

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TiO₂/ERGO NANOKOMPOZİTLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE
Mg²⁺ İLE MODİFİKASYONU, FOTOELEKTROKİMYASAL H₂ ÜRETİMİ
VE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

EKİN AKYÜREK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ÜMİT DEMİR

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TiO₂/ERGO NANOKOMPOZİTLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE
Mg²⁺ İLE MODİFİKASYONU, FOTOELEKTROKİMYASAL H₂ ÜRETİMİ
VE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

EKİN AKYÜREK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ÜMİT DEMİR

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TiO₂/ERGO NANOCOMPOSITES
AND MODIFICATION WITH Mg²⁺, PHOTOELECTROCHEMICAL H₂
PRODUCTION AND USE IN METHYLENE BLUE DEGRADATION**

EKİN AKYÜREK

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: PROF.DR.ÜMİT DEMİR

JULY 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 24/06/2024 tarih ve 2024/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ekin AKYÜREK'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ümit DEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretim verimini artırmak ve atık sulardan organik kirleticilerin gideriminde kullanmak amacıyla TiO_2 /Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) nanokompozit elektrotları, basit ve çevre dostu bir elektrokimyasal yöntemle tek kapta, tek aşamada ve eşzamanlı olarak, doğrudan FTO üzerinde büyütülerek sentezlenmiş ve yüksek sıcaklık, toksik indirgeyici ajan veya yüksek basınçlı hidrojen kullanmadan toprak alkali (Mg^{2+}) metal katyonlarını içeren elektrolit ortamında elektrokimyasal modifikasyon (EKM) ile Ti^{3+} kusurları ve O boşlukları içeren nanokompozit yapılar haline getirilmiştir. EKM öncesi ve sonrasında nanokompozit elektrotların yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını Kırınımı (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Optik, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonlar ultraviyole-görünür difüze reflektans spektroskopisi (UV-VIS-DRS), fotoluminesans (PL), fotoakım, empedans spektroskopisi (EIS) ve açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları yüzeyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakalarının oluştuğunu ve Mg^{2+} katkısının TiO_2 /ERGO nanokompozitinde Ti^{3+} kusurlarının oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Katkılanmış fotoelektrot, Ti^{3+} kusurları nedeniyle bant aralığı enerjisinde kırmızıya kayma ve gelişmiş absorptans göstermiştir. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ /ERGO fotoelektrotu, fotoakım yoğunluklarında on kat artış göstererek $1,20 \text{ mA cm}^{-2}$ değerine ulaşmıştır. Hidrojen üretim miktarı, harici potansiyel uygulanmadan $116 \mu\text{mol cm}^{-2}$ ve $1,0 \text{ V}$ uygulanan bir potansiyelde $125 \mu\text{mol cm}^{-2}$ değerine ulaşmıştır. Hidrojen üretim hızları sırasıyla $22,57 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ve $25,53 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bulunmuştur. Ayrıca, fotoelektrotların metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulması üzerindeki etkileri incelenmiş ve 5 saatte %98,99 oranında yüksek giderim yüzdesine ulaşılmıştır. Üretilen $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ /ERGO fotoelektrotu, suyun parçalanmasıyla H_2 üretimi ve organik kirleticilerin bozundurulması uygulamalarında yalnızca güneş ışığı kullanılarak, herhangi bir harici potansiyele ihtiyaç duymadan üstün performans sergileyen fotokatalizörler olarak öne çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotoelektrokimyasal H_2 üretimi, Elektrokimyasal modifikasyon, TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakaları, Boya giderimi.

ABSTRACT

TiO₂/Electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) nanocomposite electrodes were synthesized in a single step by a simple and environmentally friendly electrochemical method to increase the photoelectrochemical hydrogen gas production efficiency and for the removal of organic pollutants from wastewater, nanocomposite structures containing Ti³⁺ defects and O vacancies by electrochemical modification (ECM) in an electrolyte medium containing alkaline earth (Mg²⁺) metal cations without using toxic reducing agents or high pressure hydrogen. The structural and morphological properties of the nanocomposite electrodes before and after ECM were characterized by X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Optical, electrochemical and photoelectrochemical characterizations were performed by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-VIS-DRS), photoluminescence (PL), photocurrent, impedance spectroscopy (EIS) and open circuit potential (OCP) measurements. The characterization results showed that Mg(OH)₂ nanoplates were formed on the surface and Mg²⁺ doping caused the formation of Ti³⁺ defects in TiO₂/ERGO nanocomposite. The doped photoelectrode showed red shift in band gap energy and enhanced absorbance due to Ti³⁺ defects. The Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO photoelectrode showed a tenfold increase in the photocurrent densities to 1.20 mA cm⁻². The amount of hydrogen production reached 116 μmol cm⁻² without applying external potential and 125 μmol cm⁻² at an applied potential of 1.0 V. The hydrogen production rates were 22.57 μmol cm⁻² h⁻¹ and 25.53 μmol cm⁻² h⁻¹, respectively. Furthermore, the effects of the photoelectrodes on the photoelectrochemical degradation of methylene blue were investigated and a high removal percentage of 98.99% was achieved in 5 hours. The fabricated Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO photoelectrode was found to be superior photocatalysts for H₂ production by water splitting and degradation of organic pollutants using only sunlight without the need for any external potential.

Keywords: Photoelectrochemical H₂ production, Electrochemical modification, TiO₂, Mg(OH)₂ nanoplates, Dye degradation.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden, yol gösteren ve araştırma tutkusunu aşılayan kıymetli hocam, bilimsel perspektifimi geliştirmemde ve araştırma disipliniyi oluşturmamda büyük katkıları olan çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ ve Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na, teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimime başlamamı teşvik eden, bilimsel merakımı ve araştırma heyecanımı destekleyen, bana olan inancı ve güveni için Sayın Prof. Dr. Ramazan ALTUNDAŞ'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana destek olan, çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum, bilgi ve deneyimleri, araştırmalarımı daha verimli ve anlamlı kılmamda büyük rol oynayan, laboratuvarında birlikte geçirdiğimiz uzun saatler, sadece bilimsel anlamda değil, kişisel olarak da büyümeme katkıda bulunan, destekleri, arkadaşlığı ve samimiyeti sayesinde bu zorlu süreci daha kolay ve keyifli hale getiren değerli çalışma arkadaşlarım Saadet DİNÇ, Arş. Gör. Ebru TURGUT HİM ve Dr. Arş. Gör. Gizem GÜMÜŞGÖZ ÇELİK'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar arkadaşım ve aynı zamanda en yakın dostum olan Arş. Gör. Zeynep Selin BAŞARAN YILMAZ'a en derin teşekkürlerimi ve minnettarlığımı ifade etmek istiyorum. Seninle bu zorlu ve yoğun süreçte yan yana çalışmak, bana sadece profesyonel anlamda değil, aynı zamanda kişisel olarak da büyük bir güç ve motivasyon kaynağı oldu. Her zorlu anımda gösterdiğin anlayış, destek ve arkadaşlığın benim için tarif edilemez bir değer taşıyor. Seninle paylaştığımız anılar, karşılıklı destek ve samimiyet, bu yüksek lisans yolculuğunu çok daha anlamlı kıldı. Her zaman yanımda olup bana inandığın, cesaretlendirdiğin ve yolumu aydınlattığın için sana minnettarım. Seninle çalışmak ve dostluğunu hissetmek, bu tezin ötesinde hayatımın en değerli kazançlarından biri oldu.

Son olarak, hayatım boyunca bana destek olan ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür etmek istiyorum: sevgili babam Ergün AKYÜREK, annem Nermin AKYÜREK, abim Yiğit Ozan AKYÜREK ve yengem Ayşe ÖZTÜRK AKYÜREK. Sizlerin sevgi ve destekleri sayesinde bu noktaya gelebildim. Her birinize minnettarlığımı sunarım.

Varlığı, yalnızca güç ve motivasyon değil, aynı zamanda huzur ve mutluluk getiren, bu zorlu yolculuğu daha anlamlı ve katlanılabilir kılan, her hayalimi paylaştığı ve her engeli aşmamda yardımcı olan Mehmet ASAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı bursiyeri de olduğum 122Z028 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETİ	6
2.1. Fotoelektrokataliz	6
2.2. TiO ₂	7
2.3. TiO ₂ Nanokompozitlerin Geliştirilmesi	10
2.4. Grafen	13
2.5. TiO ₂ Temelli Nanokompozitlerin H ₂ Üretiminde Kullanılması	20
2.6. TiO ₂ Temelli Nanokompozitlerin Organik Kirleticilerin Gideriminde Kullanılması	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyaller	30
3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler	30
3.1.2. Elektrotlar	31
3.1.3. Çözücü ve Destekleyici Elektrolit	36
3.1.4. Kimyasallar ve Cihazlar	37
3.2. Yöntemler	38
3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler	38
3.2.2. Karakterizasyon Yöntemleri	42
3.3. Deneysel Çalışmalar	44
3.3.1. TiO ₂ /ERGO Nanokompozit Elektrotların Üretimi ve Elektrokimyasal Modifikasyonu	44
3.3.2. Fotoelektrokimyasal Hücrede H ₂ üretimi ve Metilen Mavisi Giderimi	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
4.1. TiO ₂ /ERGO Nanokompozitinin Elektrokimyasal Sentezi	46
4.2. TiO ₂ /ERGO Nanokompozitinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu	50
4.3. Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO Nanokompozitinin Elektrokimyasal Modifikasyonu	54
4.4. Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO Nanokompozitinin Yapısal ve Morfolojik, Karakterizasyonu	59
4.5. Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO Nanokompozitinin Fotoelektrokimyasal ve Optik Karakterizasyonu	67
4.6. Fotoelektrokimyasal Hücrede Suyun Parçalanması ve H ₂ Üretimi	70
4.7. Fotoelektrokimyasal Hücrede Metilen Mavisi Giderimi	78
5. SONUÇLAR	86

KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	97
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	98



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Celcius
A	: Amper
E	: Potansiyel
e ⁻	: Elektron
h ⁺	: Boşluk
I	: Akım
t	: Zaman
V	: Volt
v	: Tarama hızı
W	: Watt
λ	: Dalga boyu
Ω	: Ohm
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
eV	: Elektron volt
g	: Gram
L	: Litre
m	: Metre
M	: Molar
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
nm	: Nanometre
PCE	: Fotodönüşüm verimi
sa	: Saat
sn	: Saniye
μA	: Mikroamper
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Yarıiletken üzerinde foton absorpsiyonu ile e^-/h^+ oluşması.	7
Şekil 2.2 : TiO_2 'nin rutil, brusit ve anataz faz kristal yapıları.	8
Şekil 2.3 : Grafen, GO ve rGO'nun yapısı.	14
Şekil 2.4 : GO'nun doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi için alınan dönüşümlü voltamogramı (a) ve GO-adsorplanmış Au elektrodunun dönüşümlü voltamogramı (b).	15
Şekil 2.5 : GO ile modifiye edilmiş bir GCE'nin 50 mV/s tarama hızında azot gazı ile doyurulmuş PBS (pH 5.0) içindeki döngüsel voltammogramları.	17
Şekil 2.6 : ERGO/GCE'nin (farklı süreler için -1,3 V'ta elektrokimyasal olarak indirgenmiş) 100 mV s ⁻¹ tarama hızında 5 mM HCl içindeki DPV'leri (a) ve CV'leri (b).	18
Şekil 2.7 : IL-SPE'nin GNO yokluğunda (a), varlığında (b) ve GNO yokluğunda CR-GNO/IL-SPE'de (c) kaydedilen doğrusal tarama voltammogramları.	19
Şekil 2.8 : 5 saat sonra H ₂ O bölünmesinden H ₂ üretim miktarını (a) ve 3 saat UV ışınlamasından sonra metanolün dehidrojenasyonunu (b) gösteren histogramlar.	22
Şekil 2.9 : (a) Örneklerin H ₂ üretim oranı, (b) H ₂ üretim kararlılığı testi.	23
Şekil 2.10 : Dört katalizör arasında hidrojen evrim hızlarının (a) ve veriminin (b) karşılaştırılması.	24
Şekil 2.11 : (a) Görünür ışık aydınlatmasından sonra MB'nin fotokatalitik bozunması ve (b) boya bozunma sürecindeki yük transfer mekanizması ile şematik gösterimi.	27
Şekil 2.12 : Çözeltilerde değişen başlangıç konsantrasyonları (a) ve değişen pH seviyeleri (b) ile görünür ışık altında metilen mavisinin fotokatalitik bozunması.	29
Şekil 3.1 : Elektrokimyasal hücre sisteminin şeması.	30
Şekil 3.2 : FTO çalışma elektroları	32
Şekil 3.3 : Ag/AgCl referans elektrodu.	34
Şekil 3.4 : Platin tel ve platin plaka karşıt elektrotlar.	36
Şekil 3.5 : (a) Çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel ve (b) döngüsel voltamogram.	39
Şekil 3.6 : Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir voltamogramlar ve temel reaksiyonları.	40
Şekil 3.7 : Fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.	42
Şekil 3.8 : İki elektrotlu bir hücre sisteminde metilen mavisi bozunmasının şematik gösterimi.	45
Şekil 4.1 : Sırasıyla GO ve $TiOSO_4+GO$ (1:1) çözeltileri içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında FTO elektrot ile alınan döngüsel voltamogramlar.	47
Şekil 4.2 : 0,10 M KNO_3 içeren 0,16 M $TiOSO_4$ çözeltisi ve sulu GO dispersiyonu (1:1) içeren çözeltide 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan FTO elektrodun döngüsel voltamogramı.	47

Şekil 4.3	: 0,10 M KNO ₃ , 0,16 M TiOSO ₄ çözeltisi ve sulu GO dispersiyonu (1:1) içeren elektrokimyasal hücreden FTO elektrotu yüzeyinde biriktirilen TiO(OH) ₂ filmi ve tavlama sonrası görüntüsü.	49
Şekil 4.4	: TiO ₂ /ERGO nanokompozitinin XRD spektrumu.	50
Şekil 4.5	: TiO ₂ /ERGO filminin XPS spektrumu.	51
Şekil 4.6	: Ti 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (a) O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (b).	52
Şekil 4.7	: GO ve ERGO'ya ait C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	53
Şekil 4.8	: TiO ₂ /ERGO nanokompozitine ait FESEM görüntüleri.	54
Şekil 4.9	: MgCl ₂ çözeltisinde TiO ₂ /ERGO elektrotun LSV eğrisi.	55
Şekil 4.10	: TiO ₂ /ERGO ve Mg-TiO ₂ /ERGO elektrotlarının görüntüleri.	56
Şekil 4.11	: TiO ₂ /ERGO-FTO nanokompozit elektrotlarının 0,10 M MgCl ₂ içerisinde farklı potansiyellerde EKM koşulları altındaki fotoakım yanıtları.	57
Şekil 4.12	: TiO ₂ /ERGO-FTO nanokompozit elektrotlarının 0,10 M MgCl ₂ içerisinde farklı sürelerde EKM koşulları altındaki fotoakım yanıtları.	58
Şekil 4.13	: TiO ₂ /ERGO-FTO nanokompozit elektrotlarının farklı konsantrasyonlarda EKM koşulları altındaki fotoakım yanıtları.	59
Şekil 4.14	: EKM öncesi ve sonrası TiO ₂ /ERGO'nun XRD desenleri.	60
Şekil 4.15	: EKM'den önce ve sonra genel XPS spektrumu (a), Ti 2p'nin normalleştirilmiş XPS spektrumları (b) ve fit edilmiş Mg 1s spektrumları.	61
Şekil 4.16	: TiO ₂ /ERGO'nun EKM öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri.	63
Şekil 4.17	: Elektromodifikasyon potansiyeline bağlı XRD desenleri -1,30 V (a), -1,50 V (b) ve -1,70 V (c).	64
Şekil 4.18	: Elektromodifikasyon süresine bağlı olarak XRD desenleri 300 s (a), 900 s (b) ve 1200 s (c).	64
Şekil 4.19	: Elektromodifikasyon potansiyeline bağlı SEM görüntüleri -1.30 V (a), -1,50 V (b) ve -1.70 V (c).	65
Şekil 4.20	: Elektromodifikasyon süresine bağlı SEM görüntüleri 300 s (a), 900 s (b) ve 1200 s (c).	65
Şekil 4.21	: Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO'nun HR-TEM görüntüleri.	66
Şekil 4.22	: TiO ₂ /ERGO ve Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO fotoelektrotlarının karanlıkta ve güneş ışığı aydınlatması altında açık devre potansiyeli (OCP).	67
Şekil 4.23	: TiO ₂ /ERGO ve Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO fotoelektrotlarının karanlıkta ve güneş ışığında kaydedilen Nyquist diyagramları.	68
Şekil 4.24	: TiO ₂ /ERGO ve Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO fotoelektrotlarına ait (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve (b) Tauc grafiği.	69
Şekil 4.25	: TiO ₂ /ERGO ve Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO fotoelektrotlarının fotolüminesans spektrumları.	70
Şekil 4.26	: Mg(OH) ₂ /TiO ₂ /ERGO ve TiO ₂ /ERGO fotoelektrotun 5 mV s ⁻¹ tarama hızı ile aydınlık ve karanlık koşullar altında LSV eğrileri.	71

- Şekil 4.27** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ ve TiO_2/ERGO fotoelektrotun uygulanan 72 potansiyelinin bir fonksiyonu olarak fotodönüşüm verimliliği.
- Şekil 4.28** : TiO_2/ERGO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotlarının 73 fotoakım yanıtları.
- Şekil 4.29** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 1,0 M KOH'da dış 74 potansiyel olmadan (OCP) ve 1,0 V potansiyelde kronoamperometri eğrileri.
- Şekil 4.30** : 2-kompartımanlı 2-elektrotlu fotoelektrokimyasal hücre 74 düzeneği.
- Şekil 4.31** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun dış potansiyel olmadan 75 (OCP) ve 1,0 V potansiyelde toplanan H_2 miktarları.
- Şekil 4.32** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrodun 1,0 M KOH içinde 76 ölçülen 5 saatlik kararlılık testi.
- Şekil 4.33** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrodun 1,0 M KOH içinde 77 ölçülen uzun vadeli kararlılık testi.
- Şekil 4.34** : Fotoelektrokimyasal gideriminde kullanılan iki elektrotlu hücre 78 sistemi.
- Şekil 4.35** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 10 ppm MB içeren 0,10 79 M Na_2SO_4 çözeltisinin bozundurulmasına ait UV grafikleri.
- Şekil 4.36** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 5 ppm MB içeren 0,10 80 M Na_2SO_4 çözeltisinin bozundurulmasına ait UV grafikleri.
- Şekil 4.37** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 81 M Na_2SO_4 çözeltisinin bozundurulmasına ait UV grafikleri.
- Şekil 4.38** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 82 M Na_2SO_4 çözeltisinin (pH:11) bozundurulmasına ait UV grafikleri.
- Şekil 4.39** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 82 M Na_2SO_4 çözeltisinin (pH:7) bozundurulmasına ait UV grafikleri.
- Şekil 4.40** : $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 83 M Na_2SO_4 çözeltisinin (pH:5) bozundurulmasına ait UV grafikleri.
- Şekil 4.41** : Süpürücü kullanarak MB'nin fotokatalitik verimlilikleri. 85

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler.	37
Tablo 3.2 : Laboratuvar çalışmalarında ve karakterizasyonda kullanılan cihazlar.	37
Tablo 4.1 : Fotoelektrotlara göre PEC performanslarının karşılaştırılması.	77
Tablo 4.2 : Hazırlanan fotoelektrotların MB konsantrasyonuna bağlı performansları.	81
Tablo 4.3 : Hazırlanan fotoelektrotların MB konsantrasyonuna bağlı performansları.	83

1. GİRİŞ

Fotokataliz, güneş ışığının veya diğer ışık kaynaklarının kullanılmasıyla kimyasal reaksiyonları hızlandıran bir süreçtir. Bu etkileşim, fotoaktif malzemelerin yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar aracılığıyla meydana gelir. Işığın absorplanması yük taşıyıcıların oluşmasına ve bu taşıyıcıların kimyasal reaksiyonları başlatmasına neden olur. Fotokatalizörler temel olarak homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Bu sınıflandırma, fotokatalizde kullanılan katalizörlerin çözeltide homojen olarak dağılmış olup olmasına dayanmaktadır. Homojen fotokatalizörler, reaksiyon ortamında tamamen çözelti içinde çözünmüş olan katalizörlerdir. Ancak, çözelti içinde çözünmüş olmaları nedeniyle geri kazanılmaları zor olabilir ve katalizörün stabilitesi sorun teşkil edebilir. Heterojen fotokatalizörler ise, katalitik etkinlik gösteren katı yüzeylere sahip olan katalizörlerdir. Katalizlenen reaksiyon, heterojen katalizör ile analit çözeltisinin arayüzeyinde gerçekleşir. Bu yüzeyler genellikle yarıiletken malzemelerden oluşur. Yarıiletken malzemelerden oluşan heterojen katalizörler, yüzeylerinde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla suyun parçalanmasının yanı sıra, organik kirleticilerin giderilmesi, su arıtımı ve hava kalitesinin iyileştirilmesi gibi çevresel uygulamalarda da etkili bir rol oynar. Genellikle çözelti içindeki reaktanlarla doğrudan temas halindedir ve reaksiyon sonrasında daha kolay bir şekilde geri kazanılabilirler. Fotokataliz uygulamalarında genellikle heterojen fotokatalizörler tekrar kullanılabilirlik açısından tercih edilir [1]. Her iki tip fotokatalizör, güneş ışığını kullanarak kimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve temiz enerji üretimi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanabilir. Yarıiletkenler, ışık ile uyarılarak elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturma yetenekleri nedeniyle fotokatalitik reaksiyonlarda etkin rol oynarlar. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletken malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi, sentez ve üretim yöntemlerinin araştırılması ve performanslarının geliştirilmesi, bu alandaki araştırmacılar için kritik bir öneme sahiptir. Bu malzemeler, güneş ışığını absorbe ederek elektronların yarıiletkenin iletkenlik bandına uyarılması ve ardında değerlik bandında pozitif yüklü boşlukları bırakması ile kimyasal reaksiyonları başlatma yeteneğine sahiptir ve genellikle metal oksitler, metal sülfürler ve yarıiletken polimerler kullanılır. Özellikle titanyum dioksit (TiO_2) [2]–[4] çinko oksit (ZnO) [5],

[6], bizmut vanadat (BiVO_4) [7] ve demir oksit (Fe_2O_3) [8] gibi yarıiletken malzemeler, fotokatalitik uygulamalarda sıklıkla tercih edilen metal oksitler arasında yer alır. Yüksek fotokatalitik aktivite, kimyasal kararlılık ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle birçok uygulamada tercih edilir. Bu yarıiletken malzemelerin fotokatalitik özellikleri, yüzey yapıları, kristalografik özellikleri ve yük taşıma kapasiteleri gibi faktörlerin derinlemesine anlaşılması, daha etkili ve verimli fotokatalitik sistemlerin tasarımını mümkün kılar ve fotokatalizde kullanılan yarıiletken malzemelerin detaylı bir analizi, suyun parçalanması, enerji depolama ve çevresel uygulamalar gibi alanlarda daha sürdürülebilir ve verimli teknolojilere olanak tanır. Fotokatalitik süreçlerin anlaşılması ve optimize edilmesi, gelecekte daha sürdürülebilir enerji üretimi ve çevresel koruma stratejileri için temel oluşturacak ve bu alandaki bilimsel ve teknolojik ilerlemelere öncülük edecektir.

