

## ZnO ve ZnO/rGO Nanokompozit Çekirdekleyici Tabakasının ZnO Nanoçubuk Hizalanması ve Fotokatalitik Özellikleri Üzerine Etkisi

Memnune KARDEŞ<sup>1\*</sup>, Koray ÖZTÜRK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze/KOCAELİ.

e-posta: [memnunedaglar@gtu.edu.tr](mailto:memnunedaglar@gtu.edu.tr), [kozturk@gtu.edu.tr](mailto:kozturk@gtu.edu.tr), <https://orcid.org/0000-0002-5073-6564>\*

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 18.09.2019

### Öz

Bu çalışmada ZnO çekirdekleyici tabakası tavlama sıcaklığının ve ZnO/rGO nano kompozit çekirdekleyici tabakasının ZnO nano çubuk dizilerinin oryantasyonu ve optik karakterleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yüksek saflıktaki grafit tozundan modifiye Hummer metoduyla Grafen Oksit (GO) sentezlendikten sonra, kimyasal indirgeme yardımıyla indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir. Ardından Kimyasal banyo (CB) yöntemiyle ZnO/rGO nano kompoziti sentezlenmiştir. ZnO nano çubuk dizileri, çekirdekleyici tabakaların üzerinde kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemiyle başarıyla büyütülmüştür. Nano çubuk büyütme işleminden önce, cam altlıklar, yüzey üzerinde gerekli -OH bağlarını oluşturmak üzere aktive edilmiş ve her iki çekirdekleyici tabakası da daldırma-kaplama yöntemiyle 5 kez kaplanarak 250 °C ve 500 °C aralığında farklı sıcaklıklarda tavlama yapılmıştır. Numunelerin morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile, kristalografik yapıları X-ışını Kırınımı (XRD) ile ve optik özellikleri (UV-Visible DRS) ile incelenmiştir. Grafit tozu için 25,1°'de ve GO için 10,5°'de en şiddetli pik mevcutken, kimyasal indirgeme sonrasında elde edilen, rGO için 26,1°'deki kırınım piki grafitte benzerdir. Buna ilaveten, tüm kırınım pikleri, ZnO'nun altıgen wurtzite fazıyla tutarlıdır. En güçlü kırınım piki (002) düzlemindedir ve bu pik c-ekseni boyunca tercih edilen yönelimi ortaya koymaktadır. Tavlama sıcaklığı, ZnO nano çubuk dizilerinin çapının ve hizalanmasının kontrolünde önemli bir role sahiptir. Ancak, çekirdekleyici tabakanın tavlama sıcaklığının, fotokatalitik renk giderim verimlerine önemli bir etki olmamıştır. Bununla birlikte, ZnO çekirdekleyici tabakasının rGO ile modifikasyonu, elektron-boşluk yeniden birleşimini geciktirdiği için organik kirleticilerin bozulmasında daha yüksek etkinlik sağlamıştır.

### Anahtar kelimeler

Nanoçubuk;  
İndirgenmiş Grafen  
Oksit; Fotokatalizör;  
ZnO.

## Effect of ZnO and ZnO/rGO nanocomposite seed layer on ZnO nanorod alignment and their photocatalytic properties

### Abstract

In this study, the effect of ZnO seed layer annealing temperature and ZnO / rGO nanocomposite seed layer on orientation and optical characteristics of ZnO nanorod sequences were investigated. Graphene Oxide (GO) was synthesized from high purity graphite powder by modified Hummer method and reduced graphene oxide (rGO) was obtained by chemical reduction. Then, ZnO / rGO nanocomposite was synthesized by Chemical bath (CB) method. ZnO nanorod arrays were successfully grown by chemical bath deposition (CBD). Before the nanorod growth process, the glass substrates were activated and then the each of seed layers were deposited 5 times by the dip-coating method, and annealed at different temperatures ranging from 250 °C and 500 °C. Morphologies were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), crystallographic structures by X-ray Diffraction (XRD), and optical properties by using (UV-Visible DRS). The intensity peak at 25.1° for graphite powder and 10.5° for GO. After chemical reduction, the diffraction peak at 26.1° for rGO is similar to graphite. In addition, all diffraction peaks are consistent with the hexagonal wurtzite phase of ZnO. The strong diffraction peak (002) are revealed the preferential orientation along the c-axis. Annealing temperature has significant role in controlling diameter and alignment of ZnO nanorod arrays. However, color removal efficiency was not changed considerably with the seed layer annealing temperature. The modification of the ZnO seed layer with rGO has been provide to degradation of organic pollutants due to the delay of the electron-hole recombination.

### Keywords

Nanorods; Reduced  
Graphene Oxide;  
Photocatalyst; ZnO.

