin yüzey alanlarına göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 1.1). Bu koşullarda sentezlenen tozların çözülmesi ile oluşan Zn<sup>2+</sup> iyonlarının miktarları incelendiğinde, oluşan

ZnO tozlarının saflık dereceleri % 98 ile % 99,7 arasında değişmekte olduğu hesaplanmıştır.

Sentezlenen bir diğer madde ise ZnGly kompleksidir. Gliserat anyonu ile  $Zn^{2+}$ 'nin kimyasal olarak reaksiyonu sonucunda çinko gliserat (ZnGly) kompleksi oluşmaktadır. ZnGly kompleksi solvotermal ve mikrodalga gibi yüksek enerji gerektiren yöntemlerle sentezlenebilirken (Noshin ve ark. 2012; Özer, 2006) elektrokimyasal yöntem ile ZnGly'nin oda koşullarında düşük enerjili sentezlenmesi önemli bir avantaj ve çalışmaya özgünlük sağlamıştır. 0,1 M TBAP ve 0,1 gliserin içeren asetonitril çözeltisinde +0,2 V sabit gerilimi uygulanarak sentezlenen ZnGly tozlarının yüzey alanları  $82,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  olduğu ölçülmüştür. Endüstriyel boyutta üretim yapılan, solvotermal veya mikrodalga yöntemlerinde ara ürün olarak kullanılan çinko gliserat kompleksinin (ZnGly), oda sıcaklığında, daha saf ve düşük enerjili bir sistemde üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma elektrokimyasal yöntemle üretildiğini rapor eden (bilgimiz dâhilindeki) ilk çalışmadır.

ZnO nanopartikül sentezinin, az enerjili bir yöntem ile gerçekleşmesi, büyük önem taşımaktadır. Ürün kalitesi ve miktarını (verimini) düşürmeden, daha yüksek saflıkta ürün sentezlenebilmektedir. Endüstriyel yöntemlerde kullanılan yüksek ısı sayesinde, yüksek enerji tüketimi olmaktadır. Bu da, çinko oksitinin bir yılda yaklaşık 25 milyon ton üretildiği dikkate alındığında, dünya enerji kaynaklarının verimli kullanılmaması, ülke ekonomisine büyük yük getirmektedir. Bu yüzden, birçok uygulama alanına sahip ZnO nanopartiküllerin üretiminde, taneciklerin sahip oldukları üstün özellikleri kaybetmeden, daha az enerji ile sentezlenebilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde birçok çözüm yolu sunulmuştur. Ancak bir çoğunda, en az bir işlem basamağında (kalsinasyon gibi) ısı işlem veya yüksek enerjili mikrodalga frekansları kullanılmıştır.

ZnO ve ZnGly sentezlerinde elektrokimyasal yöntemin üstünlükleri;

- Oda sıcaklığında gerçekleşmesi,
- Pahalı deneysel düzeneklere gereksinim olmaması,
- +0,2 V gibi oldukça düşük bir gerilim uygulanması,
- $Zn^{2+}$  iyon kaynağı olarak herhangi bir tuz kullanımına ihtiyaç duyulmaması,
- $Zn^{2+}$  iyon kaynağı olarak saf Zn metalinin kullanılması
- $Zn^{2+}$  ve ZnO oluşumunun eş zamanlı olması
- ZnO oluşumunu kontrollü ve yüksek verimle gerçekleşmesi
- Sentezlenen ZnO'ların sadece çözücü ile yıkanarak saflaştırılabilmesi ve ikinci bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaması,
- Nano boyutlu ZnO'ların üretilebilmesi,
- ZnO sentezinde, çözücü olarak çevre dostu ve yeşil kimya sentezlerinde tercih edilen suyun kullanılması,
- ZnGly sentezinde, oda koşullarında bile buharlaşabilen ucuz ve bol bulunabilen asetonitril çözücüsünün kullanılmasıdır.