Suyun elektrolitik parçalanması, elektrokimyasal bir süreç olan elektroliz vasıtasıyla su moleküllerinin hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) gazlarına ayrılmasını ifade eder. Bu karmaşık reaksiyon, elektrotlarda gerçekleşen oksidasyon-redüksiyon işlemleriyle birlikte suyun parçalanmasını içerir. Anot ve katot üzerindeki elektrokimyasal olaylar neticesinde, su molekülleri, H_2 ve O_2 gazlarını oluşturur. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında H_2 enerjisi en yenilikçi ve gelecek vaat eden enerji kaynaklarından biridir. Olağanüstü enerji yoğunluğuna sahip bir enerji taşıyıcısıdır. H_2 üretimi buhar reformasyonu, kömür gazlaştırma dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Elektrolitik su parçalanması da H_2 üretme yöntemlerinden biridir. Bunun yanı sıra karbon emisyonu olmadan, maliyeti düşürerek, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kullanarak H_2 üretmek için fotokataliz ve fotoelektrokatalitik süreçler birçok avantajı ile öne çıkmaktadır.

Fotoelektrokimyasal (PEC) suyun parçalanmasının temel amacı, fotoaktif malzemelere harici güç uygulayarak veya uygulamadan H_2 üretmek için güneş enerjisini kullanmaktır. Fotoelektrokataliz 3 ana adımı içerir: foton absorpsiyonu, yük ayrımı ve taşınması ve her iki elektrot yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar [9], [10]. Fotoanot yüzeyinde suyun oksidasyonu yoluyla O_2 gazı üretilirken, katot yüzeyinde H^+ iyonlarının indirgenmesiyle H_2 gazı üretilir. Bu reaksiyonlar fotouyarılmış e^-/h^+ çiftleri tarafından gerçekleştirilir. Hidrojen ve oksijen gazları, yarıiletken yüzeyinde meydana gelen bu reaksiyonlar sonucu oluşur ve çözeltiden gaz fazına geçerek toplanır. Pek çok araştırmacı fotoaktif malzemelerin ve üretim

yöntemlerinin geliştirilmesine ve güneşten hidrojene (STH) dönüşüm verimliliğini arttırmaya odaklanmaktadır.

Organik kirleticilerin fotokatalitik parçalanması, çevresel kirliliğin azaltılması için önemli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, güneş ışığı veya yapay ışık kaynaklarıyla uyarılan kataliz süreçlerini kullanarak organik kirleticilerin etkin bir şekilde parçalanmasını sağlar. Fotokataliz, özellikle su ve hava kalitesinin iyileştirilmesi için çok yönlü bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Güneş ışığının kullanımıyla fotokatalitik reaksiyonlar, çevresel zararlı maddelerin doğrudan dönüşümünü ve yok edilmesini sağlar. Bu yöntem, endüstriyel atık sulardaki organik kirleticilerin giderilmesi, içme suyu arıtımı, hava kirliliğinin azaltılması gibi uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir.

Fujişima ve Honda'nın TiO_2 yarıiletkenini suyun parçalanması amacıyla kullanmış olmaları, fotokatalitik suyun parçalanması reaksiyonlarındaki potansiyelini vurgulayan önemli bir gelişmedir [11]. Bu çalışma, fotokatalitik suyun parçalanması sürecinde güneş ışığının kullanılmasıyla suyun H_2 ve O_2 olarak ayrılmasını amaçlar. Bu reaksiyon, temiz ve sürdürülebilir enerji üretimi için bir yol olarak öne çıkmaktadır.

TiO_2 , geniş bant aralığı ve yüksek kararlılığı sayesinde PEC suyun parçalanması uygulamalarında en çok tercih edilen fotokatalizördür. Ancak, TiO_2 'nin bant aralığının geniş olması, yalnızca ultraviyole bölgedeki ışığı soğurabilmesine neden olur. Bu nedenle, TiO_2 'nin bant aralığının daraltılması ve görünür bölgedeki ışığı soğurabilmesi için çeşitli stratejiler geliştirilmektedir. Bu stratejiler arasında katkılama, kompozit malzeme oluşturma ve yüzey modifikasyonu gibi yöntemler bulunmaktadır.

Grafen oksit (GO), grafenin oksitlenmiş bir türevi olup, zengin oksijen içeriği ve kolayca fonksiyonelleştirilebilmesi sayesinde birçok uygulamada kullanılır. GO'nun indirgenmesi sonucu oluşan indirgenmiş grafen oksit (rGO), elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı artırılmış bir malzeme olup, özellikle enerji depolama ve dönüştürme uygulamalarında tercih edilmektedir. rGO sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında kimyasal indirgeme, termal indirgeme, mikrodalga ile indirgeme ve elektrokimyasal indirgeme bulunmaktadır. rGO, TiO_2 ile birleştirilerek, fotokatalitik performansın ve görünür ışık soğurmasının artırılmasına yönelik stratejilerde de kullanılmaktadır.

TiO₂ ile GO gibi, iki önemli nanomalzemenin özelliklerini birleştirilmesi, grafenin benzersiz elektriksel, mekanik ve termal özellikleriyle TiO₂'nin fotokatalitik özelliklerinin sinerjik etki göstererek üstün performanslı nanokompozitlerin oluşmasına olanak tanır. Bu üstün nanokompozitler, nanobilim ve nanoteknoloji alanında yeni olanaklar sunarak çeşitli endüstriyel ve bilimsel alanlarda kullanıma açık inovatif malzemelerin geliştirilmesine olanak tanır. Birincil avantajlardan biri, TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak ve aynı zamanda grafenin iletkenlik özelliklerini kullanmak için bir platform sağlamaktır. Bu, fotokatalizle ilgili uygulamalarda, özellikle güneş enerjisi dönüşümü ve fotokatalitik suyun parçalanması gibi süreçlerde, daha etkili ve verimli sistemlerin tasarlanmasına yardımcı olur. Bu sayede, elektronik cihazlarda, sensörlerde ve enerji depolama sistemlerinde kullanımda özellikle önemli olabilir.

Fotokatalizde kullanılacak olan metal oksitlerin sentezlenmesi için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin arasında Sol-Jel, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), hidrotermal sentez ve elektrokimyasal biriktirme bulunmaktadır. Elektrokimyasal depozisyon yöntemi, özellikle oksit tabanlı elektroniklerin geliştirilmesi ve nanometreden mikrometreye kadar değişen kalınlıklarda filmlerin üretilmesi konularında başarılı sonuçlar elde etmiştir. Ayrıca, bu yöntemle oda sıcaklığında, zehirli kimyasal ajanlar kullanılmadan, basit bir şekilde istenilen metal oksit ince filmlerinin sentezi mümkündür. Elektrokimyasal sentez, bir anot ve bir katot arasında gerçekleştirilen elektrokimyasal reaksiyonların, bir hücre ve potansiyostat/galvanostat kullanılarak yapılmasıdır. Anotta oksidasyon gerçekleşirken iyonlar elektrolite geçer, katotta ise metal iyonları, katot yüzeyinde biriktirilir. Elektrokimyasal sentezi baz alan depozisyon yöntemleri geliştirilerek farklı şekillerde, farklı kalınlıklarda ve farklı substratlar üzerinde ince filmler hazırlamak basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntem olarak tercih edilir. Metal oksit ince filmlerinin hazırlanması için de metal kaplamaya benzeyen geliştirilmiş stratejiler bulunmaktadır.

Bu tez kapsamında, PEC suyun parçalanması yoluyla H₂ üretimi ve metilen mavisi (MB) giderimi için yüksek performanslı elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrokimyasal katalizör geliştirilmiştir. Sentez süreci, daha önce grubumuz tarafından geliştirilen basit, uygun maliyetli bir elektrokimyasal yöntem kullanılarak, nanokompozit bir elektrot oluşturmak için flor katkılı kalay oksit (FTO) şeffaf alt tabakalar üzerine elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit

(ERGO) ile TiO_2 'in doğrudan biriktirilmesini içerir [12], [13]. Daha sonra Mg^{2+} içeren bir elektrolit içinde katodik elektrokimyasal modifikasyon, elektrot yüzeyinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakalarının birikmesine ve yapı içinde Ti^{3+} kusurlarının ve oksijen boşluklarının oluşmasına neden olmuştur. Üretilen fotoelektrotlar X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize edilmiştir. Optik ve elektrokimyasal özellikler ultraviyole-görünür difüze reflektans spektroskopisi (UV-VIS-DRS), fotoluminesans spektroskopisi (PL), açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir. Ti^{3+} kusurları içeren $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotları, uygulanan harici potansiyelden bağımsız olarak PEC suyun parçalanmasıyla H_2 üretimi için dikkate değer bir fotoaktivite göstermiştir. Ayrıca $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotları fotokatalitik giderim deneyleri için organik kirletici olarak referans kirletici MB kullanılarak fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETİ

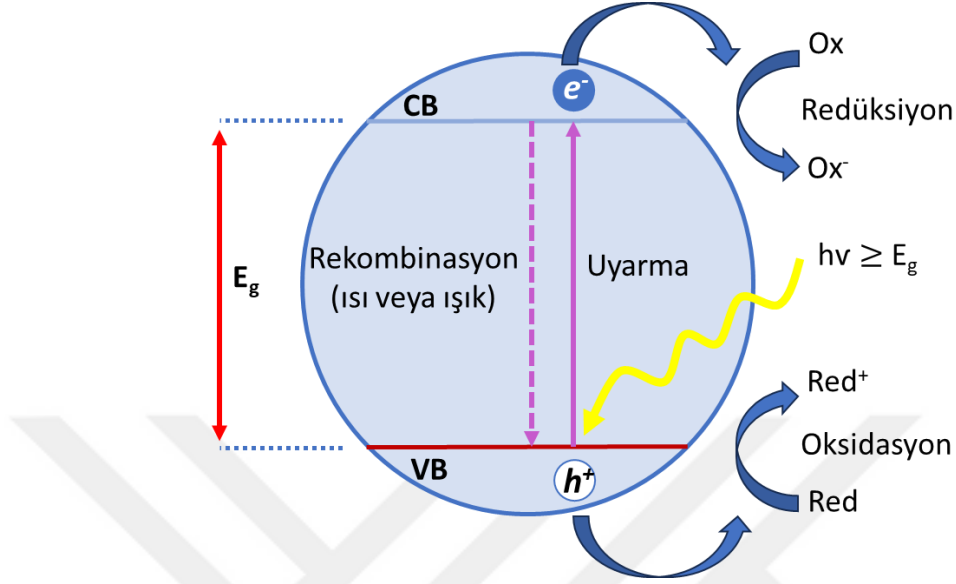
2.1. Fotoelektrokataliz

Kataliz, kimyasal reaksiyonların hızını artıran ancak kendisi tüketilmeyen bir süreçtir. Bir katalizör, reaksiyon hızını artırarak reaksiyonun gerçekleşme enerjisini azaltır ve istenen ürünlerin verimli bir şekilde oluşmasını sağlar.

Fotokataliz, bir katalizörün ışık absorpsiyonu yoluyla e^-/h^+ çiftleri oluşturduğu ve bu çiftlerin kimyasal reaksiyonları başlattığı veya hızlandığı bir süreçtir. Fotoelektrokataliz, bir yarı iletken elektrotun heterojen bir fotokatalizör olarak çalıştığı ve ışık absorpsiyonu ile oluşan e^-/h^+ çiftlerini hem elektrot-elektrolit arayüzünde hem de bir dış devre vasıtasıyla aktardığı karşı elektrotta reaksiyonu gerçekleştirmeye veya hızlandırmaya kullandığı bir süreçtir.

Fotokataliz ve fotoelektrokataliz arasındaki ana fark, fotoelektrokatalizin elektrik akımı üretebilme veya tüketebilme yeteneğidir. Fotokatalizde, ışığın etkisiyle kimyasal reaksiyonlar gerçekleşirken elektrik akımı üretilmez veya tüketilmezken, fotoelektrokatalizde elektrik akımı üretilir veya tüketilir. Fotoelektrokatalizin avantajlarından biri, güneş enerjisinin doğrudan kimyasal reaksiyonlara dönüştürülmesidir, bu da temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı sağlar. Ayrıca, fotoelektrokataliz, çeşitli kimyasal reaksiyonların seçiciliğini artırabilir ve yan ürünlerin oluşumunu azaltabilir. Fotoelektrokataliz, genellikle yarıiletkenlerin kullanımını içerir. Yarıiletkenler, ışığa maruz kaldıklarında e^- ve h^+ çiftleri oluşturabilir, bu da elektrik akımı oluşturulmasını veya tüketilmesini sağlar. Işık kaynağından gelen fotonlar, maddeye çarptığında, valans bandındaki bir elektronun enerjisi, fotonun enerjisiyle uyumlu olduğunda absorbe edilir. Bu absorpsiyon süreci sonucunda, valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer ve valans bandında bir boşluk (pozitif yüklü) oluşur (**Şekil 2.1**). Oluşan e^-/h^+ çifti, fotoelektrokatalizde katalitik reaksiyonlara katkıda bulunabilir. Elektronlar genellikle indirgenme reaksiyonlarında kullanılırken, boşluklar oksidasyon reaksiyonları için kullanılabilir. Bu çiftler, katalizör yüzeyindeki reaksiyonlarda ara ürünlerin oluşumu veya reaksiyon hızının artırılması gibi işlevlerde bulunabilir. Bu şekilde, elektronlar ve boşluklar,

fotoelektrokatalizde kimyasal dönüşümleri kolaylaştırarak enerjinin dönüşümünü sağlarlar.

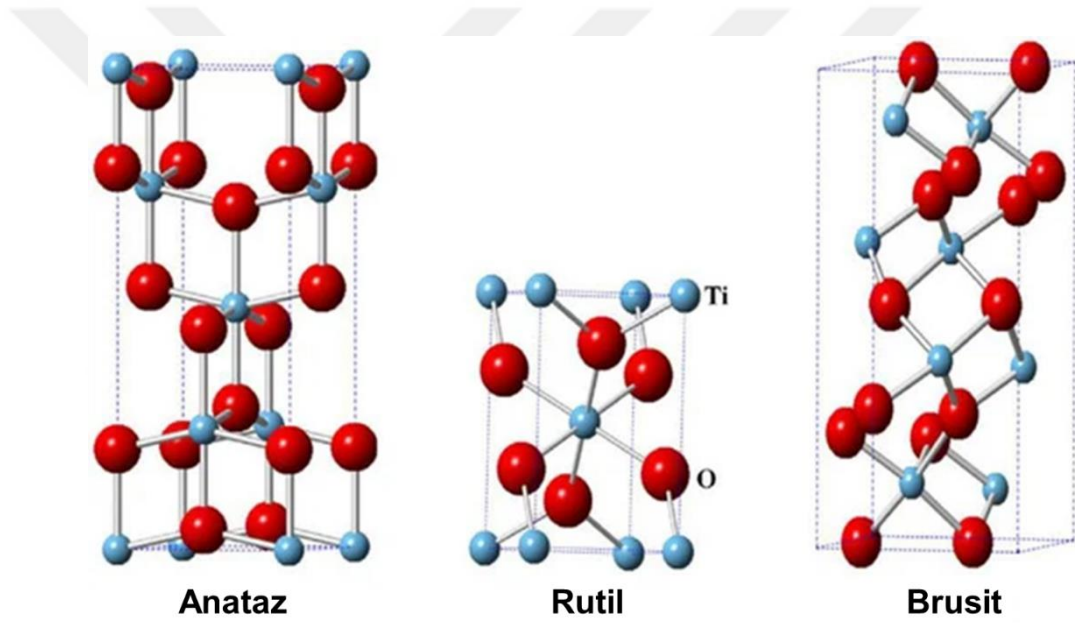


Şekil 2.1: Yarıiletken üzerinde foton absorpsiyonu ile e^-/h^+ oluşması.

2.2. TiO_2

TiO_2 , geniş bant aralığı enerjisine sahip (3.2 eV), kararlı, toksik olmayan, ucuz ve kolay erişilebilen yarıiletken bir malzeme olup, güneş ışığını absorbe ederek e^-/h^+ oluşturabilir. Bu yüksek enerjili elektronlar ve boşluklar, suyun parçalanması sürecini başlatmak için kullanılabilir. Bununla birlikte, TiO_2 'nin bir dezavantajı, geniş bant aralığı enerjisi sebebiyle yalnızca ultraviyole (UV) spektrumunda fotoaktif olmasıdır. Bu bağlamda birçok strateji ile TiO_2 'nin fotoaktivitesi geliştirilmektedir. TiO_2 'nin bant aralığının ayarlanması ve görünür bölgeden daha iyi ışık hasadına sahip olabilmesi için, metal veya ametal katkılama, dar bant aralıklı metal oksitler ile birleştirme ve TiO_2 'nin hidrojenasyonu bu stratejilerden bazılarıdır. Katkılamada, katkı iyonlarının birer elektron tuzağı olarak hareket ettikleri ve ara yüzey yük transferini iyileştirdikleri, dolayısıyla e^-/h^+ çifti rekombinasyon hızını yavaşlattıkları düşünülmektedir. Ayrıca TiO_2 'nin hidrojenasyonun, yapıda Ti^{3+} kusurlarının ve oksijen boşluklarının oluşması yoluyla TiO_2 kristallerinin bant aralığını daralttığı ve fotokatalitik aktivitesini iyileştirdiği birçok raporda gösterilmiştir [14], [15]. TiO_2

fotokatalizörlerle ilgili bir diğer zorluk da fotojenize e^-/h^+ çiftlerinin zayıf ayrılması ve hızlı rekombinasyonudur. Fotouyarılmış e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonunu en aza indirmek ve iletkenliği artırmak için etkili bir yaklaşım, yüksek yük taşıyıcı hareketlilikleri nedeniyle karbon türevi malzemeler kullanmaktır. Bu, fotouyarılmış yük taşıyıcılarının ömrünü uzatır ve böylece yük transfer kinetiğini iyileştirir. Doğada, TiO_2 üç kristal fazda yaygın olarak bulunur: rutil ($E_g=3,05eV$), anataz ($E_g=3,20eV$) ve brusit ($E_g=3,28eV$). Yüksek basınç fazları ise genellikle laboratuvar ortamında kontrollü basınç altında elde edilir. Anataz fazı, köşelerinden birbirine bağlı oktahedrelerden oluşurken, rutil fazında kenarlar birleşiktir ve brusit fazında ise hem köşeler hem de kenarlar birleşik yapıdadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: TiO_2 'nin rutil, brusit ve anataz faz kristal yapıları.

TiO_2 , çeşitli sentez yöntemleri aracılığıyla elde edilir. Bu yöntemler arasında sol-jel yöntemi, hidrotermal ve solvotermal yöntemler, buhar fazı biriktirme (CVD ve PVD) ve elektrokimyasal yöntemler bulunur. Özellikle, elektrokimyasal sentez yöntemi, diğer sentez stratejilerine göre bir dizi avantaj sunmaktadır. Bu yöntemler, sentez sürecinin hassas kontrolünü sağlayarak malzeme kalitesini artırırken, ölçeklenebilirlik sağlar ve çevresel açıdan daha sürdürülebilir bir üretim sağlar. Elektrokimyasal sentez ayrıca istenilen özelliklere sahip TiO_2 nanomalzemelerin üretimini kolaylaştırarak, geniş bir uygulama yelpazesine olanak tanır.