## 1. Giriş

Çinko oksit (ZnO), doğrudan geniş bant aralığı (3.37 eV), oda sıcaklığında büyük uyarma bağlanma enerjisi (60 meV) ve yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip, n tipi yarı iletken bir malzemedir (Tian et al. 2012). Isıl iletkenliği, kimyasal kararlılığı, biyouyumluluğu, toksisite olmaması, ucuzluğu ve önemli optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir (Akhtarianfar et al. 2016). Çevresel kirleticilerin parçalanarak giderilmesi için yüksek oksidasyon gücüne sahip fotojenlenmiş boşluklara sahip olması nedeniyle, umut verici fotokatalizör malzemelerden biridir. Bir fotokatalizörün etkinliği büyük ölçüde özgül yüzey alanına bağlı olduğundan, uygun bir ZnO nano yapısı işlemin daha yüksek verimini sağlar ve fotokatalitik işlemde sonra fotokatalizörün tekrar kullanıma olasılığını artırır (Di Mauro et al. 2017, Man et al. 2017). Bir boyutludan (1D) üç boyutlu (3D) kadar çeşitli morfolojilere sahip olan ZnO nano yapıları arasında, nano çubuklar, nano lifler, nano teller ve nano tüpler gibi bir boyutlu (1D) ZnO nano yapıları, önemli yüzey hacim oranı avantajına sahiptir (Wang 2004, Ali et al. 2015).

Günümüzde, ZnO nano çubuklar için çeşitli büyüme yöntemleri mevcuttur (Dedova et al. 2007, Poornajar et al. 2016, Dutta 2009), ancak düşük maliyeti ve kolay büyütme olanağı nedeniyle hidrotermal yöntem veya kimyasal banyo biriktirme (CBD) en yaygın yöntemlerdir (Ibupoto et al. 2013). ZnO nano çubuklar sıcaklık, öncü çözelti konsantrasyonu, pH değeri, büyüme süresi ve altlık malzemenin doğası gibi büyüme parametrelerini kontrol ederek minimum hataya sahip olacak şekilde büyütülebilir (Gautam et al. 2016). Altlık üzerinde bir çekirdekleyici tabakası oluşturulması, altlık ve nano çubuklar arasındaki uyumsuzluğu azaltarak, nano çubukların homojen büyümesini destekleyen ZnO çekirdeklenme merkezlerinin sağlanması için gereklidir (Greene et al. 2005). Bununla birlikte, kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile dikey olarak hizalanmış ZnO nano çubukların daha yüksek bir en boy oranı ve daha yüksek

yoğunluğa sahip olabilmesi için, optimize edilmiş bir kalınlığa, yüzey pürüzlülüğüne, kristalliliğe ve yoğunluğa sahip ZnO çekirdekleyici tabaka hazırlanması önemlidir (Wahid et al. 2013).

İki boyutlu (2B) bir yapıda tek bir atom tabakasına sahip olan Grafen, üstün elektronik, mekanik, optik ve termal özellikleri ile çok çeşitli potansiyel uygulamalar için öne çıkan bir malzemedir (Sun et al. 2011). Kimyasal İndirgeme, Grafen Oksit'ten (GO) tek katmanlı grafen (rGO) elde etmek için hem düşük maliyetli hem de büyük ölçekli bir yöntemdir. En önemli ve yaygın kimyasal indirgeme yöntemi 1958'de Hummer ve Offeman tarafından geliştirilmiştir (Hummers and Offeman 1958). GO, rGO'nun öncüsüdür, dolayısıyla GO'nun sentezlenmesi için sağlanan koşullar, rGO'nun yapısını, özelliklerini ve uygulama alanlarını kontrol etmek için oldukça önemlidir (Park et al. 2011). Son yıllarda, yüksek yük taşıyıcı mobilitesi ve özgül yüzey alanına sahip ZnO/rGO kompozitlerinin, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve fotojenik elektron-boşluk çiftleri nedeniyle fotokatalitik etkinliği arttırdığı ortaya konmuştur (Kang et al. 2016, Pawar and Lee 2014).

Bu çalışmada, ZnO çekirdekleyici tabakasının tavlama sıcaklığının ve rGO ile modifikasyonunun, ZnO nano çubuk dizileri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm numuneler (ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabaka üzerinde büyütülen ZnO nano çubuklar) çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra, fotokatalitik aktiviteleri için test edilmiştir. Renk giderim verimleri, Acid Red 88 boyasının (suda çözünmüş) Ultraviyole A (UVA) ışınması altında parçalanmasıyla belirlenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 GO, rGO ve ZnO/rGO nanokompozitin sentezlenmesi