Yapılan bu çalışmada sentezlenen ZnO ve ZnGly'nin saf ve nano boyutlu olması, yüksek yüzey alanına sahip olması ve yöntemin yukarıdaki üstünlükleri sayesinde bir çok alanda kullanılabilceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Alivisatos, A.P., (1996),” *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*”, Science 271, 933-937.
- Apisariyakulm, A., Buddhasukh, D., Apisariyakul, S., Ternai, B., 1990, Med. J. Aust. 152, 54–54.
- Ashfold, M.N.R., Doherty, R.P., Ndifor-Angwafor, N.G., Riley, D.J., Sun, Y. (2007), “*The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures*”, Thin Solid Films 515, 8679–8683.
- Ashkarran, A.A., Irajı zad, A., Mahdavi, S.M., Ahadian, M.M. (2009), “*ZnO nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water*”, Mater. Chem. Phys. 118 6–8.
- ASTM Standards (2005), “*Standard classification for rubber compounding materials—zinc oxide*” (D 4295-89).
- ASTM Standards (2006), *Standard test methods for zinc and cadmium in paper*, (D 1224-92).
- Atkins and Jones, P.L. (1998), Temel Kimya 1-2, Oxford University, University of Northern Colorado, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Auer, G., Griebler, W.D., Jahn, B.(2005), “*Industrial Inorganic Pigments, 3rd* (Ed: Buxbaum, G. ve Pfaff, G.), Weinheim : Wiley-VCH.
- Ayar, B. (2007), *Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- Baltes, C., Vukojevic, S., Schueth, F. (2008), “*Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis*”, J. Catal. 258, 334–344.
- Barnes, A.M., Bartle, K.D., Thibon, V.R.A. (2001), “*A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil*”, Tribol. Int. 34, 389–395.
- Bhatte, K.D., Tambade, P., Fujita, S., Arai, M., Bhanage, B.M. (2010), “*Microwave-assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide*”, Powder Technol. 203, 415–418.



- Bhol, K. C., Schechter, P. J., 2005, Br. J. Dermatol. 152, 1235–1242.
- Biswas, A.K. (1987), “*Rasa-Ratna-Samuccaya and mineral processing state-of-art in the 13th Century A.D. India*”, Indian J. Hist. Sci. 22, 22–46.
- Brydson, J.A. (1988), “*Rubbers Materials and Their Compounds*”, Elsevier Applied Science, London.
- Brylants, J., and Phillippe, A.N.,(1980), IR and moessbauer study of iron glicerolate, J inorganic and nuclear Chemistry 42(11), 1603, 1611.
- Cashman, J.B. (2002), “*Converting zinc chloride to zinc oxide during the hydrometallurgical processing of flue dus*”t, U.S. Patent 6361753.
- Cheng, H., Xu, X.J., Hng, H.H., Ma, J. (2009), “*Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot pres sintering*”, Ceram. Int. 35, 3067–3072.
- Cheong, M.Y., Hazimah A.H., Zafarizal A.A.H., Rosnah I., (2012), Zinc glycerolate: potential active for topical application, Journal of Oil Palm Research (Vol.24, 1287 to 1295).
- Choi, S. J., Oh, J. M., Choy, J. H., 2008, J. Mater. Chem., 18, 615–620.
- Choi, Y.S., Kang, J.W., Hwang, D.K., Park, S.J., (2010), “*Recent advances in ZnO-based lightemitting diodes*”, IEEE Trans. Electron Devices 57, 26–41.
- Chu H. W., Thangamuthu R., Chen S.H., (2008), *Preparation, characterization and electrocatalytic behavior of zinc oxide/zinchexacyanoferrate and ruthenium oxide hexacyanoferrate hybrid film-modified electrodes*, Electrochimica Acta 53, 2862–2869.
- Coutts, M.J., Zareie, H.M., Cortie, M.B., Phillips, M.M., Wuhner, R., McDonagh, A.M. (2010), “*Exploiting zinc oxide re-emission to fabricate periodic arrays*”, ACS Mater. Interfaces 2, 1774–1779.
- Çekirdek, P. (2005), *Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi*, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen -Bilimleri Ens., Ankara.
- Danjushevskaya, N.E., Alexeeva, O.V., Pogostkina, B.G., Kovalenko, V.M., Davies, P., Snowdon, F.F., Bridger, G.W., Hughes, D.O., Young P.W. (1965), *Water-gas conversion and catalysts therefor*, U.K. Patent GB1010871.

