



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 01.08.2022
Kabul Tarihi : 14.10.2022

Received Date : 01.08.2022
Accepted Date : 14.10.2022

ÇİNKO HİDROKSİT SÜLFAT ($Zn_4(OH)_6SO_4$)'IN ÜÇ FARKLI BAZİK ORTAMDA SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL BOZUNMASI

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL DECOMPOSITION OF ZINC HYDROXIDE SULFATE ($Zn_4(OH)_6SO_4$) IN THREE DIFFERENT BASIC ENVIRONMENTS

Abdulkadir ÖZER^{1*} (ORCID: 0000-0002-0487-3680)

¹Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Abdulkadir ÖZER, kadirozer@atauni.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal çöktürme yöntemi ile çinko hidroksit sülfat ($Zn_4(OH)_6SO_4$)'ın sentezlenmesi esnasında $ZnSO_4$ öncü madde olarak ve boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), hekzametilentetramin ($(CH_2)_6N_4$) (HMT) ve sodyum hidroksit (NaOH) bazik çöktürücüler olarak kullanılmıştır. Boraks ve HMT ortamlarında $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ ve NaOH ortamında $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ 'in sentezlendiği XRD sonuçları ile tespit edilmiştir. SEM analiz sonuçlarında boraks, HMT ve NaOH ortamlarında sentezlenen örneklerin morfolojik olarak hegzagonal yapıda tabakalardan oluştuğu görülmektedir. TG ve DSC analizlerinde her üç örnek içinde üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Her bir basamakta sırası ile $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0,5H_2O$, $Zn_3O(SO_4)_2$ ve ZnO 'in oluştuğu tespit edilmiştir. Boraks ortamında 3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propan sülfonat (SB12) sürfaktan ilave edilerek sentezlenen örneklerin sürfaktansız ortamda sentezlenen örneklere benzer hegzagonal yapıda olduğu görülmektedir. Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum bromür (CTAB) sürfaktanları ilave edilerek sentezlenen örneklerin ise yaprak benzeri morfolojilere dönüştüğü tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal çöktürme yöntemi, $Zn_4(OH)_6SO_4$, ZnO

ABSTRACT

In this study, during the synthesis of zinc hydroxide sulfate ($Zn_4(OH)_6SO_4$) by chemical precipitation method, $ZnSO_4$ was used as precursor and borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), hexamethylenetetramine ($(CH_2)_6N_4$) (HMT) and sodium hydroxide (NaOH) as basic precipitants. It was determined by XRD results that $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ was synthesized in Borax and HMT environments and $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ was synthesized in NaOH environment. In the SEM analysis results, it is seen that the samples synthesized in borax, HMT and NaOH media consist of morphologically hexagonal layers. In TG and DSC analyzes, it is seen that there is a three-step weight loss in all three samples. In each step, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0,5H_2O$, $Zn_3O(SO_4)_2$ and ZnO are formed, respectively. It is seen that the samples synthesized by adding 3-(N,N-dimethyldodecylammonium)-propanesulfonate (SB12) surfactant in borax environment have a hexagonal structure similar to the samples synthesized in the absence of surfactant. It is seen that the samples synthesized by adding 3-(N,N-dimethyldodecylammonium)-propanesulfonate (SB12) surfactant in borax environment have a hexagonal structure similar to the samples synthesized in the absence of surfactant. It was determined that the samples synthesized by adding sodium dodecyl sulfate (SDS) and N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide (CTAB) surfactants turned into leaf-like morphologies.

Keywords: Chemical precipitation method, $Zn_4(OH)_6SO_4$, ZnO

ToCite: ÖZER, A., (2022). ÇİNKO HİDROKSİ SÜLFAT ($Zn_4SO_4(OH)_6$)'IN ÜÇ FARKLI BAZİK ORTAMDA SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL BOZUNMASI. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(4), 670-680.

GİRİŞ

Su molekülleri tarafından işgal edilen nano boyutlu ara katman aralığına sahip istiflenmiş iki boyutlu yüklü katmanlardan ve bu katmanlara uyumlu yüklü kimyasal türlerden oluşan katmanlı malzemeler hem akademi hem de endüstriden büyük ilgi görmektedir. Bu malzemelere olan ilgi, çoğunlukla, aynı yüke sahip çeşitli organik ve inorganik moleküller ile katmanlar arası katyonları/anyonları değiş tokuş etme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır ve bu da zengin interkalasyon (araya ekleme) kimyasına yol açmaktadır. Katyonik killer veya metal fosfatlar ve fosfonatlar gibi negatif yüklü katmanları dengeleyen değişebilir katyonlara sahip çok çeşitli katmanlı malzemeler uzun süredir bilinmektedir ve doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Buna karşılık, anyon değiştirme özelliklerine sahip katmanlı malzemeler nispeten nadirdir. Bunlar arasında, pozitif yüklü metal hidroksit katmanları ile değiştirilebilir yük dengeleyici anyonları ve ara katman galerilerindeki su moleküllerini içeren malzemeler anyonik katmanlı malzemeler olarak adlandırılırlar (Guan et al., 2022; Mishra, Dash and Pandey, 2018; Pavel, Urdă and Marcu, 2020; Gautam, Singh and Tiwari, 2022; Machovsky et al., 2013).

Brusit benzeri katmanlı metal hidroksit bileşikleri, yapılarına ve kimyasal bileşimlerine göre genel olarak katmanlı çift hidroksitler ve katmanlı hidroksit tuzları olarak iki tipte sınıflandırılabilir (Moezzi, McDonagh and Cortie, 2012; Othman, Helwani and Fernando, 2009). Katmanlı çift hidroksitler ve katmanlı hidroksit tuzları, kataliz, ayırma teknolojisi, nanokompozit malzeme mühendisliği, manyetik malzemeler, gübre sanayi, farmasötik ürünler ve polimer teknolojisindeki önemi nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Everaert et al., 2022; Mazhar et al., 2022; Sohrabi et al., 2022).