Anicai ve çalışma arkadaşları, TiO_2 nanoparçacıklarını elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Deneyler, sabit koşullarda ve açık bir sistemde, DC güç kaynağı (0–5 A, 0–60 V) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücre, iki elektrotlu bir konfigürasyona sahip olup elektrolit olarak 400 mL iyonik sıvı içermektedir. Saf titanyum diskler $38,46 \text{ cm}^2$ açık yüzey alanına sahip olup kurban anot olarak, nikel şeritler ise katot olarak kullanılmıştır. Anot ve katot alanlarının oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. 20 ila 70 mA cm^{-2} akım yoğunlukları, 30–60 °C sıcaklık aralığında ve 2 ila 6 saat uygulanmıştır. Ti anot çözüldükten sonra, hücredeki elektrolite 10 mL su eklenmiştir. Böylece, doğrudan hidroliz ile beyaz bir jel oluşmuştur. Jel, etanol ile yıkanmış ve 15 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Bu işlem 4 kez tekrarlanmış, ardından jel 110 °C'de 1 saat kurutulmuş ve 400 °C ile 600 °C arasındaki sıcaklıklarda 1 saat kalsine edilmiştir. Faradayik anot verimliliği, pratik olarak elde edilen titanyum tozunun teorik olarak elde edilene oranı ile hesaplanmıştır. Başka bir deney serisinde, Ti elektrodunun kolin klorür bazlı iyonik sıvılardaki anot davranışı, Ti çalışma elektrodu (1 cm^2), platin karşı elektrodu ve gümüş telin yarı-referans elektrot olarak kullanıldığı üç elektrotlu bir cam hücrede döngüsel voltametri ile araştırılmıştır. Referans ve karşıt elektrot, ayrı bir bölme kullanılmadan çözeltilere daldırılmıştır. Çalışma elektrodu, 0,3 μm alümina macunu ile parlatılmış, durulanmış ve tüm ölçümlerden önce kurutulmuştur. Voltametrik çalışmalar, GPES yazılımı ile kontrol edilen bir Autolab PGSTAT 12 potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir [16].

Karuppuchamy ve çalışma arkadaşları, TiO_2 ince filmleri optik olarak şeffaf indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam levhalar üzerine elektrokimyasal yöntemlerle sentezlemişlerdir. Araştırmalarında, iki farklı elektrodepozisyon yöntemi kullanılmıştır. İlk yöntemde, 0,05 M TiOSO_4 , %30 H_2O_2 ve 0,1 M NH_4NO_3 içeren bir peroksotitan çözeltisi kullanılarak, Ag/AgCl referans elektrotu karşı $-1,2 \text{ V}$ potansiyelde katodik elektrodepozisyon gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda, hidratlı veya amorf bir TiO_2 filmi elde edilmiş ve as-depozit film 300 °C'de 1 saat boyunca hava ortamında ısıtılarak anataz kristal yapısına dönüştürülmüştür. İkinci yöntemde ise, 0,02 M TiOSO_4 , 0,03 M H_2O_2 ve 0,1 M KNO_3 içeren asidik bir çözelti kullanılmıştır. Bu çözelti kullanılarak, SCE referansına karşı $-1,1 \text{ V}$ potansiyelde katodik elektrodepozisyon gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jel filmi elde edilmiştir. Jel film, 400 °C'de 1 saat boyunca hava ortamında ısıtılarak kristal TiO_2 filme dönüştürülmüştür. Son aşamada, elde edilen TiO_2 ince filmler, etanolik bir

N3 boya çözeltisine daldırılarak N3 ile modifiye edilmiştir. Bu işlem sonrasında, filmler çeşitli analizlerle karakterize edilerek yapısal, optik ve yüzey özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmalar, TiO₂ ince filmlerin ve N3-modifiye edilmiş TiO₂ filmlerin özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlamıştır [17].

Martelli ve ekibi, TiO₂ ve GO filmlerini elektrokimyasal olarak hazırlamışlardır. Bu süreçte, 2 mm kalınlığında ve 30 cm² yüzey alanına sahip saf Ti plakalar çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal depolama işlemi fosfat tampon çözeltisi (pH 9,0) içinde 15 mg GO ve 100 mg K₂TiF₆ karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sadece K₂TiF₆ kullanılarak TiO₂ filmi elde edilmiştir. Deneyler Autolab Elektrokimyasal Sistemi'nde yapılmış ve -1,0 ile +5,0 V arasında CV taramaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Ti/TiO₂ ve Ti/Ti/TiO₂ filmlerinin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır [18].

2.3. TiO₂ Nanokompozitlerin Geliştirilmesi

TiO₂ nanokompozitlerin geliştirilmesi, fotokatalitik performansın iyileştirilmesi ve güneş enerjisi dönüşümünde kilit bir rol oynamaktadır. Bu alandaki çalışmalar, fotokatalizörlerin bant aralıklarını ayarlamak, görünür ışık spektrumunu genişletmek ve fotojenere e⁻/h⁺ çiftlerinin rekombinasyonunu engellemek gibi temel sorunların çözümüne odaklanmaktadır. TiO₂'nin soy metaller, metal oksitler, yarı iletkenler ve karbonlu malzemelerle kompozit yapılması, fotojenere e⁻/h⁺ çiftlerinin rekombinasyonunu bastırmak için etkili bir yöntemdir. Bu yaklaşım, yük taşıyıcılarının ömrünü uzatarak fotokatalitik süreçlerin verimliliğini artırır. Örneğin, grafen ve rGO gibi karbon türevleri, yüksek yük taşıyıcı hareketlilikleri ve geniş spesifik yüzey alanları sayesinde, TiO₂'nin fotokatalitik performansını önemli ölçüde iyileştirebilir. TiO₂'nin bant aralığında ara bant aralıkları oluşturmak ve absorpsiyon spektrumunu görünür ışık aralığına genişletmek amacıyla metal ve metal olmayan iyonlarla katkılama yapılması yaygın bir araştırma konusu olmuştur [19]. Ti³⁺ kusurlarının oluşturulması, TiO₂'nin görünür ışık absorpsiyonunu artırarak fotokatalitik aktivitesini iyileştirir [20]–[22]. TiO₂'nin hidrojenasyon yoluyla indirgenmesi, Ti³⁺ veya oksijen boşlukları gibi kusurlar yaratabilir ve bu da TiO₂'nin ışık emilimini görünür ışık bölgesine doğru genişletebilir. Hidrojenasyon, TiO₂'nin güneş ışığı toplama verimliliğini ve fotokatalitik aktivitesini artırmada etkili bir

yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, K ve Mg gibi farklı indirgeyiciler kullanılarak da TiO_2 indirgenmesi sağlanabilir [23], [24]. Alkali metal katyonlarının katkılanması, fotoelektrotların performansını ve kararlılığını artırabilir. Bu elementler, küçük boyutları nedeniyle TiO_2 yapısına kolayca dahil olur ve oksijen kusur yoğunluklarını azaltarak daha hızlı elektron taşınmasını sağlar. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda katkılama veya hidrojenasyon ile optimum miktarda oluşturulacak olan Ti^{3+} ve oksijen boşluğu kusurları TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini artırmak için oldukça önemli olduğu gösterilmiştir [25].

Özellikle son birkaç yılda yapılan çalışmalarda TiO_2 , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} gibi alkali ve toprak alkali katyonlar ile katkılanarak TiO_2 'in görünür bölgedeki aktivitesinin artırılması amaçlanmaktadır [26]–[28]. Bu katyonlar, nispeten küçük boyutları nedeniyle kristal yapı içerisine oldukça kolay entegre olabilmekte ve bu durum katkılama için kullanılmalarını kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak bant aralığındaki daralma ile güneş spektrumunun görünür bölgesinde daha fazla foton soğurulması sağlanarak, spektrumun görünür bölgesinde daha etkin e^-/h^+ çifti oluşturabilme potansiyeli, katkılı TiO_2 ile mümkün görülmektedir. Ti^{3+} oluşumu ve oksijen boşluklarının miktarının kontrol edilmesi, bu malzemelerin aktif bir şekilde kullanılabilmesi için önemlidir.

Nolan ve çalışma arkadaşları, Rutil TiO_2 'nin yüzeyi, alkali toprak metal oksit (AEO) nanokümeleri olan kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) kullanılarak modifiye edilmiştir [29]. İlk olarak, TiO_2 titanyum tetraisopropoksit (TTIP) kullanılarak sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. TTIP, etanol içinde çözülmüş ve karışıma damla damla asetik asit eklenmiştir. Oluşan sol, jel haline getirildikten sonra $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve ardından $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiştir. Bu süreç, rutil fazda yüksek kristalin saflığa sahip TiO_2 elde edilmesini sağlamıştır. Ardından, yüzey modifikasyonu için kalsiyum ve magnezyum oksit nanokümeleri nitrik asitte çözülmüş $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ öncülleri kullanılarak TiO_2 tozlarına emdirme yoluyla uygulanmıştır. Bu TiO_2 tozları, uygun metal nitrat çözeltilerine daldırılmış, vakum altında kurutulmuş ve $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiştir. Bu işlem, nanokümelerin TiO_2 yüzeyinde homojen olarak dağılmasını sağlamıştır. Yapılan modifikasyonun ana amacı, rutil TiO_2 'nin oksijen üretim reaksiyonundaki (OER) fotokatalitik etkinliğini artırmaktır. Bu hedefe ulaşmak için yüzeydeki alkali toprak oksit nanokümeleri, yük taşıyıcı ayrılmasını iyileştirmeyi ve yüzey aktifliğini artırmayı amaçlamıştır. AEO

nanokümelerinin yük taşıyıcılarının yeniden kombinasyonunu azaltarak ve aktif bölgeler oluşturarak fotokatalitik performansı artırması beklenmiştir. Ayrıca, yüzeyde heteroyapılar oluşturarak TiO_2 'nin bant enerjilerinin uygun şekilde hizalanması hedeflenmiş, böylece fotokataliz sırasında daha verimli yük taşıyıcı transferi sağlanmıştır. Modifikasyon işleminin ardından yapılan analizler, yüzeyde AEO nanokümelerinin başarılı bir şekilde dağıldığını ve bu sayede rutil TiO_2 'nin fotokatalitik performansının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. XRD analizleri, TiO_2 'nin kristal yapısının modifikasyon sırasında değişmediğini, ancak yüzeyde MgO ve CaO nanokümelerinin varlığını doğrulamıştır. XPS ile yapılan yüzey analizleri ise bu nanokümelerin TiO_2 ile güçlü etkileşimler kurduğunu ortaya koymuştur. Fotokatalitik performans testlerinde, MgO ile modifiye edilmiş rutil TiO_2 en yüksek etkinliği göstermiştir. Özellikle %1 MgO yükleme oranında, saf TiO_2 'ye kıyasla oksijen üretimi yaklaşık iki kat artmıştır. Bu artış, yük taşıyıcılarının ayrılmasının iyileşmesine ve rekombinasyon süreçlerinin azalmasına bağlanmıştır. Deneysel sonuçlar, MgO modifikasyonunun 0,47 V ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) aşırı potansiyel ile optimal etki sağladığını göstermiştir. CaO ile modifikasyon yapılan sistemlerde ise aşırı potansiyel 0,85 V ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) olarak ölçülmüş ve bu nedenle CaO 'nun MgO 'ya kıyasla daha az etkili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, MgO 'nun TiO_2 'nin yüzey modifikasyonu için daha uygun bir nanoküme olduğunu ve OER etkinliğini belirgin şekilde artırdığını ortaya koymuştur.

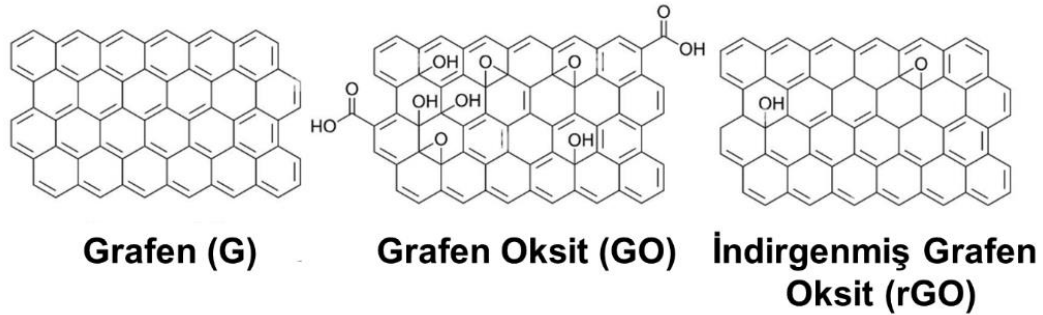
Tan ve çalışma arkadaşları, belirli yüzeylere sahip stabil indirgenmiş TiO_2 rutil nanorodlarının sentezlenmesi ve bu nanorodların görünür ışık altında fotokatalitik aktivitelerinin araştırılması üzerine çalışmışlardır [30]. Bu çalışmada, Zn tozu varlığında solvotermal bir yöntem kullanılarak TiO_2 nanorodlarının oksijen boşluklarının ayarlanabildiği bir şekilde üretildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada, Zn tozu yardımıyla oksijen boşluklarının oluşturulabildiği stabil TiO_{2-x} rutil nanorodları sentezlenmiştir. TiCl_3 çözeltisi, TiO_2 nanokristallerinin homojen bir şekilde oksijen boşluklarıyla doplanmasını sağlamıştır. Zn tozu, Ti^{3+} 'ün oksidasyonunu önlemiş ve oksijen boşluğu konsantrasyonunu ve kristal fazını ayarlamıştır. Elde edilen nanokristallerin rengi, eklenen Zn tozu miktarına bağlı olarak gri renkten koyu maviye dönmüştür. Çalışmada, TiO_{2-x} nanorodlarının fotokatalitik performansı değerlendirilmiştir. Yüksek Zn tozu miktarının, TiO_2 'nin tamamen rutil fazına dönüşmesini sağladığı ve bu fazda fotokatalitik performansın maksimum olduğu

gözlemlenmiştir. Aşırı oksijen boşluğu konsantrasyonu, fotokatalitik performansta düşüşe neden olmuştur. Görünür ışık altında ($\lambda > 420$ nm) yapılan testlerde, rutil fazındaki indirgenmiş TiO_2 nanorodları stabil H_2 üretim oranı göstermiştir. TiO_2 -x nanokristallerinin görünür ışık altında etkinliği, oksijen boşluklarının band aralığını daraltarak foton kaynaklı yük taşıyıcılarının ayrışmasını teşvik etmesiyle ilişkilendirilmiştir. Yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonu, aşırı indirgeyici koşullarda performans düşüklüğüne yol açmıştır. Bu çalışmanın bulguları, UV ışık bölgesinden görünür ışık bölgesine uzanan fotokatalitik aktivite geliştirilmesinde oksijen boşluklarının kritik rol oynadığını göstermektedir.

2.4. Grafen

Grafen, karbon atomlarının düzgün tek bir tabaka halinde bir araya gelmesinden meydana gelen, 2 boyutlu, atomik düzlemde bal peteği kafes yapısına sahip olan bir karbon allotropudur [31]. Grafen ve türevleri birçok benzersiz özelliği ile, keşfedildiği andan itibaren geniş ilgi uyandırmıştır [32], [33]. Yüksek yük taşıyıcı hareketliliği ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), büyük spesifik yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüksek termal iletkenliği (yaklaşık $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), oda sıcaklığında kuantum Hall etkisi, ayarlanabilir bant aralığı, mükemmel optik geçirgenliği ve sıradışı mekanik dayanıklılığı grafeni işlevsel diğer malzemelerle yüksek kalitede kompozit yapıların hazırlanması için ideal bir malzeme yapmaktadır [34], [35]. Ayrıca, grafen kimyasal olarak oldukça inert olduğundan dolayı kararlı bir malzeme olup birçok potansiyel uygulamada dikkat çekmektedir [36]. GO grafitin oksitlenmiş formu olarak bilinen ve geniş bir uygulama yelpazesi sunan, oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip önemli bir nanomalzemedir. Bu materyal, grafit tozunun oksitlenmesi sonucu grafit tabakalarının aralarının açılması ile elde edilir ve elektronikten enerji depolama sistemlerine, biyomedikal uygulamalardan sensörlere kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Yarıiletken özellikleri, yüksek yüzey alanı ve dayanıklılığı, grafen oksiti çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda çok yönlü bir malzeme haline getirir. Ancak grafen oksitin grafitte nazaran yük transfer hareketliliği ve buna bağlı olarak iletkenliği düşüktür. Bu sebeple GO'nun çeşitli yöntemler kullanılarak indirgenmesi ile rGO elde edilmesi birçok uygulama alanı için önem arz etmektedir. Grafen ve türevlerinin yapısı **Şekil 2.3**'te verilmiştir. rGO geniş spesifik yüzey alanı, yük taşıyıcılarının mükemmel elektron hareketliliği, esnek yapısı ve biyouyumluluğu

nedeniyle yeni nesil fotokatalizörlerde en umut verici malzemelerden biri olarak ortaya çıkmıştır.



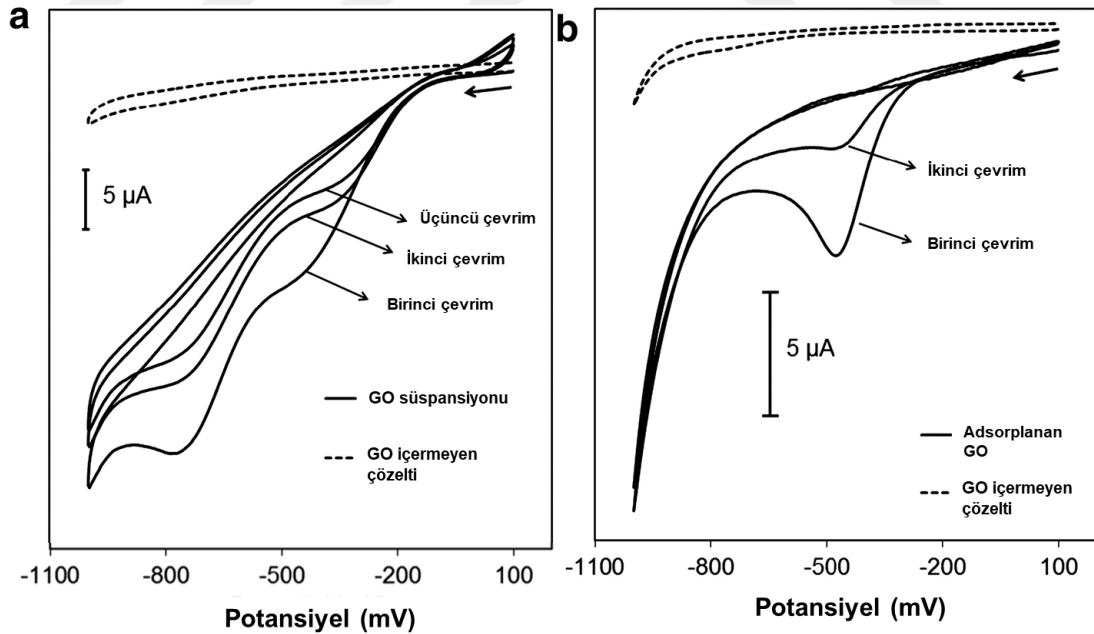
Şekil 2.3: Grafen, GO ve rGO'nun yapısı.

GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesi, GO'nun oksijen gruplarının azaltılması veya kaldırılması sürecini ifade eder. Bu süreç, genellikle bir indirgeme ajanı kullanılarak gerçekleştirilir. İndirgeme ajanı, GO'daki oksijen gruplarını (örneğin hidroksil, karboksil ve epoksi grupları) hedefler ve bunları karbonil veya hidroksil gruplarına indirger. Bu indirgeme işlemi sonucunda, GO'nun yapısı grafen ile daha benzer hale gelir ve elektriksel iletkenliği artar. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi, çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak kullanılabilir. Örneğin, rGO daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterir, bu da sensörler [37], enerji depolama cihazları [38] ve elektrokataliz [39] gibi alanlarda kullanılabilirliğini artırır. Ayrıca, bu indirgeme süreci, GO'nun fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayarlayarak malzemenin istenen özelliklere uygun hale getirilmesini sağlar.

GO elektrokimyasal indirgenmesi, genellikle bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir. Bu süreç, GO'nun oksijen gruplarının azaltılması veya kaldırılmasıyla karakterizedir ve genellikle indirgeme ajanlarının varlığında gerçekleştirilir. Standart bir üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi genellikle döngüsel voltametri (CV), doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) gibi farklı teknikler kullanılarak veya sabit potansiyelde gerçekleştirilebilir.

Doğan ve çalışma arkadaşları, GO'nun elektro-kimyasal indirgenmesini iki farklı yöntemle gerçekleştirmişlerdir [40]. Bu işlemler, pH 2,0'de, 0,1 M KNO₃ içeren sulu

bir çözeltide yapılmıştır. İlk yöntemde, GO doğrudan Au elektrot yüzeylerinde sulu süspansiyondan indirgenmiştir. İkinci yöntemde ise, Au elektrot yaklaşık 2 saat boyunca sulu bir GO süspansiyonuna daldırılarak GO ile kaplanmış ve ardından elektro-kimyasal indirgenmeden önce GO içermeyen boş bir çözeltiye aktarılmıştır. Direkt indirgeme yöntemiyle elde edilen voltamogramlarda, iki geniş geri döndürülemez indirgeme dalgası gözlemlenmiştir: İlk katodik pik $-0,4$ ila $-0,6$ V arasında ve ikinci geniş pik $-0,6$ ila $-1,0$ V arasında yer almaktadır (Şekil 2.4). GO ile kaplanmış Au elektrotlar için sadece $-0,5$ V civarında bir geri döndürülemez indirgeme dalgası gözlemlenmiştir. Bu fark, GO üzerindeki farklı oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenabilirliğinin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, direkt indirgeme yöntemi, GO'nun oksijen içeren fonksiyonel gruplarının çoğunun indirgenmesini sağlarken, GO kaplanmış elektrot yöntemi sadece belirli fonksiyonel grupların indirgenmesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, direkt indirgeme deneylerinde indirgeme pik akımları, potansiyelin tekrarlı çevrimlerinde azalmaktadır. Buna karşılık, GO kaplanmış elektrotların indirgeme pik akımları hızla azalmaktadır, bu da yüzeye bağlı elektro-kimyasal davranışı göstermektedir.

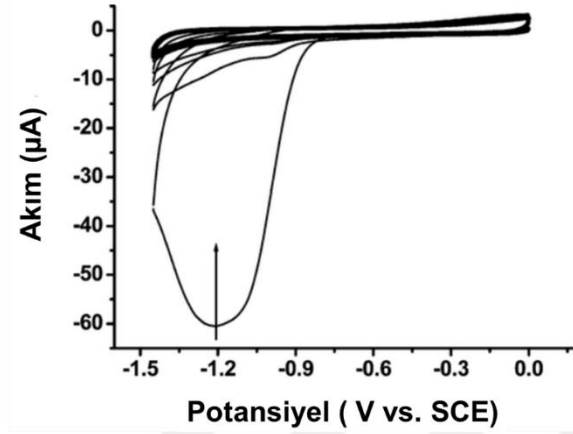


Şekil 2.4: GO'nun doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi için alınan dönüşümlü voltamogramı (a) ve GO-adsorplanmış Au elektrodunun dönüşümlü voltamogramı (b).