- Dean, J.A. (1999) “*Lange’s Handbook of Chemistry*”, 15th (Ed., McGraw Hill), Inc., New York.
- Dietl, T. (2010), “*A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides*”, *Nat. Mater.* 9, 965–974.
- Ding, Y., Wang, Z.L. (2009), “*Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires*”, *Micron* 40, 335–342.
- DPT (2001), *Kauçuk Ürünleri Sanayi Özel ihtisas Komisyonu Raporu*, Devlet Planlama Teşkilatı.
- Duyvesteyn, W.P.C., Bakker, T., Lastra, M.R. (1995), *Hydrometallurgical process for producing zinc oxide*, U.S. Patent 5441712.
- Edwards, H.M., Baker, D.H. (1999), “*Bioavailability of zinc in several sources of zinc oxide, zinc sulfate, and zinc metal*”, *J. Anim. Sci.* 77, 2730–2735.
- Elgin F. (2011), *Polipirol politiyofen ve polianilin üzerine metal nanoparçacıkları biriktirilmesi yoluyla susuz ortamda elektrokatalizör sentezi*, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Elias, J., Zaera, R.T., Cle’ment, L. C. (2007), “*Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions*”, *J. of Electroanalytical Chem.*, doi:10.1016/j.jelechem.
- Ellmer, K., Klein, A., Rech, B. (2008), *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer, New York.
- Environment Australia, Hazard Status of Zinc and Copper Ash, Dross and Residues under the Hazardous Waste Act, (2011), <http://www.environment.gov.au/settlements/chemicals/hazardouswaste/publications/pubs/gdzinc 01.pdf>.
- Fairlie, D. P., Whitehouse, M. W., Taylor, R. M., 1992, *Agents Actions.* 36, 152–158.
- Fraley, R.W. ve Rogers, P. (1997), *Pesticidal micronutrient compositions containing zinc oxide*, U.S. Patent 5667795.
- Frederickson, C.J., Koh, J.-Y., Bush, A.I. (2005), “*The neurobiology of zinc in health and disease*”, *Nat. Rev. Neurosci.* 6, 449–462.
- Freuler, H.C. (1944), *Modifi ed lubricating oil*, U.S. Patent 2,364,284, Union OIL Co. Of California.

- Gadzhiev, G.G. (2003), “*The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures*”, High Temp. 41, 778–782.
- Goldberg, M., Langer, R., Jia, X. Q., 2007, J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 18, 241–268.
- Halioua, B. ve Ziskind, B. (2005), *Medicine in the Days of the Pharaohs*, Belknap Press of Harvard University Press.
- Hambley T. W., Snow M. R., 1983, Aust. J. Chem., 36, 1249– 1253.
- Heideman, G., Noordermeer, J. W. M., Datta, R. N., KGK, 2006, Kautsch. Gummi Kunstst. 59, 178–183.
- Heideman, G., Noordermeer, J., Datta, W.M.R., Baarle, N.B.V. (2006), “*Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds*”, Macromol. Symp. 245–246, 657–667.
- Hirschwald, W.H. (1985), “*Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor*”, Acc. Chem. Res. 18, 228–234.
- Hong, R.Y., Chen, L.L., Li, J.H., Li, H.Z., Zheng, Y., Ding, J. (2007), “*Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles*”, Polym. Adv. Technol. 18, 901–909.
- Hsu, H.-C., Wu, C.-Y., Cheng, H.-M., Hsieh, W.-F. (2006), “*Band gap engineering and stimulated emission of ZnMgO nanowires*”, Appl. Phys. Lett., 89, 013101/013101–013101/013103.
- Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., Yang, P. (2001), Adv. Mater., 13, 113.
- Iijima, S. (1991), “*Helical microtubules of graphitic carbon*”, Nature, 354, 56-58.
- Jacobs, K., Schulz, D., Klimm, D., Ganschow, S. (2010), “*Melt growth of ZnO bulk crystals in Ir crucibles*”, Solid State Sci. 12, 307–310.
- Jang, J.S., Yu, C.-J., Choi, S.H., Ji, S.M., Kim, E.S., Lee, J.S. (2008) , “*Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity*”, J. Catal. 254, 144–155.
- Janotti, A., Van de Walle, C.G. (2009), “*Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*”, Rep. Prog. Phys., 72, 126501/126501–126501/126529.