ZnO/rGO nano kompozit yapısının elde edilebilmesi amacıyla öncelikle yüksek saflıktaki grafit tozundan modifiye "Hummer" metodu kullanılarak GO elde

edilmiştir. Bu kapsamda, 0.6 gr yüksek saflıkta grafit tozu, 10.7 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 96 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir cam beherde buz banyosu içerisinde 10 °C'nin altında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, 4.8 gr KMnO<sub>4</sub> yavaş yavaş karışıma ilave edilmiştir. Daha sonra su banyosuna alınan beher, manyetik karıştırıcı yardımıyla 40 °C'de 8 saat boyunca karıştırılarak homojen dağılmış bir süspansiyon hazırlanmıştır. Çözelti koyu yeşil renktedir. Reaksiyonu durdurmak amacıyla 133 mL saf su ilave edilmiş ve çözelti koyu mor renk almıştır. 95 °C'de sıcak su banyosunda 30 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek, potasyum permanganatın çözünebilir mangan iyonlarına ayrışması sağlanmıştır. Bu işlemten sonra çözelti yüksek oksidasyon seviyesinin göstergesi olarak koyu mor renkten koyu sarı renge dönüşmüştür. Elde edilen solüsyon filtrelenerek, metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 260 mL HCl: H<sub>2</sub>O (1:12) çözeltisiyle birkaç kez yıkanmış ve ardından 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

Grafen oksit tabakaları sonikasyon işlemi ile birbirinden ayrıldıktan sonra hidrazin hidrat (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) kullanılarak kimyasal indirgeme yapılmıştır. 2 gr GO 80 mL 1:1 oranında dimetilformamit (DMF): saf su içerisinde dağıtıldıktan sonra ultrasonik banyoda 1 saat oda sıcaklığında tutulmuştur. Hidrazinle indirgeme işleminde sonikasyon işlemiyle elde edilen koloidal süspansiyona 20 mL hidrazine hydrate (Merck, 80% solution in water) ilave edildikten sonra yağ banyosu içerisinde 95 °C'de 14 saat tutulmuştur. Bunun üzerine rGO siyah bir katı olarak çökelmiştir. Filtreleme işleminden sonra sırasıyla etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen rGO etüvde 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

Çekirdekleyici tabaka olarak kullanılmak üzere ZnO/rGO nano kompozit kimyasal banyo yöntemiyle sentezlenmiştir. 20 mg rGO tozu, 80 ml etilen glikol (Tekkim) içerisinde 1 saat oda sıcaklığında sonike edilerek, homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Ardından, 88.4 mg çinko asetat dihidrat (Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O) yavaş yavaş solüsyona ilave edilmiş ve 190 °C'de yağ banyosu içerisinde 3 saat karıştırılmıştır. Gri renkli ZnO/rGO nanokompozisyonu filtrelendikten sonra, sırasıyla

ethanol ve saf su ile yıkanıp 95 °C'de 12 saat kurutularak elde edilmiştir.

## 2.2 Altlık cam yüzeyinin aktivasyonu

ZnO nano çubuk dizilerinin, altlık malzeme yüzeyinde başarıyla büyüebilmesi için yüzeyin temiz (empüritelere arındırılmış) ve kimyasal bağlanmaya elverişli hale gelmesi gerekmektedir. Altlık cam lameller (1 mm x 25 mm x 75 mm), Hacimce 1:5 oranında sulu Hidroklorik asit (HCl, Merck %36,7) çözeltisi içerisinde 70 °C'de (etüv) bir gece bekletilmiştir. Saf su ile yıkandıktan sonra, 0.2 M NaOH (Merck) sulu çözeltisinde 70 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Son olarak saf su ile yıkama ve 80 °C'de 1 saat kurutma işlemlerinin ardından cam yüzeyler aktif duruma gelmektedir.

## 2.3 ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabaka oluşumu

ZnO çekirdekleyici tabakası (Z), 0.1 M çinko asetat dihidrat (Zn (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O), 0.3 M NaOH ve 100 mL etanol 60 °C'de 2 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası ise, 0.05 M ZnO/rGO 100 ml etanol içerisinde 20 dk ultrasonik banyoda dağıtıldıktan sonra 0.15 M NaOH ilave edilerek 60 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra elde edilmiştir. Hazırlanan her iki çekirdekleyici tabaka çözeltisi ile daha önce aktifleştirilen cam yüzeyleri, 100 mm / dk hız ile daldırma kaplama (dip-coating) tekniği kullanılarak kaplanmıştır ve 130 °C'de 5 dakika süreyle kurutulmuştur. Bu kaplama aşaması, 5 kez tekrarlandıktan sonra, ZnO/rGO çekirdekleyici tabakasına ait numuneler 200 °C'de, ZnO çekirdekleyici tabakasına ait numuneler ise 250, 350, 400 ve 500 °C'de tavlansmıştır.