Anyonik killer olarak da bilinen katmanlı çift hidroksitler, sentezlenebilen çok sayıda olası bileşim ve metal-anyon kombinasyonu, yüksek kimyasal ve termal kararlılığı, yüksek biyo uyumluluğu ve pH'a bağlı çözünürlük gibi kendine has özelliklere sahiptir (Kuthati et al., 2015; Anandan, Wu and Ashokkumar, 2015; Mamat et al., 2014). Katmanlı metal hidroksit bileşiklerinden bir diğeri olan katmanlı metal hidroksit tuzları, genellikle $M_a(OH)_b(X^{c-})_{(2a-b)/c} \cdot nH_2O$ genel formülüne sahiptirler. Burada $M = Zn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Mn^{+2}$ gibi katyonlardan oluşmaktadır. Yapısal olarak, genel yük nötrülüğünü korumak için ara katman anyonlarının varlığını gerektiren pozitif yüklü brusit benzeri metal hidroksit katmanlarından oluşurlar. Bu ara katman anyonları (X), Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- ve SO_4^{2-} olabilir (Hussein et al., 2012; Parida and Mohapatra, 2012).

Katmanlı metal hidroksit tuzlarının bir üyesi olan çinko hidroksit sülfat, genel formülü $aZn(OH)_2 \cdot bZnSO_4 \cdot cH_2O$ olan çinko hidroksit, çinko sülfat ve sudan oluşmaktadır. Çinko hidroksi sülfat, gaz sensörleri, polimer katkı maddeleri, gübreler, pigmentler ve ZnO nanolevhaları için öncüler olarak kullanılmaktadır. Gübreleme işleminde çinko hidroksi sülfatın kullanılması, bitkilerde verimi arttırmakta, aynı boyutta meyvelerin elde edilmesini ve daha canlı görümlerini sağlar. İlaç sanayinde, pigment üretiminde, tarım ve kimya sektöründe, boya, deri, maya sektöründe, maden cevheri çıkartılmasında, sentetik fiber endüstrisi, çinkolu gübre üretiminde, birim alanda elde edilen ürün miktarını arttırmaktadır ve toprak pH'ını düzenlemektedir. (Xue et al., 2010; He et al. 2013; Germann et al., 2016).

Eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle ZnO, eczacılık ve tıp, katalizör, kauçuk ve plastik endüstrisinden optoelektronik ve piezoelektrik cihazlara, kimyasal ve biyolojik algılamaya kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir (Aldeen, Mohamed and Maaza, 2022; Czyżowska and Barbasz, 2022; Gur et al., 2022). Gözenekli ZnO mikro ve nano yapıların üretilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunun için genellikle metal hidroksi tuzları sentezlenerek bunların termal bozunması ile yüksek bağlanma enerjisi ve geniş bant genişliği ile birçok alanda potansiyel kullanıma sahip gözenekli ZnO nano tabakaları elde edilmektedir. ZnO'nun hazırlanması için çinko hidroksit nitrat ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) (Huang et al., 2011), çinko hidroksit klorür ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$) (Zhang and Yanagisawa, 2007), çinko hidroksit sülfat ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$) (Darezereshki et al., 2011) veya çinko hidroksit asetat ($Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (Cui et al., 2008) gibi tabakalı hidroksit tuzları öncü maddeler olarak kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada, kimyasal çöktürme metodu ile boraks, NaOH ve HMT gibi bazik ortamlarda katmanlı hidroksit tuzlarından birisi olan $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ sentezlendi. Her üç ortamda da sentezlenen örneklerin XRD, SEM, termal bozunmaları ve boraks ortamında sentezlenen örneklerin morfolojik yapısına sürfaktanların etkisi incelendi.

MATERYAL VE METOD

Zn₄SO₄(OH)₆.nH₂O'nun Sentezlenmesi

NaOH ve boraks ortamlarında çinko hidroksit sülfat (Zn₄(OH)₆SO₄.nH₂O)'ın sentezi oda sıcaklığında (25°C) yapıldı. Fakat HMT ortamında 25°C'de çökme gözlenmediğinden bu konuda yapılan literatür (Peng et al., 2013) temel alınarak sentezlenme işlemi 80°C'de yapıldı. Yapılan deneylerde, üç ayrı behere 50 mL 0.1M ZnSO₄.7H₂O konuldu. Birinci behere 50 mL 0.1M boraks, ikinci behere 50 mL 0.1M NaOH ve üçüncü behere 50 mL 0.1M HMT çözeltileri damla damla ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat 600 rpm hızında karıştırıldı. Daha sonra süzgeç kâğıdından süzülerek süzgeç kâğıdı üzerinde kalan çökelti saf suyla ve etanol ile birkaç kez yıkandı. 48 saat ortam sıcaklığında kurutulan örneklerin karakterizasyonları yapıldı.

Sentezlenen Örneklerin Karakterizasyonu

Boraks, NaOH ve HMT ortamlarında sentezlenen örneklerin kristal yapısı, 2°/dak tarama hızında 10° ≤ 2θ ≤ 90° aralığında X-ışını kırınım cihazı (XRD) (PANalitik Empyrean) ile belirlendi. Yüzey morfolojileri ve elementel analizleri, bir enerji dağıtıcı X-ışını detektörü (EDS) ile kombine edilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss Sigma 300) ile analiz edildi. Termogravimetrik analiz (TGA) (Netzsch STA 409 PC Luxx) cihazı ile sentezlenen örneklerin termal davranışları, 60 ml/dak akış hızında azot atmosferinde 25-1000°C aralığında ve 20°C/dak ısıtma hızında incelendi.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