- Johnstone, H.F.ve Singh, A.D. (1940), “*Recovery of sulfur dioxide from waste gases*”, Ind. Eng. Chem. 32 1037–1049.
- Kakiuchi, K. , Hosono, E. , Kimura, T., Imai, H., Fujihara, S. (2006), “*Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions*”, J:Sol-Gel Sci. Tech. 39, 63-72.
- Kammler, H.K., Mädler, L., Pratsinis, S.E. (2001), “*Flame synthesis of nanoparticles*”, Chem. Eng. Technol. 24 583–596.
- Karpina, V.A., Lazorenko, V.I., Lashkarev, C.V., Dobrowolski, V.D., Kopylova, L.I., Baturin, V.A., Pustovoytov, S.A., Karpenko, A.J., Eremin, S.A., Lytvyn, P.M., Ovsyannikov, V.P., Mazurenko, E.A. (2004), “*Zinc oxide—analogue of GaN with new perspective possibilities*”, Cryst. Res. Technol. 39, 980–992.
- Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K., Kishi A., Masuda Y., 2011, “*Effect of water vapor on the thermal decomposition process of zinc hydroxide chloride and crystal growth of zinc oxide*”, Journal of Solid State Chemistry 184, 589–596.
- Khin, A.A., Mohamed, Z., Shamsudin, M. N., Chong, E.C.F., Arshad, F.M. (2011), “*A comparison of forecasting abilities between univariate time series and market model of natural rubber prices*”, 2nd international conference on business and economic research proceeding.
- Kim, S. J.ve Choi, J. (2008), “*Self-assembled arrays of ZnO stripes by anodization*”, Electrochemistry Communications 10, 175–179.
- Kim, S.J., Lee, J., Choi, J. (2008), “*Understanding of anodization of zinc in an electrolyte containing fluoride ions*”, Electrochimica Acta 53, 7941–7945.
- Klingshirn, C. (2007), “*ZnO: from basics towards applications*”, Phys. Status Solidi B 244, 3027–3073.
- Kwak, G., Seol, M., Tak, Y., Yong, K. (2009) “*Superhydrophobic ZnO nanowire surface: chemical modification and effects of UV irradiation*”, J. Phys. Chem. C 113, 12085–12089.
- Liufu, S., Xiao, H., Li ,Y. (2004), “*Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles*”, Powder Technol. 145, 20–24.