## 2.4 ZnO nano çubuk büyütme

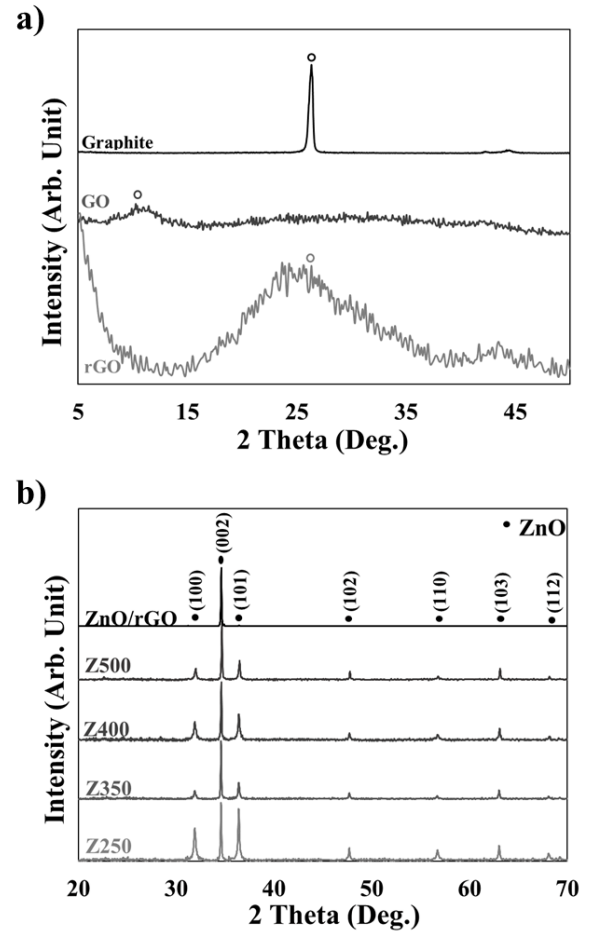
ZnO nano çubuklar, 1:1 oranında Çinko Nitrat Hekzahidrat (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)(0.05 M) ve Hexameten Tetramin (HMTA) (0.05 M) içeren sulu çözelti içerisinde, 95 °C'de 4 saat bekletilerek kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle büyütülmüştür. Reaksiyon sonunda numuneler sırasıyla aseton ve saf su ile birkaç kez yıkanarak, 150 °C'de 30 dk kurutulmuştur.

## 2.4 Fotokatalitik bozunma süreci

Fotokatalitik etkinliklerin belirlenmesinde UVA ışığı ile çalışan laboratuvar ölçekli bir foto-reaktör kullanılmıştır. Her iki yüzeyi de ZnO nano çubuklarla kaplı olan cam numuneler birbirine bağlanarak kuartz tüp içerisine sarkıtılmıştır. 10 mg/L (pH=3.8-4) konsantrasyona sahip 500 mL boya çözeltisi hazırlanmıştır. Kirletici boya olarak Acid Red 88 kullanılmıştır. Renk giderim verimleri, 510 nm dalga boyunda bir spektrofotometre (Hach Lange DR 3800) yardımıyla, 3 saatlik fotokatalitik işlem boyunca, 15 dakikalık aralıklarla belirlenen absorbans değerleri üzerinden hesaplanmıştır.

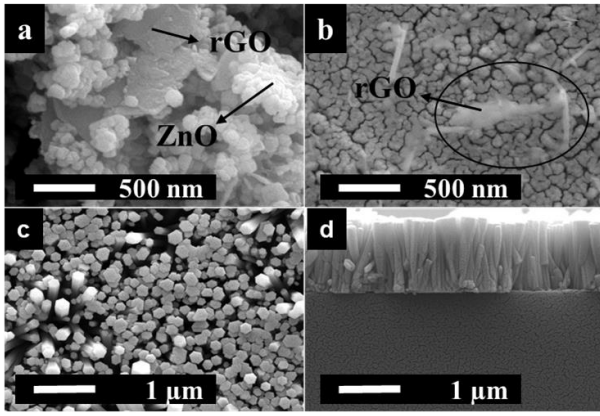
## 3. Bulgular ve Tartışma

Kristalografik yapılar, 10-70 C° aralıktaki monokromatik Cu K<sub>α</sub> radyasyonu ile donatılmış (XRD- Rigaku DMax 200) X-ışınları kırınım analizi ile belirlenmiştir. Şekil 1 (a)'da grafit, GO ve rGO'ya ait XRD pikleri görülmektedir. Yüksek saflıktaki grafit tozu, GO ve rGO için X-ışını kırınım pikleri sırasıyla  $2\theta = 25.187^\circ$  ve  $2\theta = 10.5524^\circ$ 'tir. Kimyasal indirgemeden sonra, rGO için  $2\theta = 26,1051^\circ$ 'deki difraksiyon pikinin grafitte benzer olduğu ve başarılı şekilde indirgeme işleminin gerçekleştiği görülmektedir (Rathnayake et al. 2017).