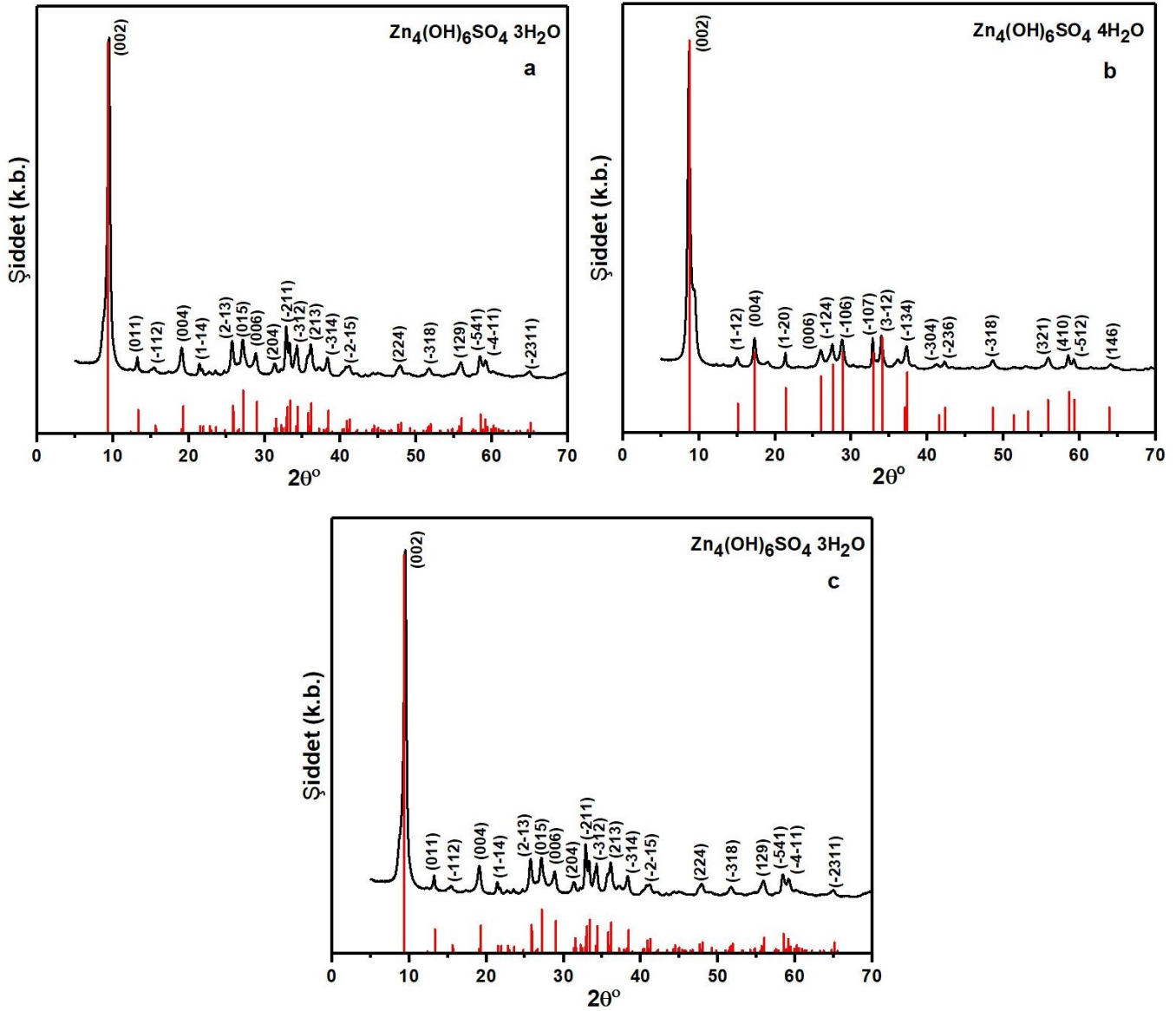
Bazik çöktürücü maddelerin kimyasal yapıya etkisini incelemek amacıyla boraks, NaOH ve HMT ortamlarında sentezlenen Zn₄(OH)₆SO₄.nH₂O'nun XRD spektrumları Şekil 1'de verilmiştir.

25°C'de boraks ve 80°C'de HMT ortamında sentezlenen örneklerin XRD spektrumlarının Zn₄(OH)₆SO₄.3H₂O (JCPDS 01-078-0247) ile bire bir uyduğu Şekil 1a ve c'de görülmektedir. 25°C'de NaOH ortamında sentezlenen örneğin ise Zn₄(OH)₆SO₄.4H₂O (JCPDS 00-044-0673) olduğu Şekil 1b'de görülmektedir. Yapılan deneyler sonucunda, boraks ortamında çinko borat oluşması beklenirken çinko boratın meydana gelmediği görülmektedir.

Boraksın sulu çözeltisi doğada alkalidir ve suda çözüldüğünde kısmen aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi B₂O₇⁻² iyonlarına ayrışarak ortamı hidrolize etmektedir.