- Look, D.C. (2001), “Recent advances in ZnO materials and devices”, Mater. Sci. Eng., B 80, 383–387.
- Look, D.C. ve Claflin, B. (2004), “P-type doping and devices based on ZnO”, Phys. Status Solidi B 241, 624–630.
- Lundevall, G.B. (1960), *Zinc refining*, U.S. Patent 2939783.
- Mahmud, S. ve Abdullah, M.J.(2006), “Nanotripods of zinc oxide”, IEEE Conf. Emerging Technol.—Nanoelectron. 442–446.
- Maier, T., Korting, H. C., 2005, Skin. Pharmacol. Physiol., 18, 253–262.
- Matkin, D. A., Renshaw, D. C., Harrison, A. R., (1997), *Zinc glycerolate manufacture*, A.B.D. patent no: 5646324.
- Mironova, Z.A. (1980), *Process for producing zinc phosphate*, U.S. Patent 4207301
- Moezzi, A, McDonagh, A. M., Cortie, M.B. (2012), “Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications”, Chemical Engineering Journal 185–186, 1–22
- Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A. (2011), “Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles”, Dalton Trans. 40, 4871–4878.
- Moors, E.H.M. ve Dijkema, G.P.J. (2006), “Embedded industrial production systems: lessons from waste management in zinc production”, Technol. Forecast. Soc. Change 73, 250–265.
- Mortimer, M., Kasemets, K., Kahru, A., (2010), “Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa *Tetrahymena thermophila*”, Toxicology 269, 182–189.
- Muller, R. H., Petersen, R. D, Hornmoss., A., Pardeike, J., 2007, *Adv. Drug Delivery Rev.* 59, 522–530.
- Muller, R. H., Radtke, M., Wissing, S. A., 2002, *Adv. Drug Delivery Rev.* 54, S131–S155.
- Nair, L. S., Laurencin, C. T., 2007, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 3, 301–316.
- Neel, L. (1948), “Propriétés magnétiques des ferrites, Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme”, Ann. Phys. Series 12, 3, 137–198.

- Nieuwenhuizen, P.J. (2001), “Zinc accelerator complexe versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization”, Appl. Catal., A 207, 55–68.
- Nohynek, G.J., Lademann, J., Ribaud, C., Roberts, M.S. (2007), “Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety”, Crit. Rev. Toxicol. 37, 251-277.
- Osterwalder, U., Mongiat, S., ve Herzog, B. (2004), “In VITRO and in VIVO assessment of UVA protection of sunscreens with traditional actives ZnO and avobenzone and new UV absorbers MBBT and BEMT”, Journal of the American Academy of Dermatology, 50, 135.
- Othmer, K. (1998), “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 4th ed., John Wiley and Sons.
- Özer, M.O. (2006), *Şekil ve boyut kontrollü çinko oksit tozunun solvotermal yöntemle sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği ABD., Eskişehir.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., ve Morkoç H. (2005) “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, Journal of Applied Physics 98, 041301.
- Palumbo, M., Henley, S.J., Lutz, T., Stolojan, V., Silva, S.R.P. (2008), “A fast sonochemical approach for the synthesis of solution processable ZnO rods”, J. Appl. Phys., 104, 074906/074901–074906/074906.
- Patnaik, P. (2003), *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw Hill, New York.
- Perl, A.S. (1997), “Minerals review. Zinc oxide”, Am. Ceram. Soc. Bull. 76, 140–143.
- Polo M. (2011), *The Travels of Marco Polo*, [http://en.wikisource.org/wiki/The Travels of Marco Polo/Book 1/Chapter 21](http://en.wikisource.org/wiki/The_Travels_of_Marco_Polo/Book_1/Chapter_21)
- Porter F.,(1991). *Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design, Marcel*.
- Radoslovich, E. W., Raupach, M., Slade, P. G., Taylor, R. M., 1970, Aust. J. Chem. 23, 1963–1971.
- Rainsford, K. D., Whitehouse, M. W., 1992, J. Pharm. Pharmacol. 44, 476–482.
- Reginald M. T.ve Alan J. B., (1988), *Zinc glycerolate complex and additions for pharmaceutical applications*, A.B.D. Patent numarası: 4876278.