Bu indirgeme sürecinde oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılması ve kimyasal yapısal değişiklikler Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), XRD ve Raman spektroskopisi ile izlenmiştir. Altın (111) üzerinde rGO nano yapılarının karakterizasyonu taramalı tünel mikroskopisi ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, elektrokimyasal yöntemlerin rGO ve grafen bazlı nanomalzemelerin sentezi için etkili olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, elektrokimyasal uygulamalarda ek bir modifikasyon gerektirmeden doğrudan rGO elektrotlarının üretimi için umut vermektedir. GO'nun altın yüzeylerine adsorpsiyonunun tam olarak doğası belirsiz olsa da, indirgenebilir fonksiyonel gruplara sahip GO türlerinin altın elektrot yüzeylerine adsorblanabileceği düşünülmektedir. Bu çalışma, elektrokimyasal yöntemlerin grafen tabanlı malzemelerin sentezi için etkili bir yaklaşım olduğunu ortaya koymaktadır.

Guo ve çalışma arkadaşları, yüksek kaliteli grafen nanotabakaların büyük ölçekte sentezi için elektrokimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır [41]. Grafit oksit başlangıç materyali olarak seçilmiş ve Hummers yöntemiyle modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal indirgeme, grafit oksit dispersiyonunun bir grafit çalışma elektrodu üzerinde, manyetik karıştırma altında farklı katodik potansiyellerde gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işlemi sırasında $-1,5$ V vs standart kalomel elektrot (SCE) potansiyeli kullanılmıştır. Bu yöntemin çevre dostu ve hızlı olduğu belirtilmiş, ayrıca indirgenmiş materyalin kontamine olmayacağı vurgulanmıştır. CV tekniği, grafit oksit ile modifiye edilmiş camyüzeyli karbon elektrodu üzerinde gerçekleştirilmiştir ve bu deneylerde büyük bir katodik akım zirvesi $-1,2$ V'de gözlemlenmiştir. Bu büyük indirgeme akımının yüzey oksijen gruplarının indirgenmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. İndirgeme işlemi hızlı ve geri döndürülemez bir şekilde gerçekleşmiştir. GO ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun (GCE) $0,0$ ila $-1,5$ V potansiyel aralığındaki döngüsel voltammogramları (Şekil 2.5) $-0,75$ V başlangıç potansiyeli ile $-1,2$ V'da büyük bir katodik akım zirvesi göstermektedir. Bu büyük indirgeme akımı, suyun hidrojene indirgenmesi daha negatif potansiyellerde (örneğin $-1,5$ V) gerçekleştiğinden yüzey oksijen gruplarının indirgenmesinden kaynaklanmalıdır. İkinci döngüde, negatif potansiyellerdeki indirgeme akımı önemli ölçüde azalır ve birkaç potansiyel taramasından sonra kaybolur. Bu, GO'daki yüzey oksijenli türlerin indirgenmesinin hızlı ve geri

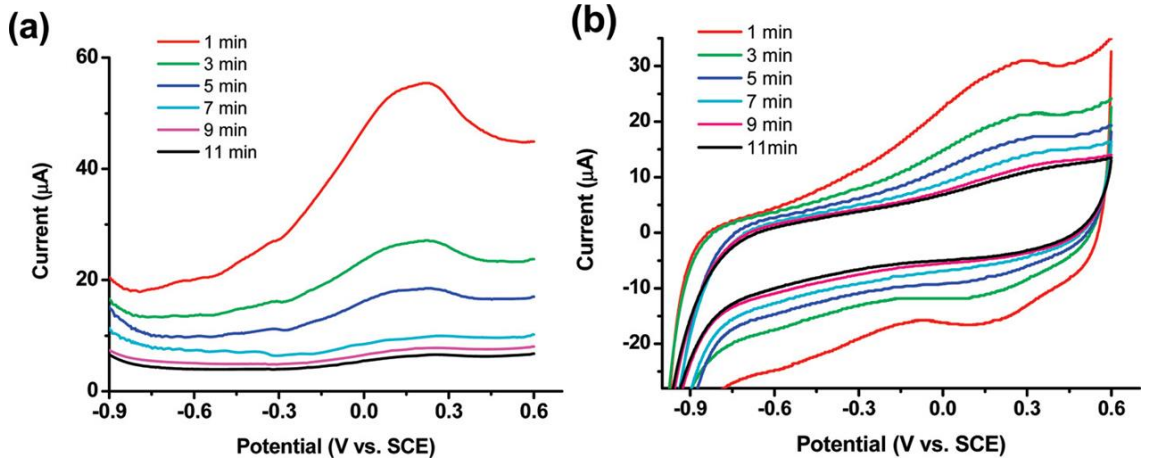
döndürülemez bir şekilde gerçekleştiğini ve pul pul dökülmüş GO'nun negatif potansiyellerde elektrokimyasal olarak indirgenebileceğini göstermektedir.



Şekil 2.5: GO ile modifiye edilmiş bir GCE'nin 50 mV/s tarama hızında azot gazı ile doyurulmuş PBS (pH 5.0) içindeki döngüsel voltammogramları.

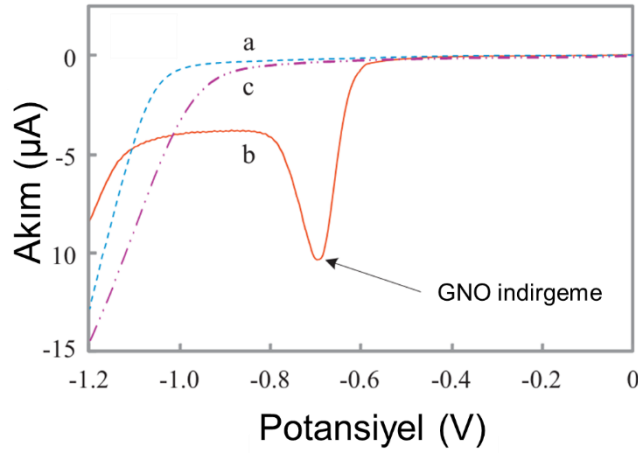
DPV ve CV ölçümlerini, 10 mmol/L pH 5.0 PBS içinde -1.3 V (SCE'ye karşı) potansiyelde pul pul dökülmüş GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi için gerekli süreyi incelemek amacıyla gerçekleştirmişlerdir. $-1,3$ V'ta reaksiyon hızı oldukça yavaş olduğu için, GO üzerindeki elektrokimyasal olarak aktif grupların indirgenme sürecini elektrokimyasal indirgeme süresine bağlı olarak izleme imkanı bulmuşlardır.

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, elektrokimyasal indirgeme süresi uzadıkça, ERGO'nun artan elektriksel iletkenliği nedeniyle modifiye elektrodun kapasitansı azalmıştır. Bu durum, oksijen fonksiyonlarının deoksidasyonundan kaynaklanan tersinir redoks akım piklerinin azalmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, bu çalışma, hızlı, yeşil ve büyük ölçekte grafen nanotabaka üretimi için etkili bir elektrokimyasal indirgeme yöntemi sunmakta ve elde edilen yüksek kaliteli grafenin elektrokataliz ve biyosensör uygulamaları için kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.6: ERGO/GCE'nin (farklı süreler için -1,3 V'ta elektrokimyasal olarak indirgenmiş) 100 mV s⁻¹ tarama hızında 5 mM HCl içindeki DPV'leri (a) ve CV'leri (b).

Ping ve çalışma arkadaşları, grafen oksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesi için LSV tekniği kullanılmıştır [42]. İlk olarak, iyonik sıvı ile doped serigrafik baskılı elektrotun (IL-SPE) doğrusal tarama voltamogramları kaydedilmiştir. GO eklenmemiş durumda, herhangi bir indirgenme pikine rastlanmamıştır. Ancak, GO ilavesi yapıldığında, negatif potansiyel aralığında katodik bir pik gözlenmiştir. Bu pik, GO'nun indirgenmesini yansıtmaktadır. Gözlenen pik, yaklaşık olarak -0,58 V'de başlamış ve -0,70 V'de maksimuma ulaşmıştır (Şekil 2.7). Bu sonuçlar, GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenebilir olduğunu ve belirli bir potansiyel aralığında oksijen fonksiyonel gruplarının indirgenmesine işaret etmektedir. Bu süreç, grafen oksitin indirgenmesi ve IL-SPE yüzeyine sabitlenmesini sağlar, böylece elektrokimyasal bir transdüser olan elektrot üzerinde elektrokimyasal bir platform oluşturur.



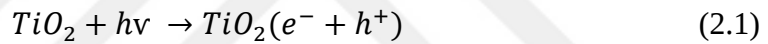
Şekil 2.7: IL-SPE'nin GNO yokluğunda (a), varlığında (b) ve GNO yokluğunda CR-GNO/IL-SPE'de (c) kaydedilen doğrusal tarama voltammogramları.

Alanyalıoğlu ve ekibi, GO'nun rGO'ya dönüşümünü elektro-kimyasal bir yöntem kullanarak gerçekleştirmişlerdir [43]. Bu işlem, bir tarafı indirgenmiş bir Janus GO/rGO kâğıdı üretmeyi amaçlamaktadır. GO, modifiye Hummers yöntemiyle grafitten üretilmiştir. Bu işlemde grafit, kuvvetli oksidanlarla işlenmiştir. Sonrasında, GO dispersiyonu saf suyla hazırlanmış ve bu dispersiyon vakum filtrasyonu ile polikarbonat membran üzerinde yoğunlaştırılarak serbest duran bir GO kâğıdı elde edilmiştir. GO kâğıdının bir yüzeyi elektro-kimyasal çözeltiye dik olarak daldırılmış ve bu yüzey hava/çözelti arayüzünde indirgenmiştir. İndirgeme işlemi sırasında, GO kâğıdı çalışma elektrodu, platin tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl (doymuş KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Bu aşamada, indirgeme potansiyeli ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca, kimyasal indirgeme yöntemi ile rGO kâğıdı da hazırlanmıştır. Bu yöntemde, GO kâğıdı %7.6 molar hidriodik asit (HI) çözeltisine daldırılmış ve bir saat bekletilmiştir. Kâğıt daha sonra etanol ve saf su ile yıkanmıştır. Janus GO/rGO kâğıdı, nemle karşılaştığında mekanik hareket (bükülme) gösteren bir nem aktüatörü olarak test edilmiştir. İndirgenen yüzeyin renk değişimi (koyu indigo) gözlemlenmiştir, bu da indirgeme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. XRD analizleri, GO'nun oksijen fonksiyonel grupları nedeniyle genişlemiş bir yapı sergilediğini, rGO (cr)'nin kimyasal indirgeme ile grafit benzeri düzenli bir yapıya sahip olduğunu ve rGO (er)'nin ise elektro-kimyasal indirgeme ile kısmen indirgenmiş olduğunu ve bu nedenle katmanlar arası mesafenin rGO (cr)'ye kıyasla daha geniş olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, her iki indirgeme

yönteminin de GO'nun indirgenmesinde etkili olduğunu, ancak yapı ve özellikler açısından bazı farklılıklar yarattığını göstermektedir.

2.5. TiO₂ Temelli Nanokompozitlerin H₂ Üretiminde Kullanılması

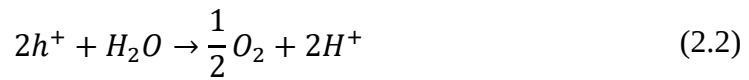
Fotoelektrokimyasal suyun parçalanması, su moleküllerini (H₂O) H₂ ve O₂ gazlarına ayırtmak için ışık enerjisini ve elektro-kimyasal reaksiyonları bir araya getiren bir süreçtir. Bu yöntem, özellikle sürdürülebilir hidrojen üretimi açısından büyük bir potansiyele sahiptir. TiO₂ temelli fotoelektrotlar, fotoelektrokimyasal suyun parçalanmasında yaygın olarak kullanılır çünkü güçlü fotokatalitik özelliklere sahiptirler ve kimyasal olarak stabildirler. TiO₂, UV ışığı absorbe ettiğinde, değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) elektronların e⁻ geçişine neden olur. Bu geçiş, değerlik bandında elektron eksiklikleri yani boşluklar h⁺ oluşturur. Bu temel süreç aşağıdaki eşitliklerle özetlenebilir:



Burada hν foton enerjisini, e⁻ elektronları ve h⁺ boşlukları temsil eder.

Fotouyarılmış e⁻ ve h⁺, TiO₂'nin yüzeyinde ve elektrolitle temas ettiği yerde kimyasal reaksiyonlara katılır:

h⁺ su moleküllerini oksitleyerek O₂ ve protonlar (H⁺) oluşturur.



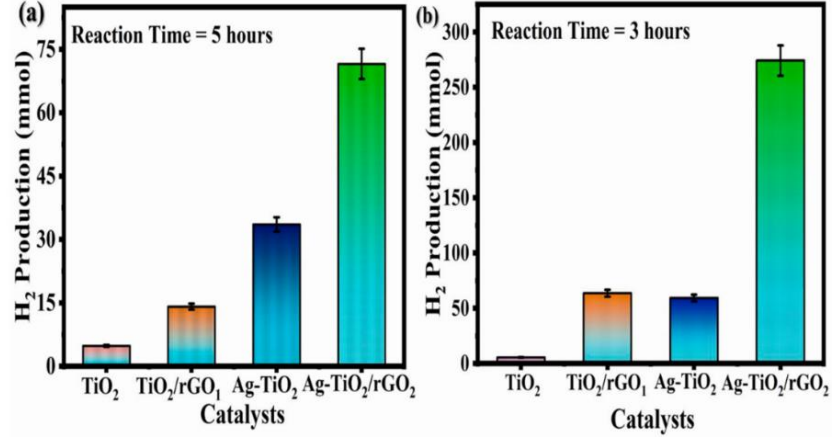
İletim bandındaki elektronlar, bir dış devre üzerinden katoda aktarılır ve burada protonlarla birleşerek H₂ oluşturur:



Bir PEC hücresi genellikle iki elektrot içerir: ışığa duyarlı bir fotoanot ve bir karşıt elektrot. TiO₂ temelli fotoanotlar, güneş ışığını absorbe eder ve fotoüretken e⁻ ve h⁺ çiftleri oluşturur. Bu elektronlar dış bir devreden geçerek karşıt elektroda ulaşır, h⁺'lar ise suyun oksitlenmesi için yüzeyde kalır. Böylece, PEC hücresi hem ışık enerjisini hem de elektriksel enerjiyi kullanarak su moleküllerini etkili bir şekilde ayrıştırır.

TiO₂ temelli nanokompozitler, PEC suyun parçalanması için önemli bir yarı iletken malzeme sınıfını temsil eder. Bu nanokompozitler, TiO₂'nin yarı iletken özelliklerini ve farklı katkı maddelerinin özelliklerini birleştirerek, güneş ışığının daha etkin bir şekilde emilmesini ve elektronların taşınmasını sağlar. Bu sayede, PEC sisteminin performansını artırabilirler. TiO₂ temelli nanokompozitlerin H₂ üretiminde kullanılması, fotoelektrokimyasal suyun parçalanması sürecini optimize etmeye yönelik bir stratejidir. Bu nanokompozitler, yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle modifiye edilmiş yüzey özellikleri sayesinde, suyun redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonlarını katalize edebilirler. Örneğin, platin gibi katalitik metallerin nanokompozitlere eklenmesi, hidrojen üretim verimliliğini artırabilir. Ayrıca, TiO₂ temelli nanokompozitlerin H₂ üretiminde kullanılması, PEC sisteminin fotokatalitik aktivitesini artırabilir. Bu nanokompozitler, güneş ışığının daha geniş bir spektrumunu absorbe edebilirler ve daha uzun süre fotokatalitik aktiviteyi sürdürebilirler. Bu da PEC sisteminin daha uzun süre etkin bir şekilde çalışmasını sağlar.

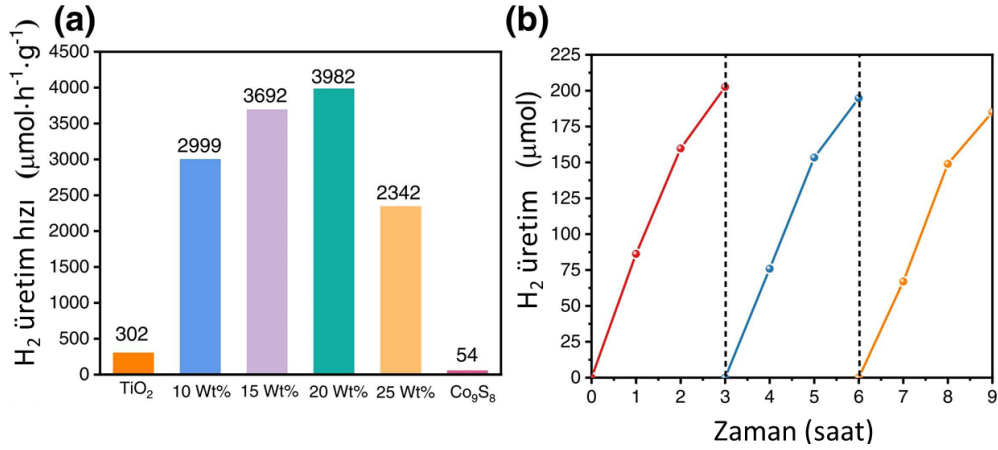
Pal ve çalışma arkadaşları, fotokatalitik hidrojen üretimini incelemek amacıyla Ag–TiO₂ ve çeşitli oranlarda rGO kaplı TiO₂ ve Ag–TiO₂ kompozitlerini kullanmışlardır [44]. Bu çalışmada, GO ve rGO sentezlenerek elde edilmiştir. Daha sonra, bu materyaller Ag–TiO₂ ve rGO kaplı TiO₂ ve Ag–TiO₂ nanokompozitleri oluşturmak için kullanılmıştır.



Şekil 2.8: 5 saat sonra H₂O bölünmesinden H₂ üretim miktarını (a) ve 3 saat UV ışınlamasından sonra metanolün dehidrojenasyonunu (b) gösteren histogramlar.

Fotokatalitik hidrojen üretimi, suyun parçalanması ve metanolün dehidrojenasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Ag-TiO₂/rGO₂ ve Ag-TiO₂/rGO₄ nanokompozitlerinin CH₃OH'un dehidrojenasyonu sürecinde 5 saatte 440–450 mmol ve suyun parçalanması sürecinde 7 saatte 105–135 mmol hidrojen üretimini en yüksek seviyede gösterdiğini ortaya koymuştur (Şekil 2.8). Bu sonuçlar, fotokatalitik hidrojen üretimi için bu kompozitlerin potansiyelini vurgulamaktadır.

Sun ve çalışma arkadaşları, in-situ çökelme hidrotermal yöntemi kullanarak Co₉S₈ ile süslenmiş TiO₂ nano kompozitleri sentezlemişlerdir [45]. Çalışmalarında, %20 Co₉S₈ eklenmesinin TiO₂'nin H₂ üretim oranını 302 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 'den 3982 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 'ye çıkardığını bulmuşlardır. Bu, TiO₂'ye kıyasla 13,2 kat ve Co₉S₈'e kıyasla 73,7 kat daha yüksek bir performans göstermektedir. Ayrıca, Co₉S₈/TiO₂ kompozitinin üç döngü H₂ üretim deneyinde mükemmel stabilite sergilediği belirtilmiştir (Şekil 2.9).

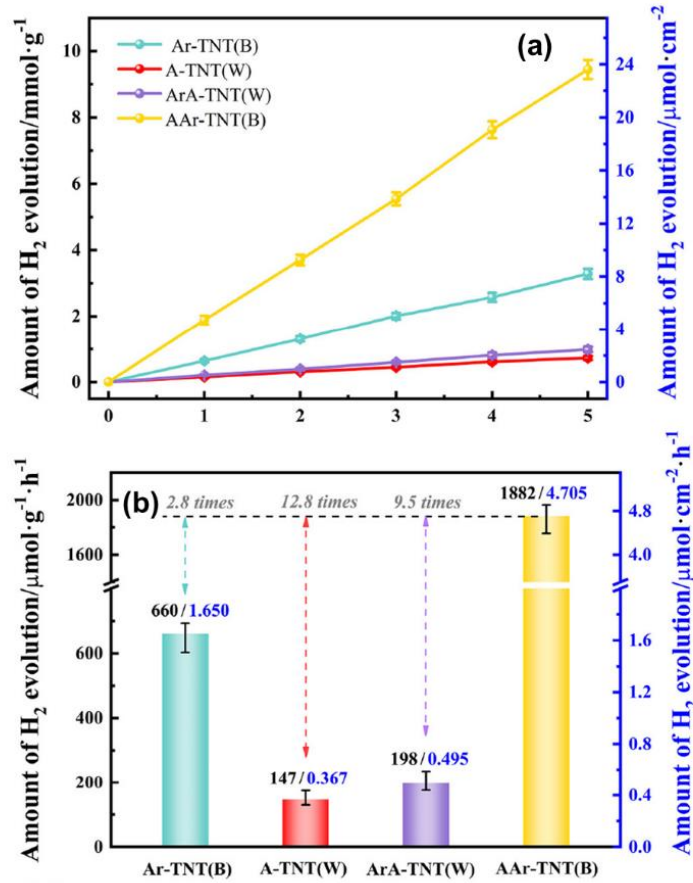


Şekil 2.9: (a) Örneklerin H₂ üretim oranı, (b) H₂ üretim kararlılığı testi.