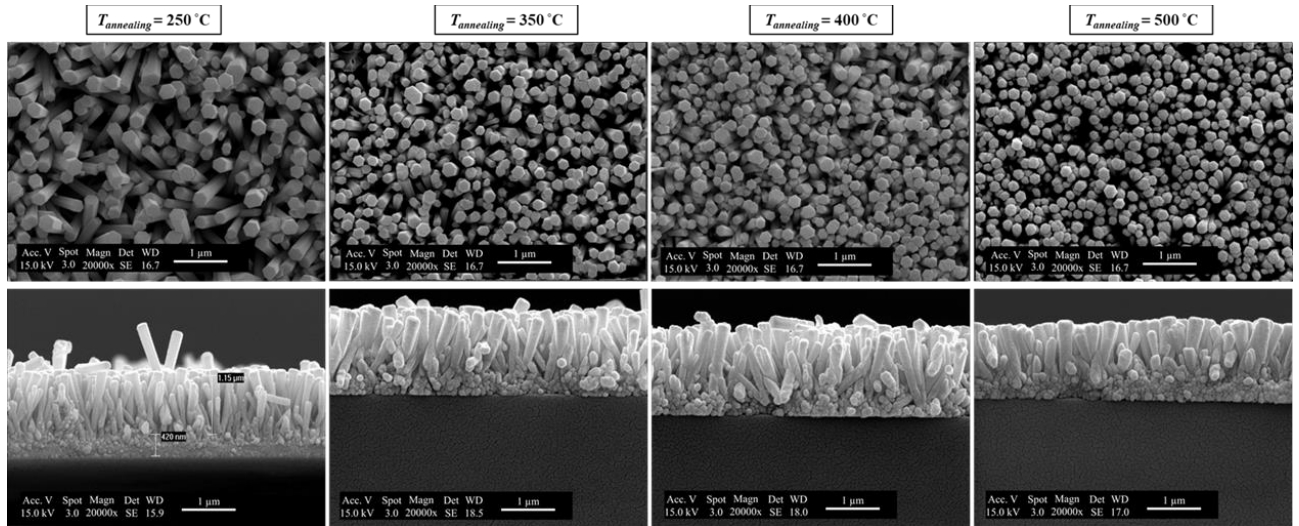


**Şekil 1.** Grafit, GO ve rGO (a) ve ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabaka üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların (b) XRD analiz sonuçları.

Farklı sıcaklıklarda tavlanan Z çekirdekleyici tabakası ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerine ait X-ray kırınım analiz sonuçları Şekil 1 (b)'de verilmiştir. Tüm kırınım pikleri, standart bir JCPDS spektrumuna endekslenebilen ZnO'nun altıgen wurtzite fazıyla uyumludur (No.36-1451). XRD piklerinde  $2\theta = 34.4^\circ$ 'deki güçlü kırınım piki (002), c eksenini boyunca tercih edilen yönelimi ortaya koymaktadır. Diğer pikler  $2\theta = 31.7^\circ$ 'de ve  $2\theta = 36.2^\circ$ 'de sırasıyla ZnO'nun (100) ve (101) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte, ZnO aktif çekirdeklenme bölgesi yoğunluğu arttığı için nano çubukların c eksenini boyunca hizalanmasının iyileştiği söylenebilir (Song and Lim 2007). rGO'nun tipik kırınım piki tespit edilememiştir. Bu durum, ZnO'nun tercihli yönelmeden dolayı kırınım piklerinin rGO'nun kırınım piki şiddetinden oldukça yüksek olmasıyla açıklanabilir.



**Şekil 2.** ZnO/rGO nano kompozit tozu (a), ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası (b), ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin üstten ve kesit SEM görüntüleri.



**Şekil 3.** Farklı sıcaklıklarda tavlanan Z çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin SEM görüntülerinin üstten ve kesit görünüşleri.

çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin üstten ve kesit görünüşleri verilmiştir. ZnO nano çubuk dizilerinin dikine hizalandığı ve yüzeyde başarılı bir şekilde büyüdüğü görülmektedir. Farklı tavlama sıcaklıkları sahip ZnO çekirdekleyici tabakaları üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerinin enine kesit ve üstten görünüşleri Şekil 3'de gösterilmektedir. ZnO nano çubuk dizilerinin hizalanmasının, çekirdeklenme bölgelerinde meydana geldiği ve ZnO nano çubuk dizilerinin hizalanmasının düşük sıcaklıklarda rastgele olduğu söylenebilir (Wahid et al. 2013). Artan sıcaklıkla birlikte, ZnO nano çubuk çapının azaldığı, çubukların yoğunluğunun arttığı ve

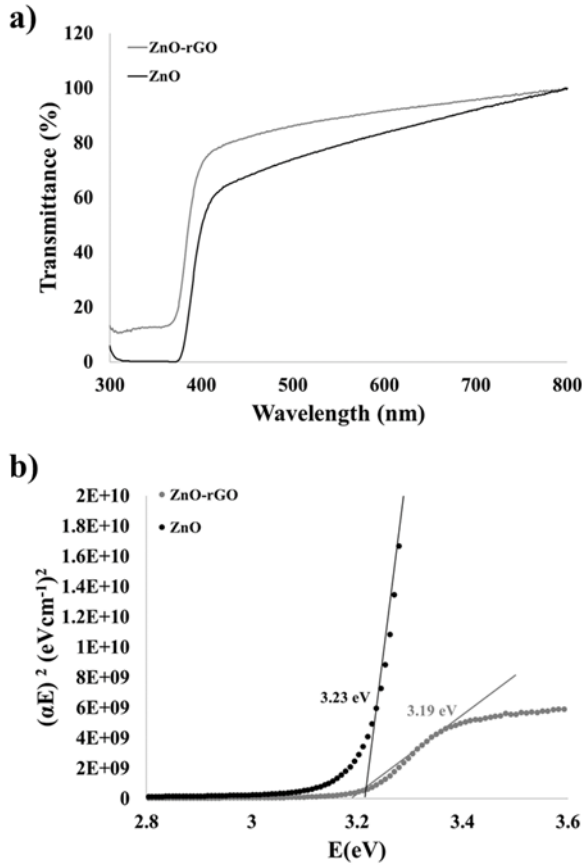
Taramalı Elektron Mikroskobu (Philips XL30SFE) kullanılarak yüzey morfolojisi incelenmiştir. Şekil 2 (a)'da ZnO/rGO nano kompozit tozunun şekil 2 (b)'de ise ZnO/rGO çekirdekleyici tabakasının SEM görüntüleri görülmektedir. Aglomere olmuş ZnO nano parçacıklarının rGO katmanları üzerinde tutunduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, rGO ilave edildikten sonra, ZnO nano partiküllerinin serbest yüzey alanları daha da artar. ZnO/rGO nano kompozitlerinde büyük serbest yüzeyler veya tane sınırları, fotokatalitik reaksiyonun daha hızlı olmasını sağlamak için uygun yüzeylere sahiptir (Xu et al. 2011). Şekil 2 (c) ve (d)'de ise ZnO/rGO

nano çubukların c eksenini boyunca hizalandığı görülmektedir.

Şekil 4'de verilen ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin UV-görünür geçirgenlik spektrumları UV-Görünür Spektrofotometre (Shimadzu 2101) ile karakterize edilmiştir. Her iki çekirdekleyici tabaka üzerinde büyütülmüş ZnO nano çubuk dizilerinin geçiş spektrumu 400 nm'nin altındadır ve bu da her ikisinin de iyi UV absorpsiyon özellikleri sergilediğini ortaya koymaktadır. Yaklaşık 380 nm'de gözlemlenen absorpsiyon kenarı, malzemelerin bant boşlukları hakkında bilgi sağlamaktadır. rGO ile modifiye edilen ZnO nano çubuk dizilerinin geçirgenliğinin daha yüksek olduğu ve yaklaşık

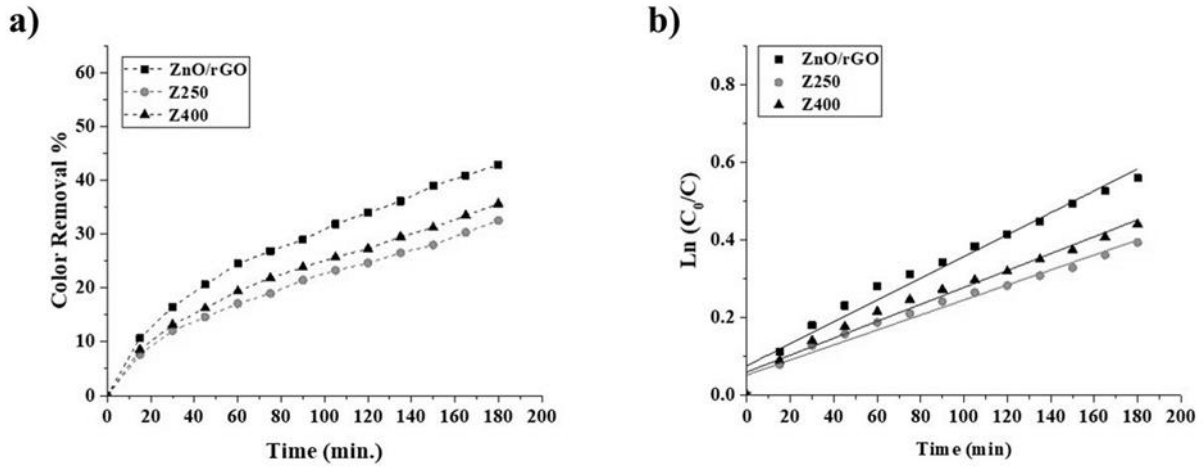
%80'lere ulaştığı görülmektedir (Şekil 4(a)). Her iki numuneye ait optik band boşluğu enerjisini hesaplamak için "Tauc's Plot" yöntemi kullanılmıştır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