- Regner, M., Prendergast, M.J., Thurlby, O. (2007), *Oral zinc compositions*, U.S. Patent 20070224134.
- Reichwein, D., Ess, M., Burmeister, G., Schwonke, K. (2005), *Use of flame retardants in linoleum or cork-based floor coverings*, U.S. Patent 20050048278
- Salvin, S.B. (1944), “*Influence of zinc oxide on paint molds*”, *Ind. Eng. Chem.* 36 336–340.
- Sayyadnejad, M.A., Ghaffarian, H.R., Saeidi, M. (2008), “*Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid*”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5, 565–569.
- Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L. (2007), “*ZnO—nanostructures, defects, and devices*”, *Mater. Today* 10, 40–48.
- Schulz, D., Ganschow, S., Klimm, D., Neubert, M., Roßberg, M., Schmidbauer, M., Fornari, R. (2006), “*Bridgman-grown zinc oxide single crystals*”, *J. Cryst. Growth* 296, 27-30.
- Schulz, D., Ganschow, S., Klimm, D., Struve, K (2008), “*Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals*”, *J. Cryst. Growth* 310, 1832–1835.
- Schwartz, W.M.ve Shain, I. (1963), “*Generalized Circuits For Electroanalytical Instrumentation*, *Anal. Chem.*, 35, 1770.
- Serbent, H., Reuter, G., Schnabel, W., Kossek, G. (1980), *Waelz process of volatilizing zinc and lead from iron oxide-containing materials*, U.S. Patent 4238222.
- She, G., Zhang, X., Shi, W., Fan, X., Chang, J.C. (2007), “*Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates*”, *Electrochemistry Communications* 9, 2784–2788.
- Shen, L., Zhang, H., Guo, S. (2009), “*Control on the morphologies of tetrapod ZnO nanocrystals*”, *Mater. Chem. Phys.* 114, 580–583.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (1997), *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (Ed: Kılıç E. ve Yılmaz H.), Bilim Yayıncılık.

- Skoog D.A., West D. M., Holler F.J.,(2006), *Analitik Kimya Temelleri*, (Kılıç E. Ve Köseoğlu F.) Bilim yayıncılık 7.baskı
- Snoek, J.L. (1946), “*Non-metallic Magnetic Material for High Frequencies*”, Philips Technical Review, 8, 353-360.
- Solomons G. ve Fryhle C., 2002, “Organik Kimya”, ( Edi.Okay G. ve Yıldırım Y.), 7. Basım çeviri, İstanbul.
- Somasundaran, P., Chakraborty, S., Qiang, Q., Deo, P., Wang, J., Zhang, R., 2004, J. Cosmet. Sci., 55, S1–S17.
- Speight, J.G. (2002), *Chemical and Process Design Handbook*, McGraw Hill, Inc., New York.
- Starowicz, M., Stypuła, B., (2008), “*Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles*”, Eur. J. Inorg. Chem., 869–872.
- Suvacı, E. ve Adair, J.H. (2001), “*Submicron electroceramic powders by hydrothermal synthesis*”, Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Publishing, Netherlands, 8933-8938.
- Tait, E.J., Richard, B.C., Eugene, B.A. (1962), *Photoconductive zinc oxide pigment*, U.S. Patent 3060134
- Tang, E., Cheng, G., Pang, X., Ma, X., Xing, F. (2006), “*Synthesis of nano - ZnO /poly (methylmethacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV - shielding property*”, Colloid. Polym. Sci. 284, 422–428.
- Therese, G. H. A. ve Kamath, P. V.(2000), “*Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides*”, Chem. Mater., 12, 1195-1204.
- Tijm, P.J.A., Waller, F.J., Brown, D.M. (2001), “*Methanol technology developments for the new millennium*”, Appl. Catal., A 221, 275–282.
- Tolcin, A.C. (2011), “*2009 Minerals Yearbook-Zinc*”, U.S. Geological Survey.
- Tsou, C.-p., Chen, R.-t., Su, C.-m. (2001), *Process for producing modified zinc acrylate fine powder*, United States Patent 6278010.
- Turner, S., Tavernier, S., Huyberegts, G, Biermans, E., Bals, S., Batenburg, K., Van Tendeloo, G. (2009), “*Assisted spray pyrolysis production and*