Bu üstün H₂ üretim performansı birkaç ana faktöre dayandırılmaktadır. İlk olarak, Co₉S₈, TiO₂'nin ışık absorpsiyon aralığını 400 nm'den 800 nm'ye genişleterek ışık enerjisinin kullanım oranını artırmaktadır. İkinci olarak, Co₉S₈'nin eklenmesi, TiO₂ yüzeyinin su temas açısını 23,3°'den 5,4°'ye düşürerek süper-hidrofilik hale getirmiştir. Bu, katalizör yüzeyine daha fazla su molekülünün adsorbe olmasını sağlamaktadır ve H₂ üretiminde verimliliği artırmaktadır. Üçüncü olarak, Co₉S₈ ve TiO₂ arasında oluşan Co-O-Ti kimyasal bağları, yük taşıyıcıların ayrımını hızlandırarak daha yüksek reaktif bölgeler oluşturmakta ve böylece H₂ üretim verimliliğini artırmaktadır. Dördüncü olarak, Co₉S₈, S-şemalı heteroeklemde boşluk yakalama merkezleri olarak görev yapmaktadır. Bu durum, yüklerin ayrılmasını teşvik ederken, TiO₂ üzerindeki elektronların güçlü indirgeme yeteneğini korumasını sağlamaktadır. Sonuç olarak, bu çalışma, Co₉S₈'in güneş enerjisi dönüşüm uygulamalarında potansiyel bir malzeme olduğunu göstermekte ve yüzey özelliklerinin katalitik aktivite üzerindeki önemini vurgulamaktadır.

Xue ve ekibi, siyah TiO₂ üzerindeki oksijen boşluklarının ve lattice geriliminin fotokatalitik özellikleri üzerindeki etkisini kapsamlı bir şekilde araştırmışlardır [46]. Bu kapsamda, görünür ışık altında su bölünmesi deneyleri gerçekleştirilerek farklı TiO₂ örneklerinin hidrojen üretim miktarları karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, Ar-TNT(B), A-TNT(W) ve ArA-TNT(W) örneklerinin hidrojen üretim hızları sırasıyla 660, 147 ve 198 μmol g⁻¹ h⁻¹ olarak belirlenmiştir (Şekil 2.10). Bu bulgular, yüzey oksijen boşluklarının fotokatalitik hidrojen evrimini teşvik ettiğini ve indüklenmiş lattice geriliminin bu etkiyi artırdığını vurgulamaktadır. Özellikle, AAr-

TNT(B) örneğinde yüzey oksijen boşluklarının ve indüklenmiş lattice geriliminin sinerjistik etkisi altında elde edilen hidrojen üretim hızının $1,882 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($4.705 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, siyah TiO_2 'nin yüksek performanslı fotokatalizör olarak tasarlanmasında yeni bir strateji sunmaktadır. Ayrıca, AAr-TNT(B) örneğinin fotostabilitesinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir, bu da uzun vadeli kullanım potansiyelini artırmaktadır.



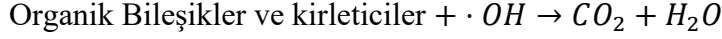
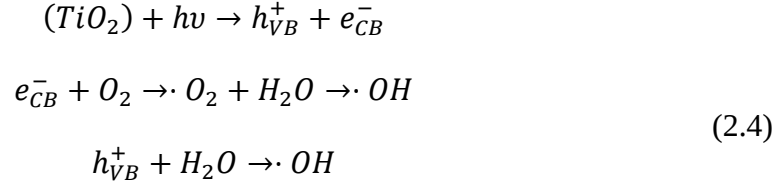
Şekil 2.10: Dört katalizör arasında hidrojen evrim hızlarının (a) ve veriminin (b) karşılaştırılması.

2.6. TiO_2 Temelli Nanokompozitlerin Organik Kirleticilerin Gideriminde Kullanılması

TiO_2 temelli nanokompozitlerin organik kirleticilerin gideriminde kullanılması, fotokatalitik parçalanma süreçlerini optimize etmeye yönelik bir stratejidir. Bu nanokompozitler, TiO_2 'nin fotokatalitik özelliklerini güçlendirerek ve farklı katkı

maddeleri ekleyerek organik kirleticilerin etkin bir şekilde parçalanmasını sağlayabilirler. Organik kirleticilerin fotokatalitik parçalanması, TiO_2 temelli nanokompozitlerin yüzey özelliklerinin ve katalitik aktivitesinin önemli olduğu bir süreçtir. Bu nanokompozitler, yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle modifiye edilmiş yüzey özellikleri sayesinde organik kirleticilerin adsorpsiyonunu ve fotokatalitik reaksiyonlarını artırabilirler. TiO_2 temelli nanokompozitlerin organik kirleticilerin gideriminde kullanılması, çeşitli uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir. Özellikle endüstriyel atık sulardaki organik kirleticilerin giderilmesi, içme suyu arıtımı ve hava kirliliğinin azaltılması gibi alanlarda etkili bir çözüm sunabilirler. Bu nanokompozitler, güneş ışığının kullanımıyla organik kirleticilerin doğrudan dönüşümünü ve yok edilmesini sağlayarak çevresel kirliliğin azaltılmasına katkıda bulunabilirler.

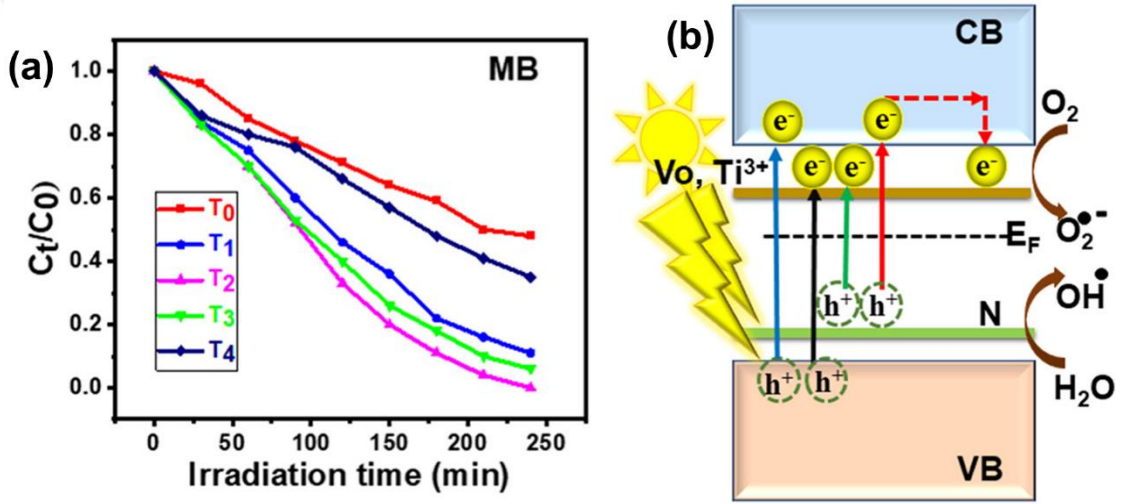
Organik bileşiklerin ve kirleticilerin TiO_2 yüzeyinde bozunma mekanizması, büyük ölçüde reaksiyon koşullarına ve organik molekülün yapısına bağlıdır. Genellikle, TiO_2 yüzeyinde adsorplanan organik moleküller, doğrudan tek elektron transferi yoluyla veya yüzeyde adsorbe olmuş hidroksil radikallerinin eklenmesiyle oksitlenir. Bu oksidasyon süreci, bir dizi radikalik ve hidroliz reaksiyonu sonucunda CO_2 ve H_2O 'ya dönüşür [47]. Eşitlik 2.4'te gösterildiği gibi PEC bir bozunmada, yeterli enerjiye sahip olan fotonlar, fotoanot olarak görev yapan TiO_2 ile etkileşime girerek e^-/h^+ çifti oluşturur. Oluşan h^+ iyonları oldukça kuvvetli oksidantlar olduğundan, su veya yüzeyde adsorplanmış organik moleküllerle reaksiyona girerek organik molekülün doğrudan oksidasyonuna veya su ile reaksiyon sonucu organik molekülün oksidasyonunda kullanılan çok kuvvetli $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumuna sebep olurlar. Oluşan e^-/h^+ çiftlerinden elektronlar ise adsorblanmış O_2 ile reaksiyona girerek değişik süper oksit türleri gibi kuvvetli oksidantlar oluştururlar [48], [49]. Örneğin, MB'nin TiO_2 fotoelektrokimyasal bozunmasında ortaya çıkan bu reaktif radikalik ve süper oksit türleri, oksidasyon reaksiyonlarında yük taşıyıcı olarak görev alırlar [50], [51].



Zhou ve çalışma arkadaşları, Bi_2Se_3 ve Bi_2Te_3 kuantum noktaları (QDs) ile hassaslaştırılmış TiO_2 nanorod (NR) dizilerinin, azo boyalarının fotoelektrokatalitik olarak gideriminde etkinliğini artırmayı amaçlamışlardır [52]. Bu çalışmada, FTO cam üzerine hidrotermal yöntemle TiO_2 NR'ler büyütülmüş, ardından spin-coating teknolojisi kullanılarak TiO_2 NR'lere Bi_2Se_3 ve Bi_2Te_3 QDs kaplanmıştır. Bu yapıların, Metil Turuncusu (MO) ve MB boyalarının PEC olarak gideriminde ne kadar etkili olduğu incelenmiştir. Bi_2Se_3/TiO_2 QD kompozitleri, 240 dakikada %91,8 oranında MO giderimi, Bi_2Te_3/TiO_2 QD kompozitleri ise 120 dakikada %99,1 oranında MB giderimi sağlamıştır. Bi_2Se_3 QDs ile modifiye edilmiş TiO_2 NR'ler, Bi_2Te_3 QDs ve saf TiO_2 NR'lere kıyasla MO ve MB'nin PEC gideriminde daha yüksek etkinlik göstermiştir. Bu çalışmada, QDs ile hassaslaştırmanın, boyaların daha hızlı ve etkin giderimine katkı sağladığı tespit edilmiştir.

Kanjilal ve ekibi, azot (N) dopingi ile TiO_2 nanotüplerin (TNT'lerin) iş fonksiyonunu modüle ederek, bu değişikliklerin MB gibi boyaların fotokatalitik bozunması üzerindeki etkilerini araştırmışlardır [53]. Azot dopingi, TiO_2 nanotüplerin görünür ışık altında fotokatalitik özelliklerini geliştirme potansiyeline sahip olduğu için, bu çalışma N-iyon implantasyonunun TNT'lerin elektronik yapısını ve boya bozunma verimliliğini nasıl etkilediğini anlamayı amaçlamışlardır. Ti folyo anodizasyon yoluyla nanotüplere dönüştürmüşlerdir. Anodizasyonu, %0,25 NH_4F içeren bir elektrolit çözeltisi kullanarak 50 V sabit voltaj altında gerçekleştirmişlerdir. Anodizasyon sonrası örnekleri, $500^\circ C$ 'de tavlayarak anataz fazı elde etmişlerdir. N-iyon implantasyonunu, 50 keV enerjide, 10^{14} - 10^{16} iyon cm^{-2} arasında değişen fluens aralığında yapmışlardır. XRD ve Mikro-Raman analizleri ile TNT'lerin kristal yapısını incelemişlerdir. XPS ile Ti^{3+} oluşumunu ve oksijen boşluklarının varlığını tespit etmişlerdir. Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) ve PL analizleri ile N-doping'in enerji seviyeleri ve yüzey potansiyel bariyerlerini nasıl etkilediğini

incelemişlerdir. Fotokatalitik aktiviteyi değerlendirmek için, MB'nin bozunma oranlarını ölçmüşlerdir (Şekil 2.11 (a)). Çalışmalarında, azot dopingli TiO_2 nanotüplerin (N-TNT) MB çözeltisini görünür ışık altında bozundurduğunu ve doping derecesine bağlı olarak %65'e varan oranlarda giderim elde ettiklerini rapor etmişlerdir. N-iyon implantasyonunun TiO_2 nanotüplerin iş fonksiyonunu düşürdüğünü ve oksijen boşlukları ile Ti^{3+} merkezlerinin artmasına neden olduğunu bulmuşlardır. Bu değişiklikler, N-TNT'lerin görünür ışık altında daha etkin hale gelmesini sağlayarak MB'nin bozunma verimliliğini artırmıştır. Böylece, azot dopinginin TiO_2 nanotüplerin fotokatalitik performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermişlerdir.

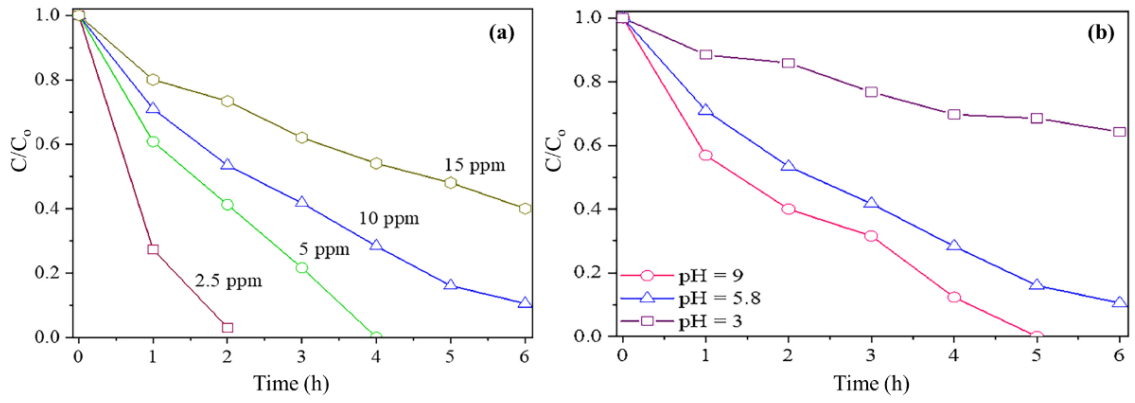


Şekil 2.11: (a) Görünür ışık aydınlatmasından sonra MB'nin fotokatalitik bozunması ve (b) boya bozunma sürecindeki yük transfer mekanizması ile şematik gösterimi.

Şekil 2.11 (b), MB moleküllerinin fotokatalitik bozunmasının azot dopingi yapılmış TiO_2 nanotüpler (N-TNT'ler) üzerindeki şematik mekanizmasını göstermektedir. Azot dopingi, TiO_2 nanotüplerin iş fonksiyonunu düşürerek e^-/h^+ çiftlerinin üretimini ve taşınmasını iyileştirir; bu da e^-/h^+ çiftlerinin etkin bir şekilde MB ile etkileşime girip, molekülleri CO_2 , H_2O ve diğer basit moleküllere dönüştürmesini sağlar. Şemada, azot dopingli N-TNT'lerin dopingsiz TNT'lere göre daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediği ve MB'nin bozunmasını hızlandırdığı gösterilmektedir. Bu etkinlik, azot

dopinginin enerji bant yapısını modüle ederek daha fazla katalitik aktif alan oluşturmaktan kaynaklanır.

Bahramian ve çalışma arkadaşları, MB fotokatalitik bozunumu üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [54]. Bu çalışmada, saf titanyum üzerine plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle TiO_2/CuO kaplamaları uygulanmış ve bu kaplamaların MB bozunumu üzerindeki fotokatalitik kapasitesi incelenmiştir. Çalışmada, CuO nanoparçacıklarının (NP'ler) MB bozunumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. PEO kaplamasına CuO NP'leri eklenerek kaplamanın morfolojisi ve faz kompozisyonu incelenmiş, CuO NP'lerinin varlığının fotokatalitik aktiviteyi artırdığı gözlemlenmiştir. MB çözeltilerinin çeşitli konsantrasyonları (2,5, 5, 10 ve 15 ppm) ve pH seviyeleri (3 ve 9) kullanılarak fotokatalitik bozunma testleri yapılmıştır. Fotokatalitik degradasyon işlemi, CuO NP'leri içeren kaplamaların MB çözeltileri üzerine uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar, görünür ışık altında 6 saat boyunca MB çözeltileriyle reaksiyona sokulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin değerlendirilmesi için UV-görünür spektrumunda 664 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri yapılmıştır. Maddenin konsantrasyonu 2,5 ppm'den 15 ppm'ye çıktıkça bozunma verimliliğinin azaldığı gözlemlenmiştir (**Şekil 2.12 (a)**). 15 ppm'lik çözelti için verimlilikte belirgin bir azalma saptanmıştır. Bu durum, bu konsantrasyondaki çözeltinin koyu mavi renginden kaynaklanmaktadır; bu renk, görünür ışığın katalizöre ulaşmadan önce önemli bir kısmını emerek katalizör içindeki elektronik uyarımı azaltmaktadır. pH 5,8'deki elektrostatik itme, fotokatalitik yüzey ile MB molekülleri arasındaki teması azaltarak fotodegradasyonun azalmasına yol açmaktadır. Buna karşın, negatif yüklü kaplama yüzeyi ile pozitif yüklü boya arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle fotodegradasyon, pH 9'da en yüksek seviyede bulunmuştur (**Şekil 2.12 (b)**). CuO NP'lerinin eklenmesiyle oluşturulan kaplamalar, MB konsantrasyonunun %76'sını bozundurmıştır. İyonize CuO NP'leri ile yapılan kaplamalar ise fotokatalitik verimliliği %90'a çıkarmıştır.



Şekil 2.12: Çözeltide değişen başlangıç konsantrasyonları (a) ve değişen pH seviyeleri (b) ile görünür ışık altında metilen mavisinin fotokatalitik bozunması.

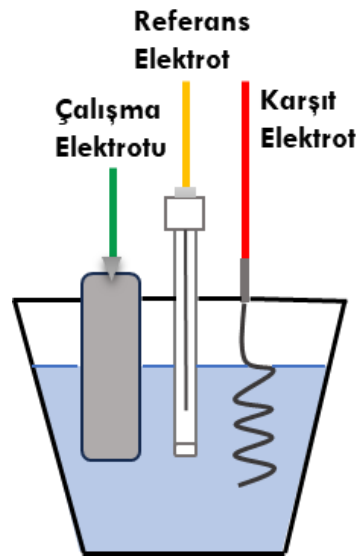
Bu tez çalışması, TiO_2 ve ERGO nanokompozit elektrotların basit ve çevre dostu bir elektrokimyasal yöntemle tek adımda, tek kaptaki ve eşzamanlı sentezlenmesi ile literatürde benzersiz bir yenilik sunmaktadır. Bu yöntem, toksik indirgeme ajanları veya yüksek basınçlı hidrojen kullanmadan, alkali toprak metal katyonları içeren bir elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. Böylelikle hem çevresel sürdürülebilirlik hem de ekonomik verimlilik açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Elektrokimyasal modifikasyon (EKM) ile elde edilen bu nanokompozit yapılar, Ti^{3+} kusurları ve oksijen boşlukları içermektedir. Bu kusurların bant aralığını kırmızıya kaydırması ve ışık Emilimini artırması, PEC hidrojen gazı üretim etkinliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak, çalışmamızda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplaka oluşumu ve Mg^{2+} iyonları ile elektroredüktif katkılama TiO_2/ERGO nanokompozitlerde Ti^{3+} kusurlarını oluşturduğu ve bu kusurların bant aralığını kırmızıya kaydırarak ışık Emilimini artırdığı gösterilmiştir. Bu yenilikçi yaklaşım, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotlarının suyun parçalanması ve organik kirleticilerin bozundurulmasında herhangi bir harici potansiyele ihtiyaç duymadan üstün performans sergilemesini sağlamaktadır. Çalışmamız, bu alanda öncü bir rol oynayarak, çevre dostu enerji üretimi ve atık su arıtımı uygulamalarında önemli katkılar sunmakta ve gelecekteki araştırmalar için sağlam bir temel oluşturmaktadır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği iki veya üç elektrotlu olabilen ve bir potansiyostat veya galvanostat ile çalışabilen hücrelerdir. Birincisi daha basit bir konfigürasyonu temsil ederken, indirgeme ve yükseltgeme potansiyellerini doğru bir şekilde belirlemede, zaman içinde elektrot potansiyeli dalgalanmalarını yönetmede ve potansiyel kontrollü elektrolizi gerçekleştirememesi gibi sınırlamalara sahiptir. Buna karşılık, üç elektrotlu sistemler, karşıt, çalışma ve referans elektrotları bulunduran, potansiyeli hassas bir şekilde belirlemeyi ve kontrollü potansiyel uygulamasını kolaylaştırarak, moleküler düzeyde kimyasal reaksiyonların daha ayrıntılı anlaşılmasını sağlar. Uygun referans elektrotları kullanılarak çalışma elektrotundaki potansiyel belirlenir ve çalışma ile karşıt elektrotlar arasında hızla değişen bir potansiyelin uygulanmasına olanak sağlanır. Eş zamanlı olarak sistemin akım akışı bir potansiyostat vasıtasıyla kaydedici kullanılarak kaydedilir. **Şekil 3.1**'de elektrokimyasal bir hücre sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1: Elektrokimyasal hücre sisteminin şeması.

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre konfigürasyonunda sistem, her biri kritik bir fonksiyona hizmet eden üç farklı elektrottan oluşur. Birincil elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği alan olan çalışma elektrotu genellikle platin, altın, grafit, camsı karbon, FTO veya diğer inert iletken maddeler gibi malzemelerden oluşur. Bu elektrotun temel rolü, kendisi herhangi bir önemli kimyasal değişikliğe uğramadan belirli elektrokimyasal süreçlerin gerçekleşmesini ve incelenmesini mümkün kılmaktır. Referans elektrot, çalışma elektrotundaki potansiyelin ölçüldüğü kararlı ve kesin olarak bilinen bir elektrokimyasal potansiyelin sağlanması açısından çok önemlidir. Birincil işlevi, çalışma elektrodunda sabit bir potansiyelin korunması, böylece incelenen elektrokimyasal süreçlerin kontrollü ve tutarlı koşullar altında gerçekleşmesini sağlamaktır. Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl), SCE veya standart hidrojen elektrotu (SHE) dahil olmak üzere ortak referans elektrotları, elektrokimyasal araştırmalar boyunca tutarlı ve iyi tanımlanmış bir potansiyel sağlar ve böylece karşılaştırma ve analiz için güvenilir bir kıyaslama sunarlar. Eş zamanlı olarak karşıt elektrot, elektrokimyasal hücre içindeki elektrik devresinin tamamlanmasını sağlar. Platin, grafit veya diğer iletken elementlerden oluşan karşıt elektrot, deneyler sırasında akımın akışını kolaylaştırır. Bu üç elektrot uyum içinde hassas ve kontrollü elektrokimyasal ölçümler için gerekli çerçeveyi sağlar. Farklı rolleri, malzeme bilimi, enerji depolama, korozyon önleme ve kimyasal sentez gibi alanlardaki temel araştırmalar ve çeşitli uygulamalar için deneysel sonuçlarda doğruluk ve güvenilirliğin korunmasına katkıda bulunur.