Burada, B, foton enerjisi E'den bağımsız bir



Şekil 4. ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabaka üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin geçirgenlikleri (a) ve Tauc's eğrileri (b).

$$\alpha E = B(E - E_g)^m \quad (1)$$



Şekil 5. ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabaka üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizilerinin fotokatalitik renk giderim verimleri.

parametredir,  $E_g$  optik bant aralığı enerjisidir ve m üssü, bantlar arasındaki geçiş tipine bağlıdır. ZnO

için izin verilen doğrudan bir geçiş düşünüldüğünden,  $m = \frac{1}{2}$  olarak alınmaktadır

(Sáenz-Trevizo et al. 2016). Band enerjisi tahmini için gerekli olan  $\alpha$  katsayısı aşağıdaki eşitlik yardımıyla tüm dalgaboyları için hesaplanmıştır:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

Burada, T geçirgenlik ve t ise nanoçubukve çekirdekleyici tabakanın toplam kalınlığını ifade etmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen Tauc's eğrileri Şekil 4 (b)'de gösterilmiştir. ZnO çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuk dizileri için tahmini bant boşluğu enerjisi 3.23 eV iken, ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuk dizileri için 3.19 eV'dur. Her iki numunenin bant boşluğu enerjilerinde önemli bir farklılık olmamasına karşın, rGO ilavesi bant enerjisinin kısmen daralmasına sebep olmuştur. Bu durum, ZnO ve rGO arasındaki sinerjistik arayüzey etkileşimi ile ilişkilendirilebilir. Bant aralığındaki bu daralma, hazırlanan ZnO/rGO nanokompozitlerinde Zn-O-C kimyasal bağların oluşumunu doğrulamaktadır.

Şekil 5 (a), asit red 88 boya çözeltilisinin, ZnO ve ZnO/rGO çekirdekleyici tabaka üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk dizileri tarafından fotokatalitik renk gideriminin sonuçlarını göstermektedir. Çekirdekleyici tabakanın rGO ile modifikasyonun fotokatalitik renk giderim verimini arttırdığı açıkça görülmektedir.

#### 4. Sonuç

ZnO çekirdekleyici tabakası tavlama sıcaklığının ve rGO modifikasyonunun, ZnO nano çubuk dizilerinin morfolojisi ve fotokatalitik bozunma üzerine etkisi incelenmiştir. Tavlama sıcaklığı, ZnO nano çubuk dizilerinin çapının ve hizalanmasının kontrolünde önemli bir role sahiptir. Bununla birlikte, çekirdekleyici tabaka tavlama sıcaklığı ile renk giderim verimliliği önemli ölçüde değişmemiştir. ZnO çekirdekleyici tabakasının rGO ile modifikasyonu, elektron-boşluk çiftlerinin

Organik reaktiflerin konsantrasyonu üzerine fotokatalitik bozunma oranları kinetik modelleme yöntemiyle belirlenmiştir. Uyarılma zamanı ile birlikte verim yüzdelerinin değişimi birinci derece Langmuir - Hinshelwood kinetiğine eşitlenmiştir:

$$C = C_0 e^{-kt} \text{ ya da } \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (3)$$

Burada,  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) başlangıç konsantrasyonu,  $C$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $t$  (dk.) zaman sonra boya konsantrasyonu and  $k$  ( $\text{dk}^{-1}$ ) fotokatalitik bozunma sonuçlarından elde edilen kinetik sabittir. Şekil 5 (b)'de kinetik modelleme sonucunda elde edilen grafikler gösterilmektedir. Eğrilerin eğiminden elde edilen kinetik sabitler ( $k$  ( $\text{dk}^{-1}$ )) ve bu sabitlere karşılık gelen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) Tablo 1'de verilmiştir. Maksimum  $0.00281 \text{ dk}^{-1}$  değerine 4 saat süreyle CBD'ye tabi tutulan ZnO/rGO çekirdekleyici tabakası üzerinde büyütülen ZnO nano çubuk numunesine aittir ve bu değere karşılık gelen korelasyon katsayısı  $0.9668$ 'dir.