- characterisation of ZnO nanoparticles with narrow size distribution*”, J. Nanopart. Res. 12, 615–622.
- ValoRes, GmbH, (2010), The Waelz Kiln, <http://www.valores.com/pdf/WaelzKilnDescription-EN.pdf>.
- Vigneshwaran, N., Kumar, S., Kathe, A.A., Varadarajan, P.V., Prasad V. (2006), “*Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites*”, Nanotechnology 17, 5087–5095.
- Walde, G. ve Rudy, A. (1990), *Oxyde de zinc, carbonate de zinc et carbonate de zinc basique, leur procédé de fabrication et leur utilisation*, French Patent FR2641268.
- Wang Z.L. (2004b), “*Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*”, J. Phys.: Condens. Matter 16, R829–R858.
- Wang Z.L. , (2004a), “*Nanostructures of zinc oxide*”, Mater. Today 7, 26–33.
- Wang, C., Shen, E. ve Wang, E., (2005), “*Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature*”, Materials Letters, **59**, 2867-2871.
- Wang, T.X.ve Lou, T.J. (2008), “*Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanorods and nanorod assemblies from ZnO<sub>2</sub> nanoparticles*”, Mater. Lett. 62, 2329–2331.
- Wang, W.W. ve Zhu, Y.J. (2004), “*Shape-controlled synthesis of zinc oxide by microwave heating using an imidazolium salt*”, Inorganic Chemistry Communications 7, 1003–1005.
- Wang, X.Y., Wang, J.M., Wang, Q.L., Shao, H.B., Zhang, J.Q. (2010), “*The effects of polyethylene glycol (PEG) as an electrolyte additive on the corrosion behavior and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline zincate solution*”, Mater. Corros. 61.
- Waugh, K.C. (1992), “*Methanol synthesis*”, Catal. Today 15 51–75.
- Wellings, J.S., Chaure, N.B., Heavens, S.N., Dharmadasa, I.M. (2007), “*Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films*”, Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf.2007.07.156.

- Weng, J., Zhang, Y., Han, G., Zhang, Y., Xu, L., Xu, J., Huang, X., Chen, K. (2005), “*Electrochemical deposition and characterization of wide band semiconductor ZnO thin film*”, Thin Solid Films, 25, 28.
- Whitehouse, M. W., Rainsford, K. D., Taylor R. M., Vernonroberts B., 1990, Agents Actions. 31, 47–58.
- Winston, A.E. , Domke, T.W., Joseph, A.L. (1994), *Dentifrices containing zinc oxide particles*, U.S. Patent 5330748.
- Wöll, C. (2007), “*The chemistry and physics of zinc oxide surfaces*”, Prog. Surf. Sci. 82 55–120.
- Xie, J., Li, P., Li, Y., Wang, Y., Wei, Y. (2009), “*Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperature*”, Mater. Chem. Phys. 114, 943-947.
- Xie, J., Li, P., Li, Y., Wang, Y., Wei, Y., (2009), “*Synthesis of needle- and flower-like ZnO microstructures by a simple aqueous solution route*” Journal of Physics and Chemistry of Solids 70, 112–116.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S (1997), *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, , Pp: 285.Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara
- Yılmaz, H., Şukla, B. (2010), “*Galvaniz küllerinin kalsinasyonu ve hidroklorik asit çözeltisinde çözünürlüğünün incelenmesi*”, MYO-ÖS 2010-Ulusal Meslek Yüksek Okulları Öğrenci Sempozyumu, Düzce.
- Yu, K., Jin, Z., Liu, X., Zhao, J., Feng, J. (2007), “*Shape alterations of ZnO nanocrystal arrays fabricated from NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O solutions*”, Appl. Surf. Sci. 253, 4072–4078.
- Yu, W., Pan C. (2009), “*Low temperature thermal oxidation synthesis of ZnO nanoneedles and the growth mechanism*”, Mater. Chem. Phys. 115, 74–79.
- Zeren M.A. (1999), *Elektrokimya*, Birsen yayınevi. İstanbul.
- Zhao, J., Wang, X., Liu, J., Meng, Y., Xu, X., Tang C. (2011), “*Controllable growth of zinc oxide nanosheets and sunflower structures by anodization method*”, Materials Chemistry and Physics 126, 555–559.

Zhou, X., Guo, X., Ding, W., Chen, Y. (2008), “*Superhydrophobic or superhydrophilic surfaces regulated by micro-nano structured ZnO powders*”, Appl. Surf. Sci. 255, 3371–3374.