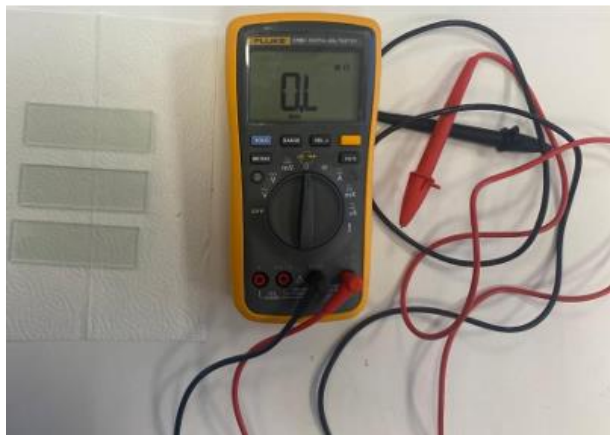
Bu tez sürecinde FTO kaplı cam çalışma elektrotu, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

Çalışma elektrotları, elektrokimyasal sistemlerde önemli bir bileşendir ve ilgilenilen birincil elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve katalizlendiği yerdir. Elektrokimyasal reaksiyon çalışma elektrotu ile analit çözeltisinin arayüzünde gerçekleşir. Çeşitli elektrokimyasal süreçlerin incelenmesini, anlaşılmasını ve analizini kolaylaştırmada temel bir rol oynarlar. Uygun bir çalışma elektrotunun seçimi, deneylerin doğruluğunu ve sonucunu doğrudan etkilediği için çok önemlidir. Bu elektrotlar tipik olarak iletken, inert ve stabil malzemelerden yapılmış olup, incelenen elektrokimyasal reaksiyonlara aktif olarak katılmamalarını sağlar. Çalışma

elektrotları için kullanılan yaygın malzemeler arasında camsı karbon, FTO, platin, altın, karbon bazlı malzemeler (grafit gibi) veya diğer metal elektrotlar bulunur. Çalışma elektrotu malzemesinin seçimi, elektrokimyasal reaksiyonun doğası, kullanılan elektrolit, potansiyel aralığı ve yapılan ölçümlerin hassasiyeti gibi deneyin özel gereksinimlerine bağlıdır.

Çalışma elektrodunun yüzey alanı, pürüzlülük ve homojenlik gibi yüzey özellikleri, elektrotun performansını ve arayüzde meydana gelen elektrokimyasal işlemlerin verimliliğini önemli ölçüde etkiler. Çalışma elektrodunun yüzeyini parlatmak, değiştirmek veya kaplamak gibi teknikler, elektrokimyasal özelliklerini ve reaktivitesini arttırmak için kullanılır. Ayrıca, çalışma elektrotları, özelliklerini belirli elektrokimyasal çalışmalara uyarlamak için sıklıkla belirli bileşikler veya nanopartiküller ile işlevselleştirilir veya değiştirilir. Bu modifikasyon, çeşitli katalitik süreçlerin araştırılmasına, sensör geliştirilmesine ve spesifik redoks reaksiyonlarının veya elektrokimyasal kinetiklerin incelenmesine olanak tanır. Genel olarak, çalışma elektrodunun seçimi ve hazırlanması, elektrokimyasal araştırmalarda, ölçümlerin doğruluğunun, duyarlılığının ve özgüllüğünün belirlenmesinde ve çeşitli bilimsel ve teknolojik uygulamalarda elektrokimyasal olayların başarılı bir şekilde anlaşılmasında kritik öneme sahiptir.

Güneş ışığını kullanarak çalışacak fotoelektrotlar geliştirdiğimiz bu tez kapsamında çalışma elektrodu olarak şeffaf ve geçirgen olması sebebiyle yaklaşık olarak $10 \Omega \text{ cm}^{-2}$ direncine sahip FTO camlar kullanılmıştır (**Şekil 3.2**).



Şekil 3.2: FTO çalışma elektrotları.

Elektrokimyasal depozisyon için kullanılan FTO elektrotları için temizlik prosesi şu adımları içermektedir: 15 dk boyunca etanol içerisinde sonikasyon (ultrasonik banyoda), 15 dk boyunca deiyonize su içerisinde sonikasyon (ultrasonik banyoda).

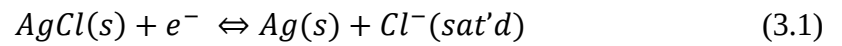
Referans elektrotları, çalışma elektrodundaki potansiyelin ölçüldüğü kararlı ve bilinen bir elektrokimyasal potansiyel sağlayan, elektrokimyasal ölçümlerde çok önemli bir bileşendir. Elektrokimyasal deneylerde doğruluk, güvenilirlik ve tutarlılığın sağlanmasında önemli bir rol oynarlar ve elektrokimyasal potansiyel için bir referans noktası görevi görürler. Yaygın referans elektrot türleri arasında Ag/AgCl elektrot, SCE ve SHE bulunur. Elektrokimyada, SHE potansiyeli 25 °C’de hidrojen iyonları aktivitesi 1 iken, 0 V olarak tanımlanan standart referans elektrotu olarak kabul edilir. Ancak karmaşıklığı ve kullanım elverişsizliği nedeniyle pratik deneylerde yaygın olarak kullanılmaz. SCE, çeşitli elektrokimyasal çalışmalarda referans elektrot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Doymuş bir potasyum klorür çözeltisi içindeki cıva-cıva klorür arayüzünden oluşur. SCE'nin potansiyeli kararlı ve tekrarlanabilirdir, bu da onu birçok elektrokimyasal uygulamada tercih edilen bir referans elektrotu haline getirir. Gümüş klorürle kaplanmış gümüş bir telden oluşan Ag/AgCl elektrotu yaygın olarak kullanılan başka bir referans elektrottur. Çeşitli elektrolitlerde kararlı ve iyi tanımlanmış bir potansiyel sunar ve bazı deneysel koşullara daha az duyarlıdır, bu da onu birçok elektrokimyasal kurulum için pratik kılar. Referans elektrotları deneyler sırasında sabit bir potansiyeli koruyarak çalışma elektrodundaki potansiyelin doğru ve güvenilir ölçümlerini sağlar. Belirli bir referans elektrotunun seçimi deneyin doğası, elektrolit ve potansiyel ölçümlerin istenen hassasiyeti ve stabilitesi gibi faktörlere bağlıdır.

Deneylerimizde referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. **Şekil 3.3**'de Ag/AgCl referans elektrodu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Ag/AgCl referans elektrodu.

Bir Ag/AgCl referans elektrot, gümüş tel elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanması ve bu telin AgCl-KCl yönünden aşırı doymuş bir çözelti içerisine daldırılması sonucunda elde edilir. Ag/AgCl elektrodu için yarı hücre tepkimesi Eşitlik 3.1’de gösterilmiştir.



Elektrot potansiyeli,

$$E = E_{Ag/AgCl}^{\circ} - 0.059 \log a_{Cl^-}$$
 (3.2)

Eşitlik 3.2 ile verilebilir. Ag/AgCl elektrotunun potansiyeli, SHE’e karşı 25°C’da 199 mV olarak ölçülmüştür.

Elektrokimyasal sistemlerde karşıt elektrotlar, hücre içindeki elektrik devresinin tamamlanmasından sorumlu temel elemanlardır. Elektrokimyasal süreçlerin kontrollü ve tutarlı koşullar altında gerçekleşmesini sağlayarak, çalışma elektrodunda sabit bir potansiyelin korunmasında kritik bir rol oynarlar. Genellikle platin, grafit veya diğer iletken elementler gibi malzemelerden yapılan karşıt elektrot malzemesinin seçimi önemlidir. Malzemenin yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal stabilite ve meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlara karşı inertlik sergilemesi gerekir. Platin, mükemmel iletkenliği ve korozyon direnci nedeniyle tercih edilen bir malzemedir ve bu da onu çeşitli elektrokimyasal uygulamalara uygun hale getirir. Grafit ayrıca, özellikle daha uygun maliyetli kurulumlarda veya grafitin mekanik sağlamlığı ve elektrik iletkenliği gibi belirli özelliklerinin avantajlı olduğu durumlarda sıklıkla kullanılır. Karşıt elektrotun birincil işlevi, elektrik devresini tamamlayarak elektronların akışına izin vermektir. Deney sırasında yüklerin dengelenmesine ve çalışma elektrodunda sabit bir potansiyelin korunmasına yardımcı olur. Bu stabilite, özellikle döngüsel voltametri veya kronoamperometri gibi tekniklerde doğru ölçümler ve kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar için çok önemlidir. Karşıt elektrotun tasarımı ve özellikleri, elektrokimyasal hücrenin genel performansını etkiler. Elektrot yüzeyinin yüzey alanı, geometrisi ve homojenliği gibi faktörler, kararlı bir potansiyelin korunmasındaki verimliliğini etkiler. Doğru ve güvenilir elektrokimyasal ölçümler sağlamak için elektrot yüzeyi boyunca potansiyel dağılımında tekdüzelik ve stabilitenin sağlanması esastır.

Bu tez kapsamında karşıt elektrot olarak sarmal platin tel ve platin plakalar kullanılmıştır (**Şekil 3.4**).



Şekil 3.4: Platin tel ve platin plaka karşıt elektrotlar.

3.1.3. Çözücü ve Destekleyici Elektrolit

Çözücü, elektroaktif türlerin çözünmesi için bir ortam görevi görür, elektrot arayüzlerinde hareketliliklerini ve etkileşimlerini kolaylaştırır. Elektrokimyada kullanılan yaygın çözücüler arasında su (sulu çözeltiler), çeşitli organik çözücüler (asetonitril, dimetil sülfoksit veya etanol gibi) veya karışık çözücü sistemleri kullanılabilir. Bu çözücüler, belirli elektroaktif türleri çözme yeteneklerine, çalışılabilir potansiyel pencerelerine ve elektrot malzemeleriyle uyumluluklarına göre seçilir. Destekleyici elektrolit, tipik olarak tuz gibi iyonik bir bileşik, çözeltide hareketli iyonlar sağlayarak iletkenliğini arttırmak için çözücüye eklenir. Bu iyonlar elektrik akımının iletilmesine yardımcı olur ve elektrokimyasal hücredeki yükleri dengelemeye hizmet ederek redoks reaksiyonları sırasında elektronların düzgün akışını sağlar. Yaygın destekleyici elektrolitler, spesifik deneysel gereksinimlere bağlı olarak potasyum klorür (KCl), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve diğerleri gibi tuzları içerir. Çözücü ve elektrolitin seçilen elektrotlarla ve elektroaktif türlerle uyumluluğu, çeşitli elektrokimyasal çalışmalar ve uygulamalarda güvenilir ve tutarlı sonuçlar elde etmek için esastır.

3.1.4. Kimyasallar ve Cihazlar

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar **Tablo 3.1**'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler.

Kimyasal Adı	Üretici Firma
Titanyum oksisülfat (TiOSO_4)	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	Sigma-Aldrich
Potasyum nitrat (KNO_3)	Sigma-Aldrich
Grafen oksit (GO) Sulu dispersiyonu ağırlıkça %2,0	Nanografi
Potasyum hidroksit (KOH)	Sigma-Aldrich
Sodyum sülfat (Na_2SO_4)	Sigma-Aldrich
Metilen mavisi (MB)	Sigma-Aldrich
Etanol	Isolab
Magnezyum Klorür (MgCl_2)	Sigma-Aldrich

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan cihazlar **Tablo 3.2**'de sunulmuştur.

Tablo 3.2: Laboratuvar çalışmalarında ve karakterizasyonda kullanılan cihazlar.

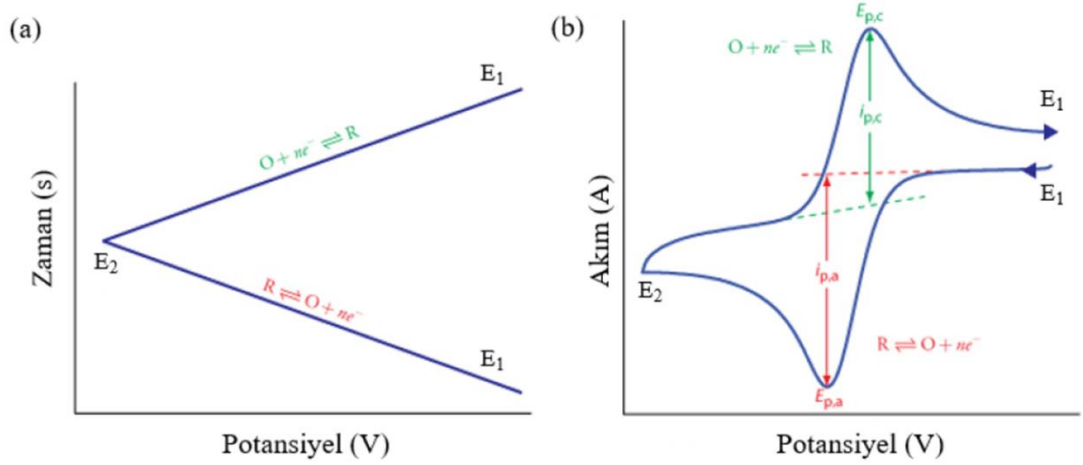
Cihaz Adı	Marka/Model	Bulunduğu Yer
Potansiyostat	Gamry 1010	GTÜ
Solar simülatör	Solar Light-16S	GTÜ
Tavlama fırını	OptoSense	GTÜ
SEM	Philips XL 30 SFEG	GTÜ
TEM	FEI TALOS F200S	BAYÜ/BUMER
XRD	Rigaku X-ray Diffractometer D-MAX 2200	GTÜ
XPS	Specs Flex	ATAÜNİ/DAYTAM
UV-Vis Spektroskopisi	Shimadzu 2001	GTÜ

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Doğrusal tarama voltametri, zaman içinde potansiyelde sürekli doğrusal bir değişim sırasında uygulanan potansiyelin (voltajın) bir fonksiyonu olarak bir elektrokimyasal sistemin akım tepkisini incelemek için kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu yöntem redoks süreçlerini, elektrot reaksiyonlarının kinetiğini ve çeşitli analitlerin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. LSV sırasında, çalışma elektrodunun potansiyeli (E) referans elektroda göre sabit bir tarama hızında (v) doğrusal olarak taranır. Potansiyel, sabit bir hızda başlangıç değerinden son değere sürekli olarak değiştirilir ve tipik olarak saniye başına volt ($V s^{-1}$) olarak ifade edilir. Potansiyel taraması ilerledikçe, elektrokimyasal hücreden akan akım (I) bir potansiyostat kullanılarak ölçülür. Akım yanıtı, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve bir voltamogram (akıma karşı potansiyel grafiği) oluşturulur.

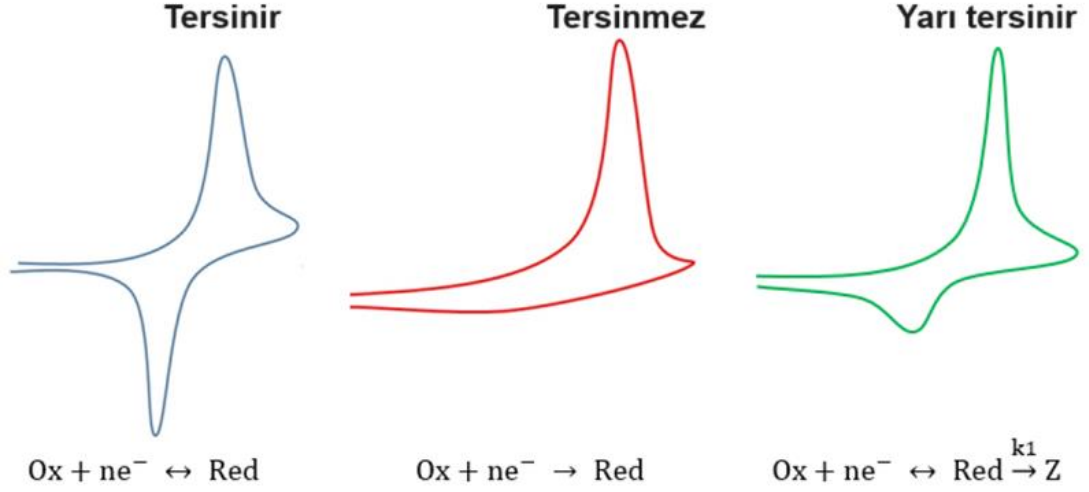
Döngüsel voltametri, redoks süreçleri, elektrot yüzey özellikleri ve elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi sağlama yeteneği nedeniyle malzeme bilimi, elektrokimya, batarya, çevresel analiz, korozyon ve sensör geliştirme gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik bir döngüsel voltamogramdaki tepe noktaları, yükseltgeme veya indirgeme işlemleri gibi spesifik elektrokimyasal olaylara karşılık gelir. Tepe potansiyelleri (maksimum akımın meydana geldiği potansiyel) elektroaktif türün indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri ve termodinamiği hakkında bilgi verirken, tepe akımları elektroaktif türlerin kinetiği, tersinirliği ve konsantrasyonları hakkında incelemeler sunar.



Şekil 3.5: (a) Çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel ve (b) döngüsel voltamogram.

Şekil 3.5'te gösterilen durumda, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla değişirken referans elektroda göre E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline sabit bir tarama hızıyla ilerler. E_2 dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında tarama yönü tersine çevrilir ve aynı tarama hızıyla E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline doğru tarama yapılır. Potansiyel taraması sonucunda, çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasındaki akım, potansiyele karşı çizilerek grafiksel olarak gösterilir. Bu akım-potansiyel grafiğine voltamogram adı verilir.

Döngüsel voltametri bağlamında, tersinir, tersinmez ve yarı tersinir terimleri, elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların doğasına bağlı olarak farklı elektrokimyasal süreç türlerini ifade eder. Bu terimler, döngüsel voltammetri deneyi sırasında elde edilen voltammogramın şekli ve özellikleri ile karakterize edilir. Şekil 3.6 tersinir, tersinmez ve yarı tersinir voltamogramları göstermektedir.



Şekil 3.6: Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir voltamogramlar ve temel reaksiyonları.

Elektrokimyasal ölçümler sırasında akım ve uygulanan potansiyel arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimi olan voltamogramlar, elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların doğasına bağlı olarak değişir. Tersinir bir elektrokimyasal süreçte hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonları kolayca gerçekleşir ve voltamogram üzerinde iyi tanımlanmış, simetrik pik şekilleri sergiler. Elektrot yüzeyinde önemli adsorpsiyon veya kütle transferi sınırlamaları olmaksızın hızlı ve verimli elektron transfer kinetiğini gösterir. Tersinmez bir elektrokimyasal süreç, döngüsel voltametrinin deneysel koşulları altında kolayca tersine dönmeyen reaksiyonları içerir. Bu, yavaş kinetikten veya geri dönüşümsüz dönüşümlere yol açan diğer faktörlerden kaynaklanabilir. Voltammogramda geniş, asimetrik pikler veya iyi tanımlanmış pikler yoktur. Elektrot yüzeyindeki yavaş veya karmaşık kinetiği, adsorpsiyon etkilerini veya tersinmez kimyasal dönüşümleri yansıtır. Yarı tersinir bir elektrokimyasal süreç, tersinir ve tersinmez uçlar arasında yer alır. Bir miktar tersinirlik sergileyen ancak tamamen tersinir olmayan reaksiyonları içerir. Orta derecede kinetik ve adsorpsiyon etkilerinden dolayı elektrokimyasal reaksiyonların kısmi tersine çevrilebilirliğini gösterir. Kısacası, döngüsel voltametride tersinir süreçler hızlı ve etkin elektron transferini gösteren iyi tanımlanmış, simetrik pikler gösterir. Tersinmez süreçler, yavaş kinetik veya tersinmez dönüşümler nedeniyle net pik şekillerinden yoksundur. Yarı tersinir süreçler, elektrokimyasal reaksiyonların kısmi tersinirliğini düşündüren bu uç noktalar arasında özellikler sergiler. Bu ayrımları anlamak, elektrot

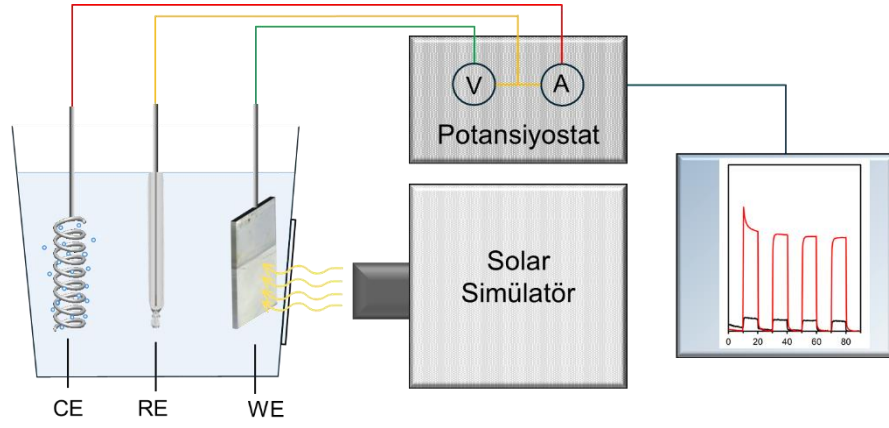
arayüzlerindeki elektroaktif türlerin davranışını yorumlamak ve voltammetrik deneylerden kinetik ve termodinamik bilgi çıkarmak için çok önemlidir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda TiO_2/ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal olarak sentezi için döngüsel voltametri tekniği kullanılmıştır.