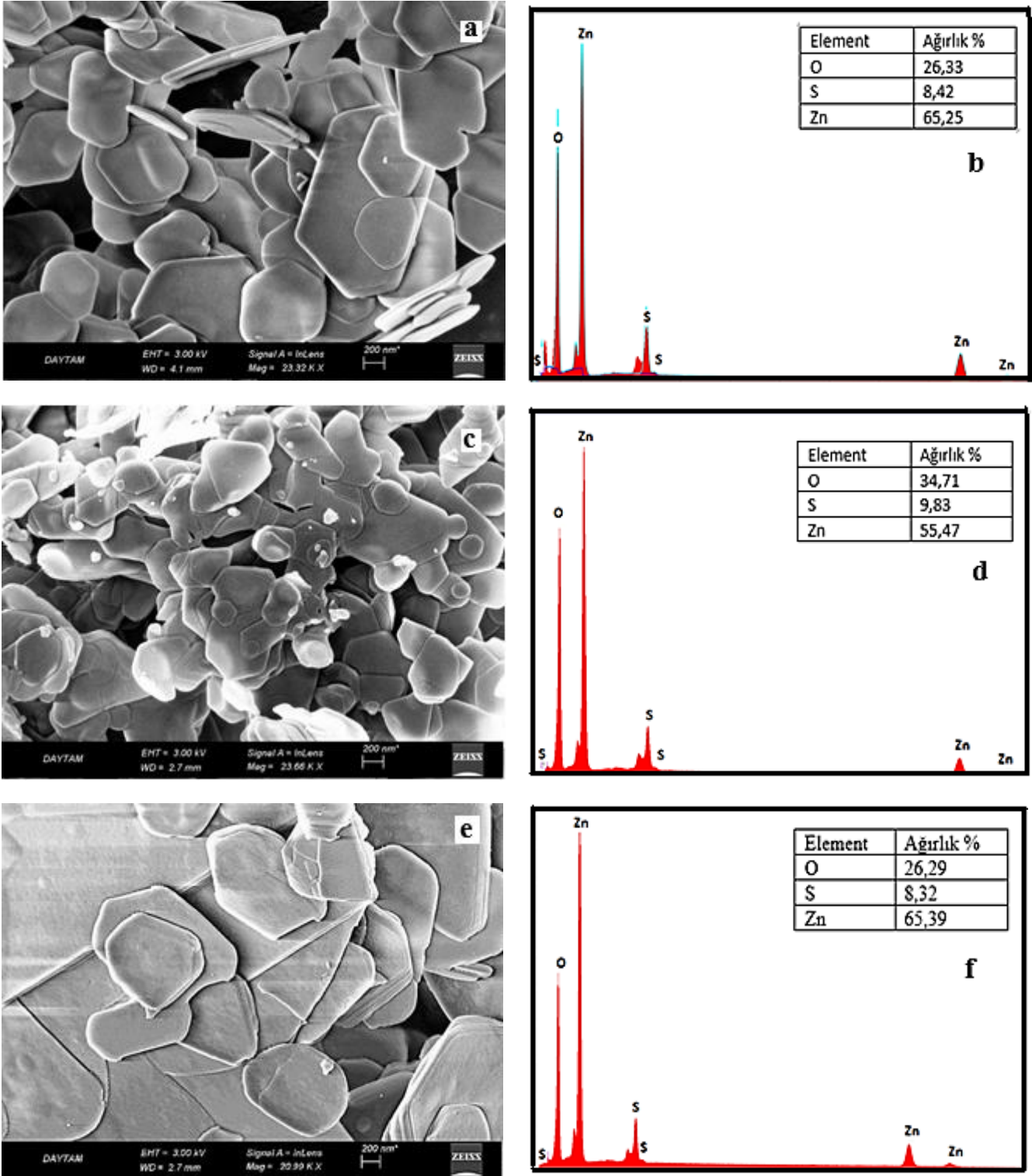


Bu nedenle, HMT ve NaOH'e benzer olarak boraksında ortamı hidrolize ettiği ve sonuçta Zn₄(OH)₆SO₄.3H₂O'nun meydana geldiği ilk defa bizim tarafımızdan tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada ZnSO₄ ve NaOH ile kimyasal çöktürme yönteminde Zn₄(OH)₆SO₄.4H₂O sentezlendiği belirtilmektedir (Moezzi, Cortie and McDonagh, 2013). Bir diğer çalışmada ise ZnSO₄ ve HMT ile yine kimyasal çöktürme ortamında Zn₄(OH)₆SO₄.4H₂O ve/veya Zn₄(OH)₆SO₄.5H₂O sentezlendiği literatürde yer almaktadır (Gao et al., 2006; Machovsky et al., 2013).



Şekil 1. a) Boraks, b) NaOH, c) HMT Ortamlarında Sentezlenen Örneklerin XRD Sonuçları

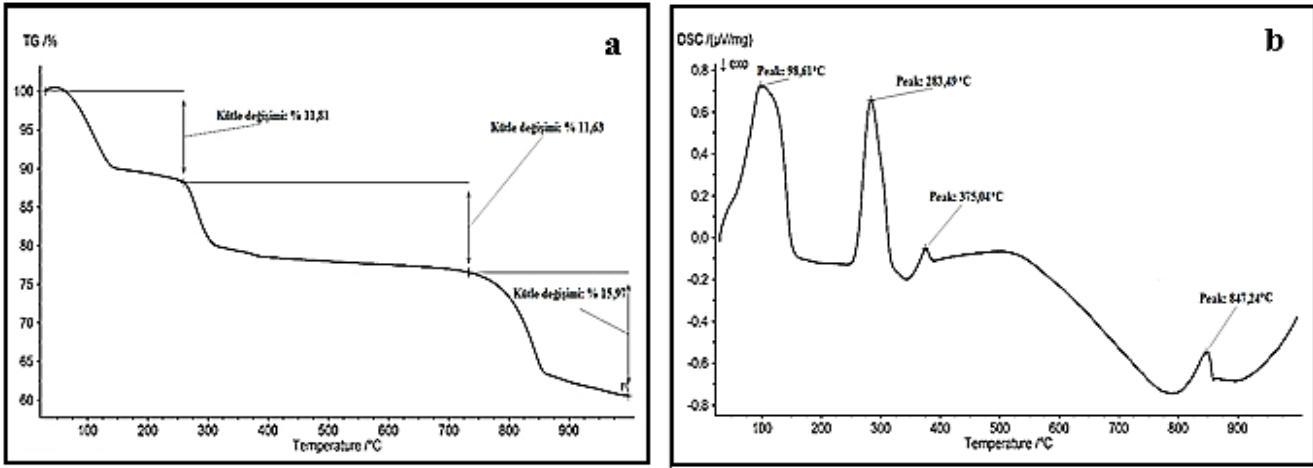
Boraks, NaOH ve HMT ortamlarında sentezlenen örneklerin SEM ve EDS sonuçları Şekil 2’de verilmiştir. SEM görüntülerinde her üç ortamda (boraks, NaOH ve HMT) sentezlenen örneklerin morfolojik olarak hegzagonal yapıda ve levha formunda olduğu görülmektedir (Şekil 2a, c ve e). Boraks ve HMT ortamında sentezlenen örneklerin EDS sonuçlarında (Şekil 2b ve f) O, S ve Zn ağırlık yüzdelерinin birbirine yakın olması her iki ortamda da sentezlenen örneklerin Zn₄(OH)₆SO₄·3H₂O olduğunu teyit etmektedir. Bu sonuçlar, XRD’den elde edilen sonuçlarla uyusmaktadır. NaOH ortamında sentezlenen örneğin EDS sonuçlarında (Şekil 2d) O, S ve Zn ağırlık yüzdelерinin boraks ve HMT ortamlarındaki değerlerden farklı olduğu ve Zn₄(OH)₆SO₄·4H₂O’nun meydana geldiği tespit edilmiştir. Literatürde HMT ve NaOH ortamlarında birçok çalışma (Gao et al. 2006; Moezzi, Cortie and McDonagh, 2013; Machovsky et al. 2013) mevcuttur. Yapılan çalışmada bu ortamlarda sentezlenen örnekler, boraks ortamında sentezlenen örneklerle karşılaştırma amacı ile incelenmiştir.