**Tablo 1.** Renk giderimlerine ait kinetik sabitler ( $k$ ) ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ).

Numune	Kinetik Sabit, $k$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )
ZnO	0.00193	0.9677
ZnO/rGO	0.00281	0.9668

rekombinasyonu gecikmesine sebep olduğu için, organik kirleticilerin bozulmasına katkı sağlamıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışmaya destek veren Gebze Teknik Üniversitesi'ne (Proje # BAP-2018-A105-59) ve aynı zamanda Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı ile Memnune Kardeş'i destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkürlerimizi sunuyoruz.

## 5. Kaynaklar

- Akhtarianfar, S. F., Khayatian, A. and Almasi-Kashi, M., 2016. Large scale ZnO nanorod-based UV sensor induced by optimal seed layer. *Ceramic International*, **42**, 13421-13431.
- Ali, A., Zhao, X., Ali, A., Duan, L., Niu, H., Peng, C., ... Hou, S., 2015. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanorods grown on Ga doped seed layer. *Superlattices and Microstructures*, **83**, 422-430.
- Dedova, T., Krunks, M., Grossberg, M., Volobujeva, O. and Oja Acik, I., 2007. A novel deposition method to grow ZnO nanorods: Spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, **42**, 444-450.
- Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V. and Impellizzeri, G., 2017. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **69**, 44-51.
- Dutta, J., 2009. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures AU - Baruah, Sunandan. *Science and Technology of Advanced Materials*, **10**, 013001.
- Gautam, K., Singh, I., Bhatnagar, P. K. and Peta, K. R., 2016. The effect of growth temperature of seed layer on the structural and optical properties of ZnO nanorods. *Superlattices and Microstructures*, **93**, 101-108.
- Greene, L. E., Law, M., Tan, D. H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G. and Yang, P., 2005. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters*, **5**, 1231-1236.
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 1339-1339.
- Ibupoto, Z. H., Khun, K., Lu, J., Liu, X., AlSalhi, M. S., Atif, M., ... Willander, M., 2013. Well aligned ZnO nanorods growth on the gold coated glass substrate by aqueous chemical growth method using seed layer of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, **368**, 39-46.
- Kang, W., Jimeng, X. and Xitao, W., 2016. The effects of ZnO morphology on photocatalytic efficiency of ZnO/RGO nanocomposites. *Applied Surface Science*, **360**, 270-275.
- Man, M. T., Kim, J.-H., Jeong, M. S., Do, A.-T. T. and Lee, H. S., 2017. Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis. *Journal of Luminescence*, **185**, 17-22.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S. and Ruoff, R. S., 2011. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, **49**, 3019-3023.
- Pawar, R. C. and Lee, C. S., 2014. Single-step sensitization of reduced graphene oxide sheets and CdS nanoparticles on ZnO nanorods as visible-light photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 57-65.
- Poornajar, M., Marashi, P., Haghshenas Fatmehsari, D. and Kolahdouz Esfahani, M., 2016. Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors. *Ceramics International*, **42**, 173-184.
- Rathnayake, R. M. N. M., Wijayasinghe, H. W. M. A. C., Pitawala, H. M. T. G. A., Yoshimura, M. and Huang, H.-H., 2017. Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy natural vein graphite. *Applied Surface Science*, **393**, 309-315.
- Sáenz-Trevizo, A., et al. 2016. Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods, *Materials Research*, **19**, 33-38.
- Song, J. and Lim, S., 2007. Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 596-600.
- Sun, Y., Wu, Q. and Shi, G., 2011. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, **4**, 1113-1132.
- Tian, C., Zhang, Q., Wu, A., Jiang, M., Liang, Z., Jiang, B. and Fu, H., 2012. Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation. *Chemical Communications*, **48**, 2858-2860.
- Wahid K.A., Lee W.Y., Lee H.W., Teh A.S., Bien D.C.S., Azid I.A., 2013. Effect of seed annealing temperature and growth duration on hydrothermal ZnO nanorod structures and their electrical characteristics, *Applied Surface Science*, **283**, 629-635.
- Wahid, K. A., Lee, W. Y., Lee, H. W., Teh, A. S., Bien, D. C. S. and Azid, I. A., 2013. Effect of seed annealing temperature and growth duration on hydrothermal ZnO nanorod structures and their electrical characteristics. *Applied Surface Science*, **283**, 629-635.
- Wang, Z. L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, R829-R858.
- Xu T., Zhang L., Cheng H., Zhu Y., 2011. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study, *Applied Catalysis B*, **101**, 382-387.
- Zhang, L., Li, N., Jiu, H., Qi, G. and Huang, Y., 2015. ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Ceramics International*, **41**, 6256-6262.