Kronoamperometri, sabit bir uygulanan potansiyel altında zamanın bir fonksiyonu olarak bir elektrokimyasal sistemin akım tepkisini incelemek için kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu teknik özellikle elektrot kinetiği, difüzyon, adsorpsiyon ve elektrot yüzeyinde meydana gelen diğer elektrokimyasal reaksiyonlar gibi süreçleri araştırmak için kullanılır. Referans elektroda göre çalışma elektroduna sabit bir E uygulanır ve ortaya çıkan I zamanın (t) bir fonksiyonu olarak ölçülür. Kronoamperometri kullanılarak fotoakımın ölçülmesi, aydınlatma altında bir yarı iletken veya fotoaktif malzemede fotouyarılmış e^-/h^+ tarafından üretilen akım tepkisinin incelenmesini içerir. Bu teknik, fotoelektrokimyasal sistemlerde yük taşıyıcı üretimi, taşınması ve rekombinasyon süreçlerinin verimliliği ve kinetiği hakkında değerli bilgiler sağlar.

Bu düzeneğe, fotoaktif bir malzemeden (örneğin TiO_2 , CdS veya perovskit gibi bir yarı iletken) yapılmış bir çalışma elektrodu belirli bir dalga boyundaki ışıkla aydınlatılır. Yük ayrılmasını ve toplanmasını teşvik etmek için çalışma elektroduna bir referans elektroda (örneğin Ag/AgCl) göre sabit bir E uygulanır. Fotoaktif malzeme yeterli enerjideki (bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük) fotonları absorplandığından, elektron boşluk çiftleri (eksitonlar) üretilir. Fotouyarılmış elektronlar ve boşluklar, uygulanan potansiyel nedeniyle elektrot yüzeyine göç ederek harici devrede bir akım akışına (fotoakım) yol açar.

Bu tez kapsamında, fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi **Şekil 3.7**'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.

3.2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu, bu malzemelerin kullanılacağı uygulama alanları açısından son derece önemlidir. Bu nedenle, yüzey karakterizasyonunu sağlayan ve kompozitlerin morfolojisine ilişkin bilgi sunan SEM ve TEM gibi elektron mikroskopları kullanılmaktadır. Bu mikroskoplar, bir elektron demeti ile yüzeyi etkileyerek yüzeyden gelen elektronları toplar ve bu elektronları görüntüye dönüştürür.

SEM ve TEM, malzemenin morfolojik ve topolojik özellikleri hakkında bilgi sağlar. Ayrıca, SEM'e bağlı bir dedektör aracılığıyla karakteristik X-ışınları enerji açısından ayrılarak tespit edilebilir. Bu da elementel analiz için olanak sağlar. TEM ise yüksek çözünürlüklü görüntüleme sağlamanın yanı sıra elementel analizi de mümkün kılar. Bu teknikler, nano kompozit malzemelerin yapısını, boyutunu, dağılımını ve bileşimini ayrıntılı olarak incelemek için kullanılan güçlü araçlardır. Bu analizler, nano kompozitlerin sentezinden uygulamaya kadar olan süreçlerde malzeme performansını anlamak ve optimize etmek için kritik öneme sahiptir.

XRD, kristal yapıların ve kristalin yapısal özelliklerin analiz edilmesi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, kristalin düzenli yapıları x-ışını demeti ile ışınlar maruz bırakılır ve bu ışınlar kristal yapının düzenlenmesinden dolayı saçılır. Saçılan x-ışınları, kristalin yapıyı oluşturan atomların düzenlemesi hakkında bilgi sağlar. XRD analizi, örneklerin kristalin yapılarını belirlemek, faz analizi yapmak, tane boyutu ve kristalitenin belirlenmesi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır.

XPS, yüzey kimyasal analiz için kullanılan bir tekniktir. X-ışını demeti ile yüzey bir elektron demetiyle bombardımana tutulur ve bu elektron demeti ile yüzeyden çıkan fotoelektronlar analiz edilir. Çıkan elektronların enerjisi, yüzeydeki elementlerin kimyasal bağlanma durumu hakkında bilgi verir. XPS analizi, yüzey bileşimi, kimyasal durumlar, yüzey temizliği ve yüzey reaksiyonları gibi konuları incelemek için kullanılır. Bu teknik, malzeme yüzeylerinin karakterizasyonu ve yüzey kimyasal özelliklerinin anlaşılması için önemlidir.

UV spektroskopisi, maddenin UV bölgesindeki ışığı absorbe etme özelliğini inceleyen bir tekniktir. Bu teknikte, örneğe UV ışığı gönderilir ve örneğin absorpsiyon spektrumu kaydedilir. Bu spektrum, örneğin moleküler yapıları hakkında bilgi sağlar. UV spektroskopisi, organik bileşenlerin tespiti, konsantrasyon belirleme, kimyasal reaksiyonların izlenmesi gibi birçok uygulamada kullanılır. Özellikle organik bileşenlerin analizinde ve moleküler yapıların belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Difüze Reflektans Spektroskopisi (DRS), bir malzemenin yüzeyinden gelen ışığın difüz olarak yansıtılması ve Emilimi üzerinden malzemenin optik özelliklerini inceleyen bir tekniktir. Bu teknik, özellikle katı haldeki malzemelerin optik özelliklerini belirlemek için kullanılır. DRS'de, bir malzeme üzerine geniş bir spektrumda (genellikle UV ve yakın kızılötesi) ışık demeti gönderilir. Bu ışık demeti, malzeme yüzeyinden yansır veya emilir. Yansıyan ışığın dalga boyu ve yoğunluğu, malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi sağlar. DRS analizi, bir malzemenin opaklığını, yarı geçirgenliğini, renklenme özelliklerini ve band yapısını belirlemek için kullanılır. Özellikle yarı iletkenler, fotovoltaiik malzemeler, boya ve kaplamalar gibi birçok endüstriyel ve bilimsel alan için önemli bir karakterizasyon tekniğidir.

Bu tez kapsamında, bu teknikler, malzemelerin kimyasal, yapısal, optik ve yüzey özelliklerini ayrıntılı olarak analiz etmek için kullanılan karakterizasyon yöntemleridir. Malzemelerin karakterizasyonunda ve özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynarlar, bu da malzemelerin tasarımı, sentezi ve uygulamaları üzerinde önemli etkilere sahiptir.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. TiO₂/ERGO Nanokompozit Elektrotların Üretimi ve Elektrokimyasal Modifikasyonu

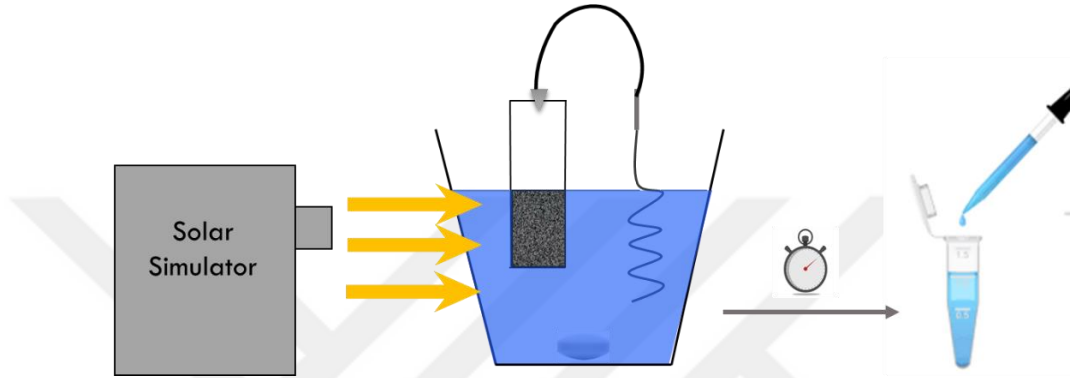
TiO₂/ERGO nanokompozitleri daha önce bildirilen literatüre dayanarak üretilmiştir [12], [40]. FTO cam elektrotlar (yaklaşık 10 Ω cm⁻²) 15 dakika boyunca etanol ve deiyonize su (DI) içinde sonikasyona tabi tutuldu. Çalışma elektrotu olarak FTO, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu (3,0 M KCl içerisinde) içeren bir elektrokimyasal hücre, ortam koşullarında potansiyel kontrollü birikim yapmak üzere kuruldu. Elektrodepozisyon işlemi GO (2.0 mg mL⁻¹), 0,16 M TiOSO₄, 0,10 M KNO₃ ve 0,20 M H₂O₂ karışımından oluşan sulu bir çözelti içinde gerçekleştirilmiştir. TiO(OH)₂/ERGO nanokompozitler, karıştırılan çözeltide 60 dakika boyunca -1,40 V'da doğrudan FTO substratı üzerine biriktirilmiştir. Elektrodepozisyonundan sonra, TiO(OH)₂/ERGO nanokompozit elektrot DI su ile yıkandı, Ar gazı kullanılarak kurutuldu ve TiO₂/ERGO nanokompozitlerine dönüştürmek için 600°C'de 4 saat tavlandı. Daha sonra, TiO₂/ERGO-FTO elektroduna katodik potansiyel uygulanarak 0,10 M MgCl₂ sulu çözeltisine daldırılmış üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal modifikasyon gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Fotoelektrokimyasal Hücrede H₂ üretimi ve Metilen Mavisi Giderimi

Bu tez kapsamında, TiO₂/ERGO fotoelektrotları, MgCl₂ çözeltisinde elektroindirgeme modifikasyonundan önce ve sonra, H₂ üretmek üzere PEC suyun parçalanması için değerlendirilmiştir. Görünür bölgede yüksek aktiviteye sahip olan Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO elektrotları, dışarıdan harici potansiyel uygulamadan, 2-elektrotlu 2-kompartımanlı ve 1,0 V'luk sabit bir potansiyelde 3-elektrotlu 2-kompartımanlı 1 M KOH içeren hücrede suyun fotoelektrokimyasal parçalanması ile H₂ gazı üretiminde kullanılmıştır. Modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden O₂ gazı çıkarken, Pt tel üzerinden H₂ gazının çıkışı gözlenmiş ve volümetrik olarak ölçülmüştür.

Bu tez kapsamında, Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO elektrotların MB'nin giderimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. TiO₂/ERGO elektrodunun Mg²⁺ iyonları ile modifikasyonundan sonra, çalışma elektrodu olarak hazırlanan fotoelektrotlar, Na₂SO₄

destek elektroliti ve MB içeren iki elektrotlu hücrede, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılarak test edildi. Hücrenin içinde, deney süresince çözelti sürekli olarak manyetik bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Fotoelektrotların üzerine solar simülatör vasıtasıyla ışık düşürülmüş ve belirli süre aralıklarında çözeltiden toplanan numunelerin UV-Vis spektrumları alınmıştır. Deney düzeneği şematik olarak **Şekil 3.8'de** gösterilmiştir.



Şekil 3.8: İki elektrotlu bir hücre sisteminde metilen mavisi bozunmasının şematik gösterimi.

Fotoelektrokimyasal giderim için %giderim miktarı absorbans değerleri ve buna bağlı olarak belirlenen konsantrasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır. %Giderim miktarının hesaplaması için aşağıdaki Eşitlik 3.3 kullanılmıştır:

$$\%Giderim\ miktarı = \frac{(A_o - A_t)}{A_o} \times 100 \quad (3.3)$$

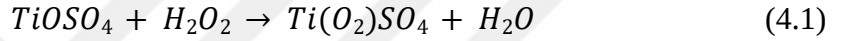
Bu denklemde A_o başlangıç çözeltisinin absorbans şiddetini ve A_t belirli bir t anında alınan numunenin absorbans şiddetini ifade etmektedir.

Fotoelektrokatalitik sürecin etkinliğini anlamak ve optimize etmek için başlangıç konsantrasyonu ve ortam pH denemeleri yapıldı.

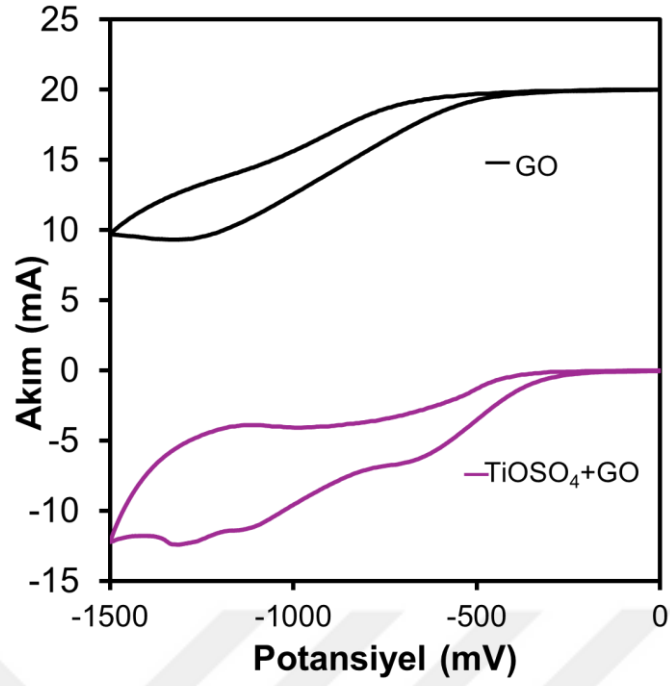
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. TiO₂/ERGO Nanokompozitinin Elektrokimyasal Sentezi

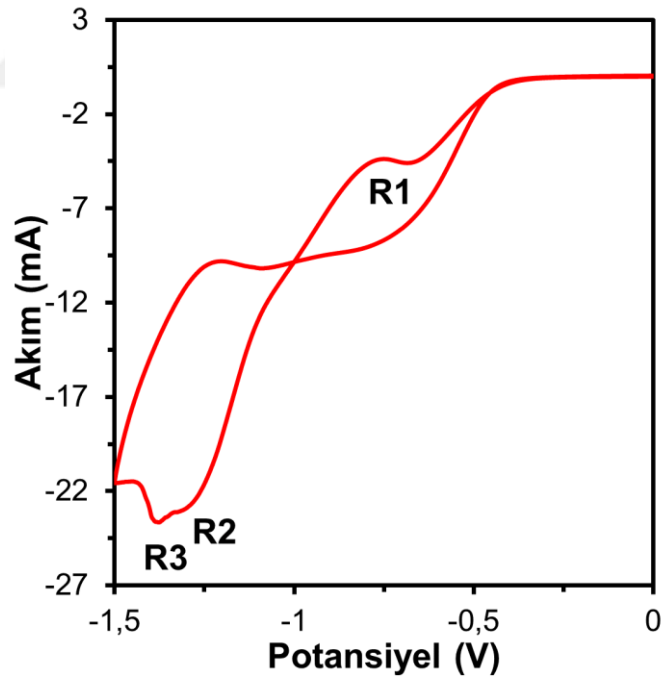
TiO₂/ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezinde; grubumuzun önceki çalışmalarında [12] kullanılan 0,16 M TiOSO₄, 0,10 M KNO₃ ve 0,20 M H₂O₂ çözelti karışımı tercih edilmiştir. Hazırlanan çözelti ile GO çözeltisi 1:1 oranda karıştırılarak depozisyon çözeltisi hazırlandı. Titanyum kaynağı olarak kullanılan TiOSO₄ tuzuna, H₂O₂ ilavesi ile titanyum tuzunun kimyasal olarak oksidasyonu gerçekleşir ve Ti(O₂)SO₄ ara ürünü oluşur (Eşitlik 4.1).



Şekil 4.1'de GO ve TiOSO₄+GO çözeltileri içerisinde alınan FTO elektrotunun döngüsel voltamogramları karşılaştırılmıştır. GO'in elektrokimyasal davranışı incelenirken 0,10 M KNO₃ elektrolit içerisinde hazırlanan 2 mg/mL'lik GO çözeltisi kullanılmıştır. GO için alınan döngüsel voltamogram (siyah) incelendiğinde yaklaşık olarak -1000 ile -1100 mV potansiyel aralığına karşılık gelen geniş ve geri dönüşümsüz bir indirgenme piki gözlemlenmektedir. Bu indirgeme piki, GO'in geniş bir potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak indirgenebileceğini göstermektedir. TiOSO₄+GO karışımı için alınan döngüsel voltamogram (mor) incelendiğinde ise; -1100 mV'tan daha negatif potansiyellerde hem Ti⁴⁺ iyonlarının indirgenmesi hem de GO'nun eş zamanlı olarak indirgenebileceği gözlenmiştir. Nanokompozit oluşumunda gerçekleşen katodik ko-depozisyon mekanizması **Şekil 4.2** üzerinden detaylıca açıklanmıştır.

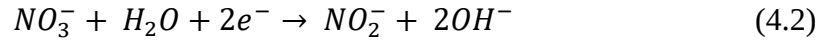


Şekil 4.1: Sırasıyla GO ve TiOSO₄+GO (1:1) çözeltileri içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında FTO elektrot ile alınan döngüsel voltamogramlar.

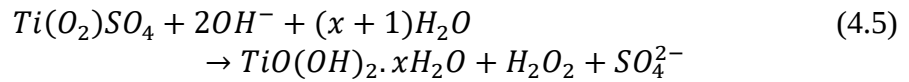
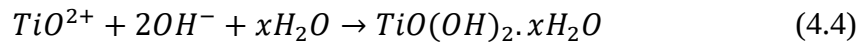
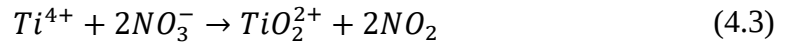


Şekil 4.2: 0,10 M KNO₃ içeren 0,16 M TiOSO₄ çözeltisi ve sulu GO dispersiyonu (1:1) içeren çözeltide 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınan FTO elektrodun döngüsel voltamogramı.

Depozisyon çözeltisi içinde FTO elektrot ile alınan **Şekil 4.2**'deki döngüsel voltamogramda üç katodik pik gözlenmiştir. Bu piklerden yaklaşık -650 mV bölgesindeki R_1 piki; FTO substrat yüzeyinde öncelikle NO_3^- iyonlarının NO_2^- iyonlarına elektrokimyasal indirgenmesine ve sonucunda OH^- iyonları oluşturmaya karşılık gelmektedir (Eşitlik 4.2).



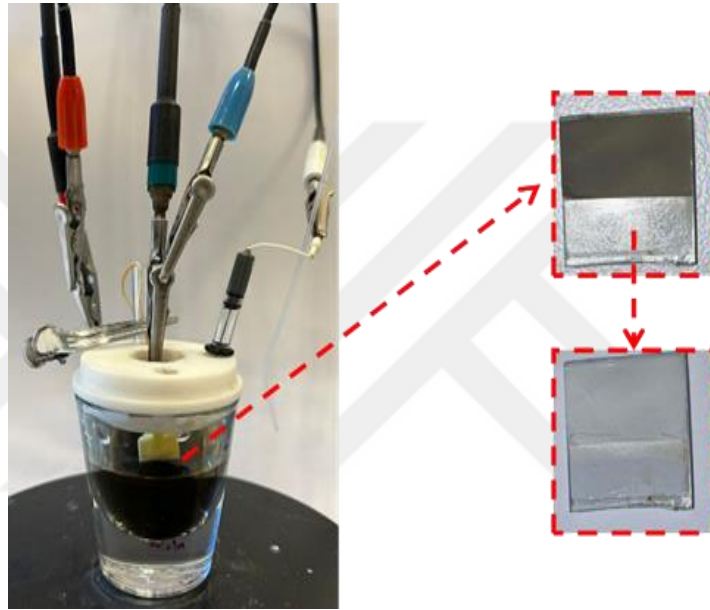
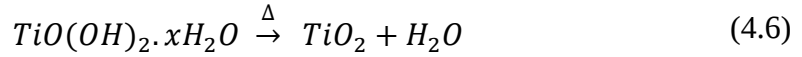
Voltamogramdaki R_2 piki; GO'nun FTO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesine karşılık gelmekte olup; yaklaşık -1100 mV potansiyel uygulandığında GO yapısının ERGO'ya indirgenebileceğini göstermektedir. Daha negatif potansiyeller uygulandığında yaklaşık -1300 mV bölgesinde gözlenen katodik R_3 piki; Ti^{4+} ve öncesinde oluşturulan ara ürün olan $Ti(O_2)SO_4$ ara ürününün eş zamanlı olarak gerçekleşen bir dizi reaksiyonları sonucu oluşan TiO^{2+} türünün FTO yüzeyine gelerek depozit olmasına atfedilmektedir [55], [56]. Bu aşamadaki reaksiyonlar Eşitlik 4.3, 4.4, ve 4.5'te gösterilmiştir.



Nihai olarak NO_3^- iyonları sayesinde oluşturulan OH^- iyonları, $TiO(OH)_2$ yapısını meydana getirecektir (Eşitlik 4.5).

Bu aşamada, hazırlanmış olan $TiO(OH)_2$ yapılarının TiO_2 kristallerine dönüşmesi ve içerdikleri suyun yapılardan uzaklaşması, ısıtma işlemiyle sağlanır. Tavlama işlemi, metal hidroksitlerin ısıtılması yoluyla metal oksitlere dönüşmesini sağlayan önemli bir adımdır. Tavlama ile, $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$ yapısındaki suyun uzaklaşmasıyla TiO_2 kristallenir. Metal oksit filmlerinde farklı kristal yapılarının bulunması durumunda,

tavlama sıcaklığının ayarlanmasıyla bu yapılar arasında dönüşüm sağlanabilir. FTO yüzeyine biriktirilen $TiO(OH)_2$ filmini (Şekil 4.3 (koyu renkli elektrot)) TiO_2 'ye dönüştürmek için $600^\circ C$ 'de tavllanır ve $TiO(OH)_2$ hidrolizi ile TiO_2 (Şekil 4.3 (açık renkli elektrot)) elde edilir (Eşitlik 4.6).