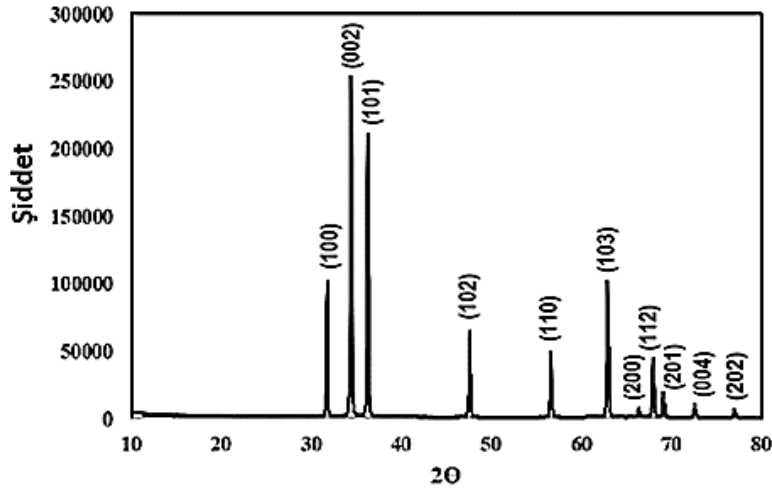
Şekil 2. a,b) Boraks, c,d) NaOH, e,f) HMT Ortamlarında Sentezlenen Örneklerin SEM ve EDS Sonuçları

Sentezlenen Örneklerin TG ve DSC Analiz Sonuçları

Boraks, NaOH ve HMT ortamlarında sentezlenen örneklerin termal bozunmasında oluşan TG ve DSC eğrileri 20°C/dk ısıtma hızı ve 25-1000°C sıcaklık aralığında yapılmış ve sonuçlar Şekil 3-5’de verilmiştir.



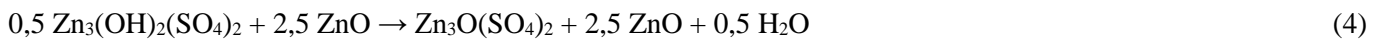
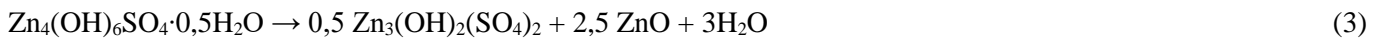
Şekil 3. Boraks Ortamında Sentezlenen $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun a)TG ve b) DSC Analiz Sonuçları

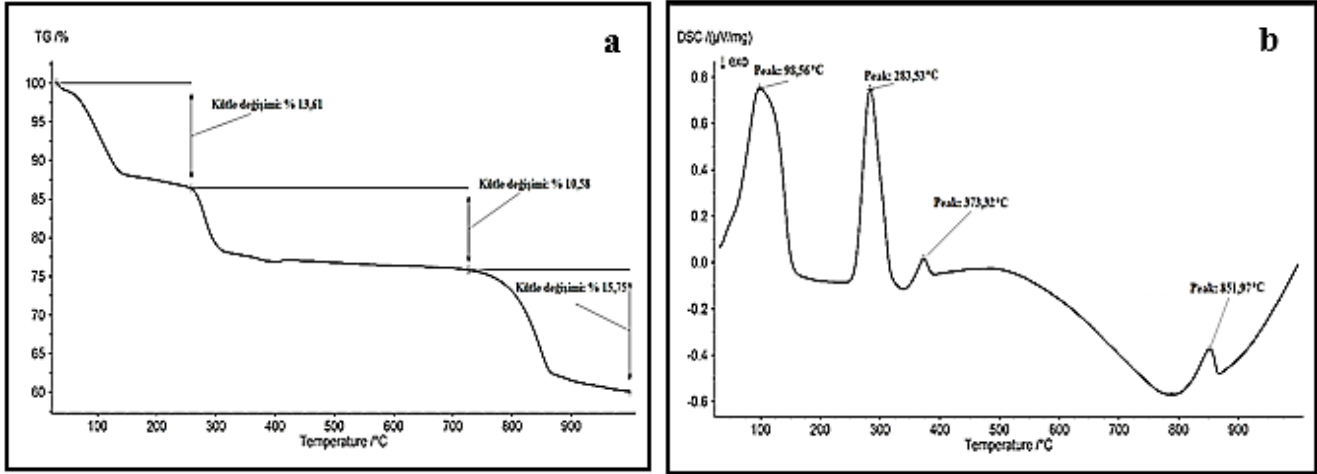


Şekil 4. 1000°C'de Termal Bozunma ile Elde Edilen Örneğin XRD Sonucu

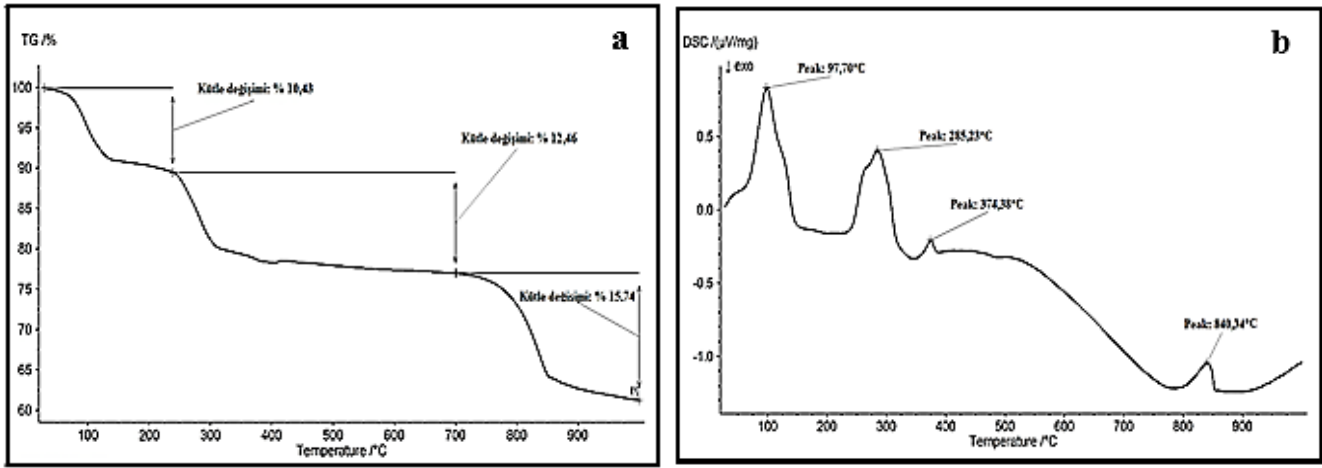
Boraks ortamında sentezlenen $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun TG analiz sonucunda üç basamaklı bir ağırlık kaybının meydana geldiği Şekil 3a'da görülmektedir. TG analiz sonuçlarında, birinci basamakta 25-260°C sıcaklık aralığındaki %11,81 ağırlık azalmasının 2,5 mol H_2O 'nun uzaklaşmasını (dehidratasyon), ikinci basamakta 260-725°C sıcaklık aralığındaki %11,63 ağırlık azalmasının $Zn_3(OH)_2(SO_4)_2$ 'nin çinko oksisülfat'a ($Zn_3O(SO_4)_2$) dönüşümünü (dehidroksilasyon) ve üçüncü basamakta 725-1000°C sıcaklık aralığında %15,97 ağırlık azalmasının çinko oksisülfat'ın ($Zn_3O(SO_4)_2$) tamamının ZnO'ya dönüşümünü (desülfatasyon) göstermektedir. Şekil 3b'de verilen DSC analiz sonuçlarında ise üç basamaklı ağırlık kaybının sırası ile 98,61°C, 283,49°C ve 847,24°C endotermik pik sıcaklıklarında meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4'de verilen 1000°C'de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonuçlarının ZnO (JCPDS 01-078-3322) pikleri ile birebir uyduğu görülmektedir. Ayrıca aşağıda verilen Eşitlik 5'de, 725-1000°C sıcaklık aralığında sülfat gruplarının tamamının ZnO'ya dönüştüğünü desteklemektedir.

Daha önce yapılan literatür çalışmasında, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibi verilmektedir (Stamirova, Petrova and Kirov, 2016).





Şekil 5. NaOH Ortamında Sentezlenen $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ 'nun a)TG ve b) DSC Analiz Sonuçları



Şekil 6. HMT Ortamında Sentezlenen $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun a)TG ve b) DSC Analiz Sonuçları

Boraks ortamında sentezlenen örnekte farklı olarak Şekil 5a'da görüldüğü gibi, NaOH ortamında sentezlenen örneğin TG analizi sonucunda, birinci basamakta %13,61 ağırlık azalması 3,5 mol H_2O 'nun uzaklaşmasının bir sonucudur. DSC analiz sonucunda endotermik pik sıcaklığı ise $95,56^{\circ}C$ 'dir (Şekil 5b). Diğer iki basamaktaki ağırlık azalması sonuçları boraks ortamında sentezlenen örnekleri ile yaklaşık benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlara göre örneğin XRD'den elde edilen sonuçlarla ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$) uyumlu olduğu söylenebilir.

TG ve DSC analiz sonuçlarında, HMT ortamında sentezlenen $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun boraks ortamında sentezlenen örneklere benzer sonuçlar verdiği Şekil 6a ve b'de görülmektedir. Etkili bir Lewis asit-baz eşleşmesinden dolayı Zn^{+2} ve sülfat türleri arasındaki iyi koordinasyon sonucunda çinko hidroksit sülfat oluşmaktadır. HMT'nin işlevi iki çeşittir. İlk olarak, HMT, amino gruplarının hidrolizi yoluyla OH oluşumunu teşvik etmektedir. İkincisi ve en önemlisi, HMT, etilendiamin gibi katmanlı çinko hidroksit sülfatta sütun görevi yapmaktadır (Staminirova, Petrova and Kirov, 2016; Peng et al., 2013).

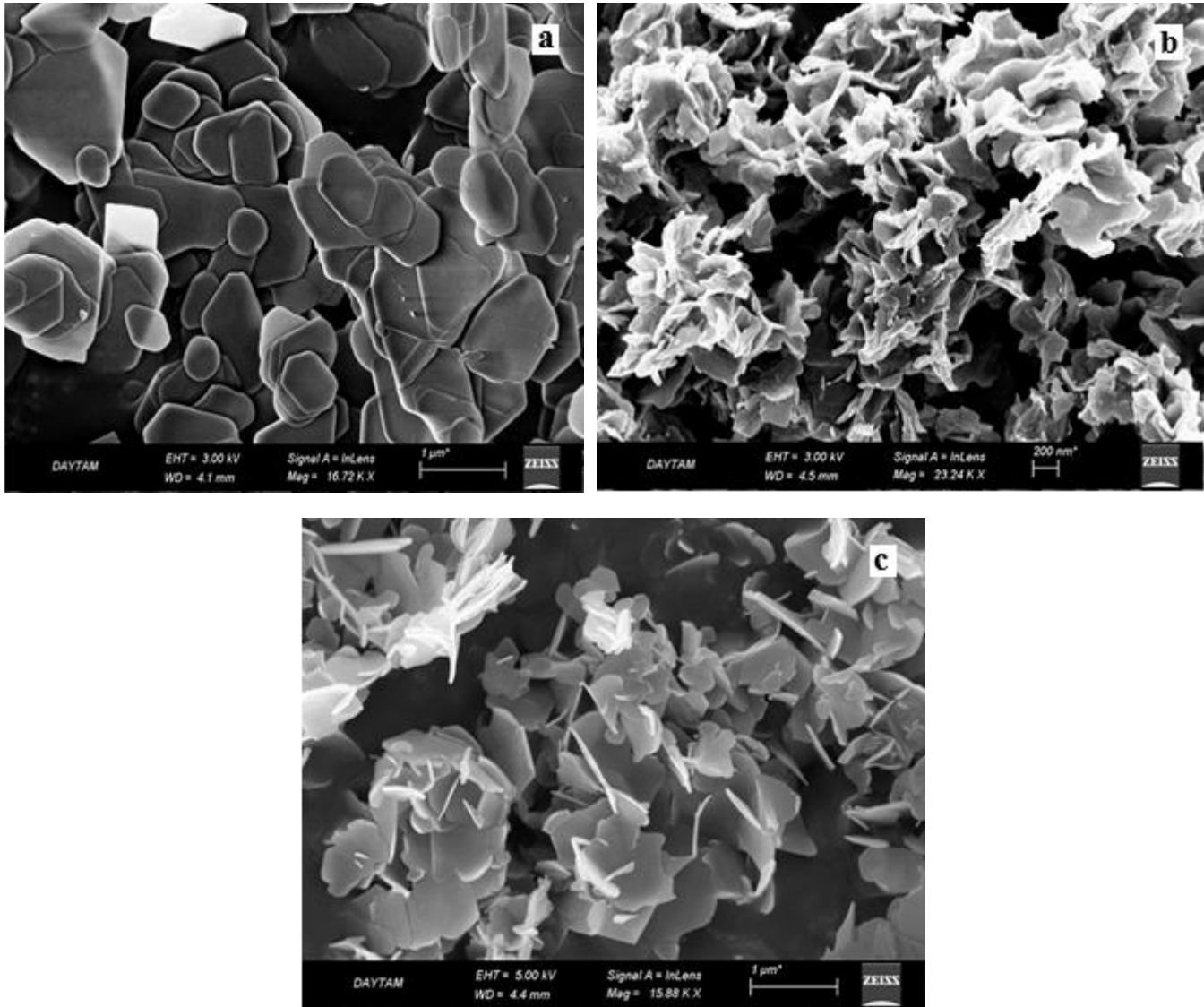
Çinko hidroksi sülfat mineralleri yapıya bağlı su miktarlarına göre, osakaite ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$), namuwite ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$) ve lahnsteinite ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$) olarak isimlendirilir. Bu üç mineralin yapıları, nötr yüklü bir yüzeye sahip özdeş bir hidroksit tabakası ile karakterize edilir. Farkları ise ara tabaka boşluğundaki su içeriğidir. Yapılardaki su molekülleri iki tip konumda bulunur: (1) ara katman boşluğunda ve (2) hidroksit katmanındaki Zn tetrahedranın üstünde. Dehidrasyon analizinin sonuçları, su moleküllerinin kristal yapısal rolü açısından minerallerin kimyasal formülünün belirlenmesinde önemlidir (Delcheva, 2021; Staminirova, Petrova and Kirov, 2016). Yapılan bu çalışmada, boraks ve HMT ortamlarında sentezlenen örneklerin lahnsteinite ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$) ve NaOH ortamında sentezlenen örneğin namuwite ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$) olduğu belirlenmiştir. Bunların kullanım alanlarında

hangi kimyasal formülde olduğu ve termal bozunmalarında dehidrasyonla ortamdan H₂O moleküllerinin uzaklaşması esnasında daha gözenekli ZnO yapılarının elde edilmesinde büyük önem arz etmektedir.

Süfaktanların Etkisi

Reaksiyon esnasında kontrollü boyut ve şekle sahip örneklerin sentezlenmesinde süfaktanlar büyük önem taşımaktadır. Süfaktanlar, sentezlenen örneklerin yüzeyi ile etkileşime girmekte ve süfaktanların baş ve kuyruk gruplarının özelliklerine ve molar eşdeğer oranlarına bağlı olarak, örneklerin büyümesini etkileyebilirler (LaGrow et al., 2013).

Süfaktansız ZnSO₄ ve boraks ortamında sentezlenen örneklerle karşılaştırmak ve morfolojilerindeki değişimleri gözlemek amacıyla aynı şartlarda ortama kritik misel konsantrasyonlarında zwitteronik SB12, anyonik SDS ve katyonik CTAB süfaktanları ilave edilmiştir. Süfaktan eklenerek sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7a'da SB12 süfaktanı ilave edilerek sentezlenen örneklerin SEM görüntülerinde SB12 süfaktanının yapıyı değiştirmediği ve süfaktansız ortamda sentezlenen örneklere benzer olarak hegzagonal levha şeklinde yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Fakat SDS (Şekil 7b) ve CTAB (Şekil 7c) gibi anyonik ve katyonik süfaktanların örneklerin morfolojik yapısını değiştirdiği ve yapraksı levha şeklinde yapıların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7. a) SB12, b) SDS ve c) CTAB Süfaktanları ile Sentezlenen Örneklerin SEM Görüntüleri

SONUÇLAR

Birlikte çöktürme yöntemiyle boraks, HMT ve NaOH gibi bazik ortamlarda çinko hidroksit sülfat sentezlendi. Boraks ve HMT ortamlarında sentezlenen örneklerin $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ ve NaOH ortamında sentezlenen örneğin $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ kimyasal yapısına sahip oldukları tespit edilmiştir. Literatürde $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ 'nun HMT ve NaOH ortamlarında sentezlendiği görülmesine rağmen, bu çalışmada ilk defa boraks ortamında sentezlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda boraks ortamında çinko boratın oluşmadığı, bu ortamda boraksında HMT ve NaOH'e benzer olarak hidrolizi sonucunda $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun oluştuğu görülmektedir. Sentezlenen örneklerin her üçünde de üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu TG ve DSC analizleri sonucunda tespit edilmiştir. $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun birinci basamakta 2.5 mol H_2O 'yu kaybederek $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 0.5H_2O$ 'ya dönüştüğü, ikinci basamakta $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0.5H_2O$ 'nun bozunması sonucunda $Zn_3O(SO_4)_3$ 'ün oluştuğu ve üçüncü basamakta $Zn_3O(SO_4)_3$ 'ün bozunması ile ZnO 'e dönüştüğü tespit edilmiştir. Boraks ortamında $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun sentezlenmesi esnasında ortama ilave edilen sürfaktanlardan SB12'nin morfolojiyi değiştirmediği aksine SDS ve CTAB sürfaktanlarının eklendiği ortamlarda sentezlenen örneklerin yapraksı levha şeklinde olduğu görülmektedir. $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$ 'nun sentezinde bazik ortam olarak kullanılan NaOH ve HMT'ye alternatif olarak boraks ortamında da ilk defa bu çalışmada sentezlenmesi literatüre katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Aldeen, T. S., Mohamed, H. E. A., & Maaza, M., (2022). ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110313. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110313>
- Anandan, S., Wu J. J., & Ashokkumar M. (2015) Sonochemical Synthesis of Layered Copper Hydroxy Nitrate Nanosheets, *Chem Phys Chem.*, 16(16), 3389–3391. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500629>
- Arizaga, G. G. C., Satyanarayana, K. G. & Wypych, F. (2007). Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics*, 178(15-18), 1143–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>
- Czyżowska, A., & Barbasz, A., (2022). A review: zinc oxide nanoparticles–friends or enemies?. *International Journal of Environmental Health Research*, 32(4), 885-901. <https://doi.org/10.1080/09603123.2020.1805415>
- Cui, Q. Y., Yu, K., Zhang, N. & Zhu, Z. Q. (2008). Porous ZnO nanobelts evolved from layered basic zinc acetate nanobelts. *Appl. Surf. Sci.*, 254(11), 3517–3521. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.044>
- Darezereshki E., Alizadeh M., Bakhtiari F., Schaffie M. & Ranjbar M. (2011). A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration $ZnSO_4$ solutions, *Applied Clay Science*, 54(1), 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.023>
- Delcheva, Z. G., (2021). Crystal chemistry and thermal decomposition of copper and zinc hydroxy-sulfate minerals. PhD thesis, *Bulgarian Academy of Sciences Institute of Mineralogy and Crystallography Acad.*, Bulgarian 132p.
- Everaert, M., Degryse, F., McLaughlin, M. J., Smolders, S., Andelkovic, I., Baird, R., & Smolders, E., (2022). Enhancing the phosphorus content of layered double hydroxide fertilizers by intercalating polymeric phosphate instead of orthophosphate: A feasibility study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628, 519-529. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.149>
- Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D., Peng, F. & Zhang, C.Y. (2006). Oversized hexagonal nanosheets of layered zinc hydroxysulfates via the hexamethylenetetramine-mediated solution route. *Mater. Res. Bull.* 41(3), 608–611. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.09.001>
- Gautam, R. K., Singh, A. K., & Tiwari, I., (2022). Nanoscale layered double hydroxide modified hybrid nanomaterials for wastewater treatment: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118505. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118505>
- Germann, L. S., Dinnebier, R. E., Liu X., Dong Y. & Li W. (2016). On the Crystal Structure of a Previously Unknown Anhydrous Zinc Hydroxide Sulfate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 642(3), 255–259. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500774>
- Guan, X., Yuan, X., Zhao, Y., Wang, H., Wang, H., Bai, J., & Li, Y., (2022). Application of functionalized layered double hydroxides for heavy metal removal: A review. *Science of The Total Environment*, 838, 155693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155693>

- Gur, T., Meydan, I., Seckin, H., Bekmezci, M., & Sen, F., (2022). Green synthesis, characterization and bioactivity of biogenic zinc oxide nanoparticles. *Environmental Research*, 204, 111897. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111897>
- He, P., Gao, X. D., Wu, L. B., Jiang, Z. W., Wang, C. L., Li, X. M., (2013). Porous ZnO sheets transformed from zinc sulfate hydroxide hydrate and their photoluminescence performance. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 29(4), 874-880. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201302045>
- Huang, J. R., Wu, Y. J., Gu, C. P., Zhai, M. H., Sun, Y. F. & Liu, J. H. (2011). Fabrication and gas-sensing properties of hierarchically porous ZnO architectures. *Sens. Actuators B: Chem.*, 155(1), 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.11.036>
- Hussein, M. Z, Abdul Rahman, N. S. S., Sarijo, S. H., Zainal, Z., (2012). Herbicide-intercalated zinc layered hydroxide nanohybrid for a dual-guest controlled release formulation. *Int J Mol Sci.*, 13(6), 7328–7342. <https://doi.org/10.3390/ijms13067328>
- Hwang, S. H., Han, Y. S. & Choy, J. H. (2001). Intercalation of Functional Organic Molecules with Pharmaceutical, Cosmeceutical and Nutraceutical Functions into Layered Double Hydroxides and Zinc Basic Salts. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22(9), 1019–1022. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2001.22.9.1019>
- Kuthati, Y., Kankala, R. K., Lee, C. H., (2015). Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: current status and recent prospects. *Appl. Clay Sc.* 112, 100–116. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.018>
- LaGrow A. P., Ingham B., Toney M. F. & Tilley R. D. (2013). Effect of surfactant concentration and aggregation on the growth kinetics of nickel nanoparticles. *J Phys Chem C.*, 117(32), 16709–16718. <https://doi.org/10.1021/jp405314g>
- Machovsky, M., Kuritka, I., Sedlák, J. & Pastorek, M. (2013). Hexagonal ZnO porous plates prepared from microwave synthesized layered zinc hydroxide sulphate via thermal decomposition. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 4002-4007. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.018>
- Mamat, M., Tagg, T., Khairul, W. M., Abdullah, M. A. A., Mohd Tahir, N., Jubri, Z., & As'ari, R. A., (2014). Behavior of layered double hydroxides having different divalent transition metal groups. *In Applied Mechanics and Materials*, 563, 94-101. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.563.94>
- Mazhar, H., Shehzad, F., Hong, S. G., & Al-harhi, M. A., (2022). Degradation kinetics and thermomechanical properties of in-situ polymerized layered double hydroxides-ethylene-propylene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(16), 52002. <https://doi.org/10.1002/app.52002>
- Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 153, 172-186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
- Moezzi, A., Cortie, M. B. & McDonagh, A. M. (2013). Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide. *Dalton Transactions*, 42(40), 14432-14437. <https://doi.org/10.1039/C3DT51638E>
- Moezzi, A., McDonagh, A. M. & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical engineering journal*, 185, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- Othman, M. R., Helwani, Z. & Fernando, W. J. N. (2009). Synthetic hydroxaltes from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Appl. Organomet. Chem.*, 23(9), 335–346. <https://doi.org/10.1002/aoc.1517>
- Parida, K., Mohapatra, L., (2012). Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chem. Eng. J.*, 179, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.070>
- Pavel, O. D., Urdá, A., & Marcu, I. C., (2020). Layered Double Hydroxide. *In New Frontiers in Nanochemistry*, Apple Academic Press pp. 265-274.
- Peng, H., Dong, G. X., Bin, W. L., Wu, J. Z., Lu, W. C. & Min, L.X. (2013). Porous ZnO Sheets Transformed from Zinc Sulfate Hydroxide Hydrate and Their Photoluminescence Performance. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 29 (4), 874-880. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201302045>
- Rujiwatra, A., Mander, G. J., Kepert, C. J. & Rosseinsky, M. J. (2005). Synthesis and Characterization of Subcell–Supercell Related Ethylenediamine-Pillared Zinc Hydroxysulfates. *Crystal growth & design*, 5(1), 183-189. <https://doi.org/10.1021/cg034242x>

- Sohrabi, H., Dezhakam, E., Khataee, A., Nozohouri, E., Majidi, M. R., Mohseni, N., & Yoon, Y., (2022). Recent trends in layered double hydroxides based electrochemical and optical (bio) sensors for screening of emerging pharmaceutical compounds. *Environmental Research*, 211, 113068. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113068>
- Staminirova, T., Petrova, N. & Kirov, G. (2016). Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals. *J Therm Anal Calorim.*, 125(1), 85–96. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5325-x>
- Xue, L., Mei, X., Zhang, W., Yuan, L., Hu, X., Huang, Y. & Yanagisawa, K. (2010). Synthesis and assembly of zinc hydroxide sulfate large flakes: Application in gas sensor based on a novel surface mount technology. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 147(2), 495-501. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.016>
- Zhang, W. X. & Yanagisawa, K. (2007). Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO. *Chem. Mater.*, 19(9), 2329–2334. <https://doi.org/10.1021/cm0626841>