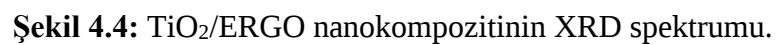


Şekil 4.3: 0,10 M KNO_3 , 0,16 M $TiOSO_4$ çözeltisi ve sulu GO dispersiyonu (1:1) içeren elektrokimyasal hücreden FTO elektrotu yüzeyinde biriktirilen $TiO(OH)_2$ filmi ve tavlama sonrası görüntüsü.

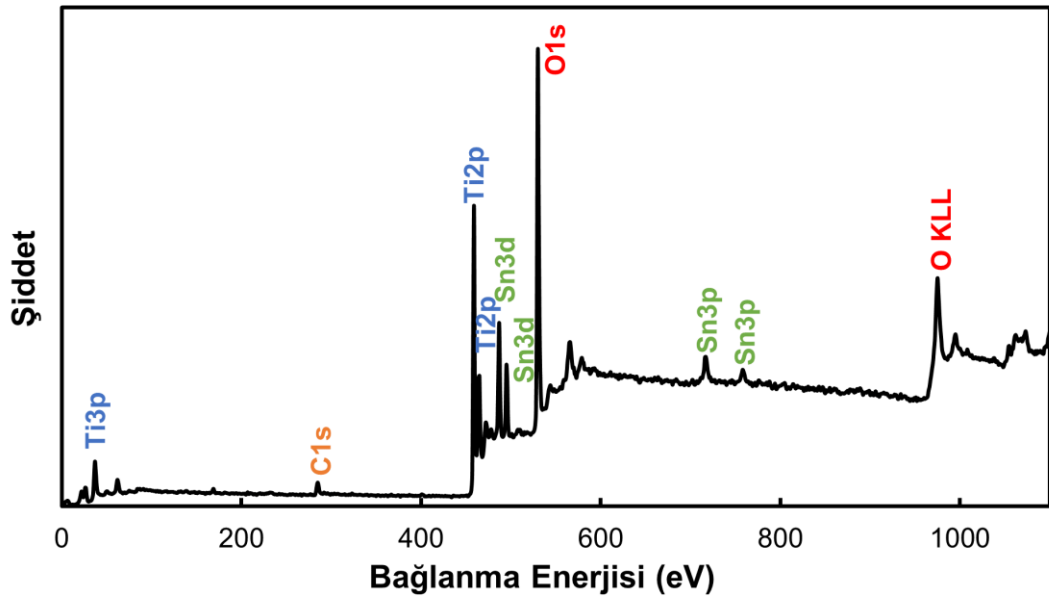
Üç-elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde çalışma elektrotu olarak FTO, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak $Ag/AgCl$ kullanılmıştır (Şekil 4.3). Sonuç olarak, FTO cam elektrotlar (yaklaşık $10 \Omega \text{ cm}^{-2}$) 15 dakika boyunca etanol ve DI su ile sonikasyona tabi tutulmuştur. Çalışma elektrodu olarak FTO, karşıt elektrot olarak bir platin tel ve referans elektrot olarak bir $Ag/AgCl$ elektrot (3,0 M KCl içinde) içeren bir elektrokimyasal hücre, ortam koşulları altında potansiyel kontrollü birlikte biriktirme gerçekleştirmek üzere kurulmuştur. Elektrodpozisyon işlemi GO ($2,0 \text{ mg mL}^{-1}$), 0,16 M $TiOSO_4$, 0,10 M KNO_3 ve 0,20 M H_2O_2 karışımından oluşan sulu bir çözelti içinde gerçekleştirilmiştir. $TiO(OH)_2/ERGO$ kompozit yapısı karıştırılan

4.2. TiO₂/ERGO Nanokompozitinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında, GO'nun kontrollü indirgenme işleminin takibinde, elektrokimyasal olarak büyütülen TiO_2 'nin kristal yapılarının aydınlatılmasında, büyüme yönlenmelerinin ve tek kristal formda olup olmadığının belirlenmesinde kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş TiO_2/ERGO elektrotların X-ışını difraktogramları, $\text{Cu K}\alpha$ X-ışını kaynağına ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) sahip bir Rigaku X-ışını toz difraktometresi kullanılarak alınmıştır.



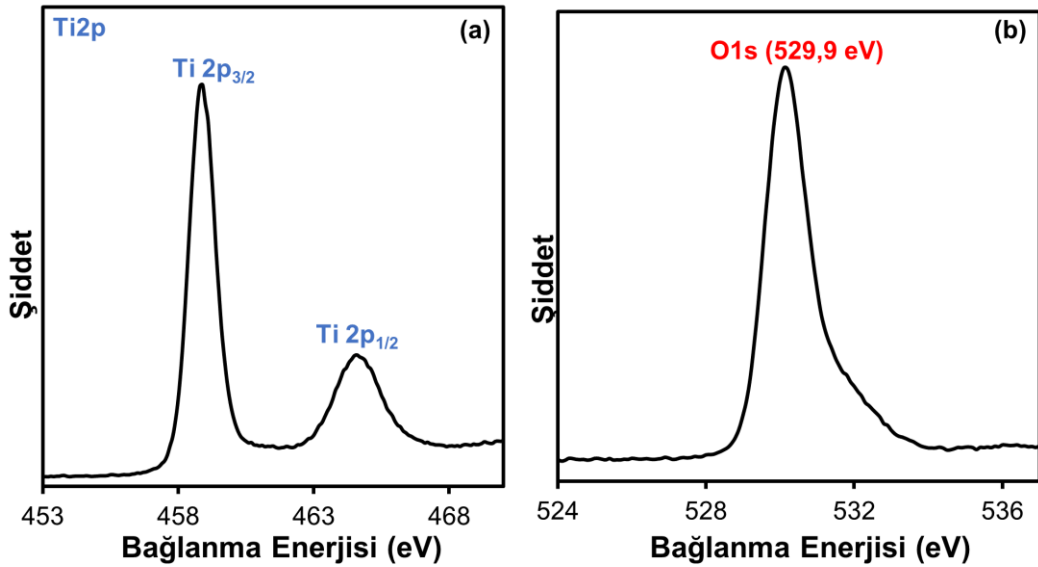
Elektrokimyasal olarak FTO yüzeyinde doğrudan depozit edilen yapılara 600°C’de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış ve TiO₂/ERGO yapılarının oluşması sağlanmıştır. **Şekil 4.4**’te verilen XRD spektrumunda anataz TiO₂’nin (101), (200), (105) ve (204) kristal düzlemlerine karşılık gelen 25,3°, 48,2°, 54,7° ve 62,9°’de farklı kırınım pikleri sergilemektedir (JCPDS Kart No. 21-1272). Ayrıca, 26,5°, 33,7°, 37,7°, 51,5°, 61,6° ve 65,6°’deki pikler çalışma elektrodu olarak kullanılan FTO’nun (JCPDS Kart No. 41-1445) (110), (101), (200), (211), (310) ve (301) kristal yapılarına karşılık gelmektedir. XRD spektrumunda rutil fazından kaynaklanan herhangi bir kırınım pikinin bulunmaması da 600°C’de ısıtıl işleme maruz bırakılan TiO₂’nin anataz kristallerini sentezlemek için uygun sıcaklık olduğunu göstermiştir. Ayrıca, XRD desenlerinde tespit edilen GO’ya karşılık gelen yaklaşık 2 θ = 12°’de tipik bir kırınım tepe noktası yok, bu da GO’nun indirgendiğini kanıtlıyor. Ek olarak, ERGO’nun 25°’deki kırınım tepe noktası da gözlenmedi, bu da ERGO katmanlarının TiO₂ nanokompozitleriyle yeniden birleştirilmesinden sonra katman istifleme düzenliliğinin kaybolduğunu veya 25°-26° bölgesinde anataz TiO₂ ve FTO’nun daha güçlü tepe noktasıyla örtüştüğünü gösteriyor. Aynı fenomen daha önceki bir çalışmada gözlemlendi [57].



Şekil 4.5: TiO₂/ERGO filminin XPS spektrumu.

TiO₂/ERGO nanokompozit yapılarının titanyum, oksijen ve karbon elementlerinin XPS spektrumlarındaki bağlanma enerjileri kullanılarak oksit filmin ve ERGO’nun

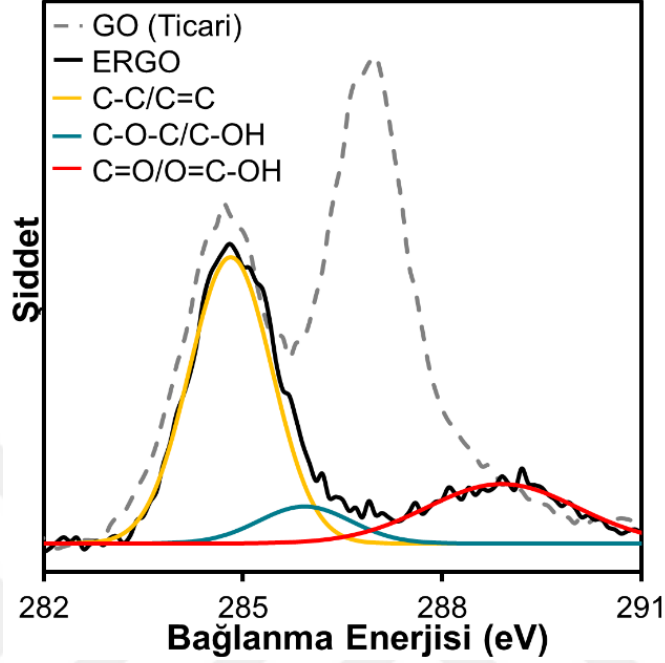
yapısal karakterizasyonu araştırılmıştır. XPS ölçümleri için monokromatize Al K α uyarma kaynağına sahip Spec Flex VersaProbe elektron spektrometresi kullanılmıştır. -1400 mV'ta 1 saat elektrokimyasal olarak depozit edilmiş ve sonrasında 600°C'de 4 saat tavlanmış TiO₂/ERGO elektrotuna ait XPS spektrumu **Şekil 4.5**'te gösterilmiştir. Alınan geniş ölçekli spektrumda substrat olarak kullanılan FTO'ya ait Sn 3d ve Sn 3p pikleri, TiO₂'den gelen Ti 2p pikleri, O 1s'ten ve C 1s'ten sorumlu pikler gözlenmiştir. GO'nin indirgenme derecesinin belirlenmesi amacıyla C bölgesi, Ti ve O elementlerinin oksidasyon derecelerinin tespiti için ise Ti ve O'e ait XPS bölgeleri açık olarak incelenmiştir (**Şekil 4.6**).



Şekil 4.6: Ti 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (a) O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (b).

Şekil 4.6 (a)'da gösterilen Ti elementinin 2p enerji bölgesinin XPS spektrumunda, Ti 2p_{3/2} (458,5 eV) ve Ti 2p_{1/2}'ye (464,1 eV) ait iki pik bulunmaktadır. Ti 2p_{3/2} elektronları için gözlenen bu bağlanma enerjisi değeri (458,5 eV) Ti⁴⁺ oksidasyon basamağındaki fotoelektronlara atfedilmektedir [58]. TiO₂/ERGO kompozitindeki Ti'nin TiO₂ yapısında olduğu doğrulanmıştır. TiO₂/ERGO filminin O 1s bölgesine bakıldığında, metal oksit formundaki oksijenin bağlanma enerjisine denk gelen 529,9 eV değerinde tek pik gözlemlendi (**Şekil 4.6** (b)). TiO₂'in sentezi sırasında oluşan ara ürün olarak TiO(OH)₂ yapısından kaynaklı herhangi bir hidroksil (-OH) oksijenine ait pik

gözlenmemiştir. Bu durum 600°C’de yapılan tavlama işlemi sayesinde TiO(OH)_2 yapılarının TiO_2 ’e tamamen dönüştüğünü göstermiştir.

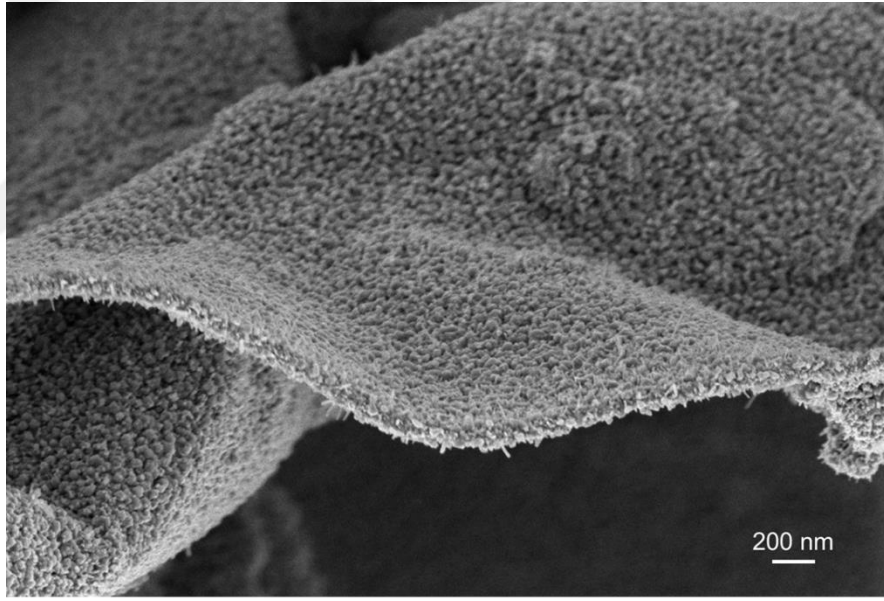


Şekil 4.7: GO ve ERGO’ya ait C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

Karbon bazlı malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerini büyük ölçüde belirleyen sp^2 karbonundan gelen p-elektronlar olduğu için, sp^2 bağının fraksiyonu yapı-özellik ilişkileri hakkında fikir vermektedir. GO’nun indirgenme derecesini belirlemek amacıyla C bölgesine ait XPS spektrumu **Şekil 4.7**’de açık olarak gösterilmiştir. ERGO’nun C 1s XPS spektrumu, farklı fonksiyonel gruplardaki karbon atomlarına karşılık gelen üç bileşenle önemli bir oksidasyon derecesini açıkça göstermiştir. Yapıda oksijenlenmemiş C’nun (284,6 eV), C–O bağlarındaki C’nun (~286,4 eV) ve karboksilat C’nun ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$, ~288,5 eV) varlığı aydınlatılmış ve GO ile karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal olarak indirgenmeden sonra TiO_2/ERGO kompozitinde oksijen taşıyan fonksiyonel gruplar önemli ölçüde azaltılmıştır. Bu da GO’nun ERGO’ya başarılı bir şekilde elektrokimyasal indirgenmesini gösterir [12].

Fotoelektrokimyasal hücrelerde H_2 eldesinde ve organik kirleticilerin fotokatalitik bozundurulmasında yüksek aktivasyon gösterecek nanokompozitlerin belirlenen optimum şartlarda sentezi gerçekleştirilmiştir. 0,16 M TiOSO_4 , 0,10 M KNO_3 ve 0,20

M H_2O_2 çözelti karışımı ve GO (2 mg mL^{-1}) içeren (1:1) depozisyon çözeltisinden -1400 mV 'ta 1 saat bulk elektroliz ile hazırlanan ve 600°C 'de tavlanan filmlerin yüzey morfolojileri FESEM ile karakterize edildi (**Şekil 4.8**). TiO_2/ERGO nanokompozitlerine ait FESEM görüntülerinde hem grafenin tek tabaka kâğıt şeklindeki kıvrımlı yapıları hem de TiO_2 'e ait nanoparçacık yapılar görülmüştür. Hatta grafen yüzeylerinin TiO_2 nanoparçacıkları ile neredeyse tamamen kaplandığı görülmektedir. Bu da GO ile Ti^{4+} 'ün eş zamanlı olarak FTO yüzeyinde indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Grafen yapılarındaki kıvrımlar da saf TiO_2 filminde olduğu gibi tavlama sonucu suyun uzaklaşmasından dolayı olur. Optimum belirlenen şartlarda hazırlanan TiO_2/ERGO nanokompozitin 3-boyutlu hiyerarşik yapıda grafen tabakalarından oluştuğu ve bu yapıların üzerlerinin de 40 nm civarında olan TiO_2 nanoparçacıkları ile donatıldığı gözlenmiştir.

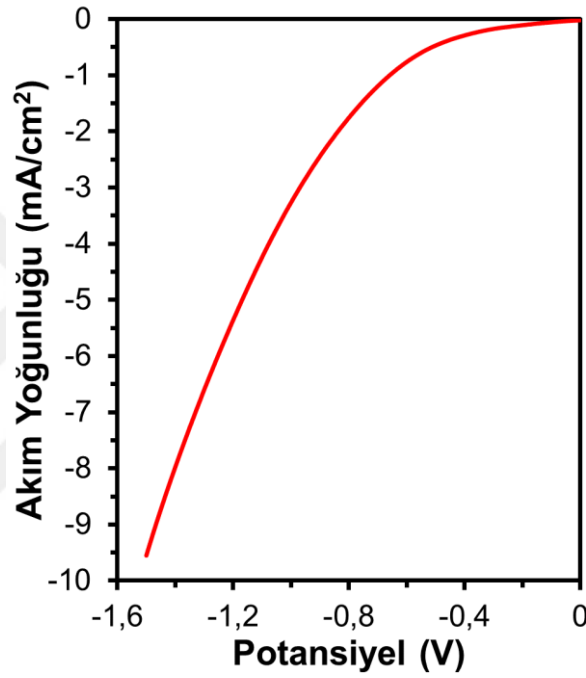


Şekil 4.8: TiO_2/ERGO nanokompozitine ait FESEM görüntüleri.

4.3. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ Nanokompozitinin Elektrokimyasal Modifikasyonu

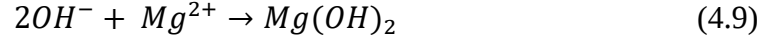
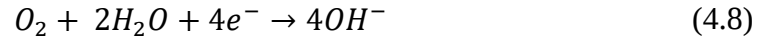
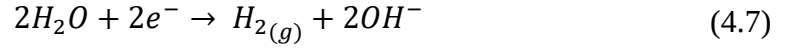
TiO_2/ERGO elektrotlarının Mg^{2+} iyonları ile elektrokimyasal modifikasyonu (EKM) için $0,10 \text{ M}$ MgCl_2 ($\text{pH}:7$) sulu çözeltisi kullanılmıştır. MgCl_2 sulu çözeltisinde kaydedilen LSV eğrisi, katodik akımın yaklaşık $-0,80 \text{ V}$ 'ta başladığını gösterir (**Şekil**

4.9), bu da Eşitlik 4.7'de gösterildiği gibi H_2 gazı ve OH^- üreten H_2O 'nun katodik indirgenmesine karşılık gelir [59]. Ayrıca, Eşitlik 4.8'de gösterildiği gibi OH^- üretimini teşvik etmek için çözünmüş oksijen de eş zamanlı olarak indirgenebilir. Negatif polarize elektrodun ($TiO_2/ERGO$) yerel pH'ını artıran arayüzeyde üretilen bu OH^- iyonları, yüzeydeki Mg^{2+} iyonlarıyla birleşir ve düşük çözünürlüğü ($K_{sp} = 1,2 \times 10^{-11}$) nedeniyle $TiO_2/ERGO-FTO$ elektrodunun yüzeyinde katı $Mg(OH)_2$ olarak çöker (Eşitlik 4.9).



Şekil 4.9: $MgCl_2$ çözeltisinde $TiO_2/ERGO$ elektrotun LSV eğrisi.

Ayrıca, metal katyonlarının elektrokimyasal tekniklerle metal oksitlere katkılanabildiği bilinmektedir [60]. Önceki çalışmamız [12] ve yapılan diğer çalışmalar [61], [62] metal katyonlarının benzer katodik koşullarda TiO_2 kristalinin içine difüze olabileceğini ve Ti^{3+} kusurlarının oluşumuyla sonuçlanabileceğini göstermiştir. Yukarıdaki açıklamaya dayanarak, katodik potansiyel altında $MgCl_2$ içinde $TiO_2/ERGO$ 'nun elektrokimyasal modifikasyonu, $TiO_2/ERGO$ yapısı içinde Mg^{2+} katkısı ve yüzeyinde eşzamanlı olarak $Mg(OH)_2$ nanoplatlarının birikmesi ile sonuçlanabilir.

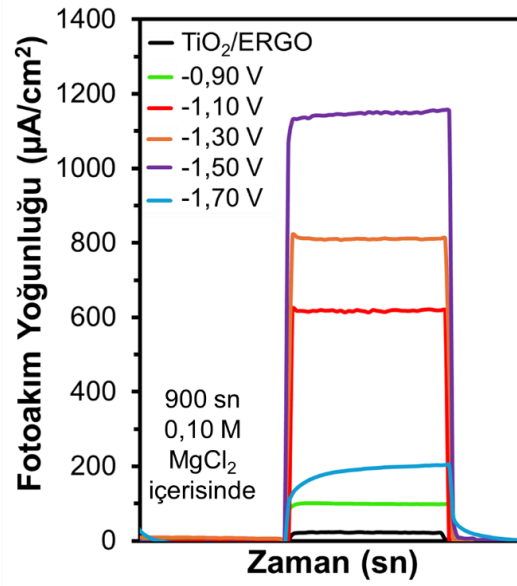


EKM işleminden sonra TiO₂/ERGO'nun rengi beyazdan (katkısız numune), koyu bir siyah renge dönüşmüştür (**Şekil 4.10**).



Şekil 4.10: TiO₂/ERGO ve Mg-TiO₂/ERGO elektrotlarının görüntüleri.

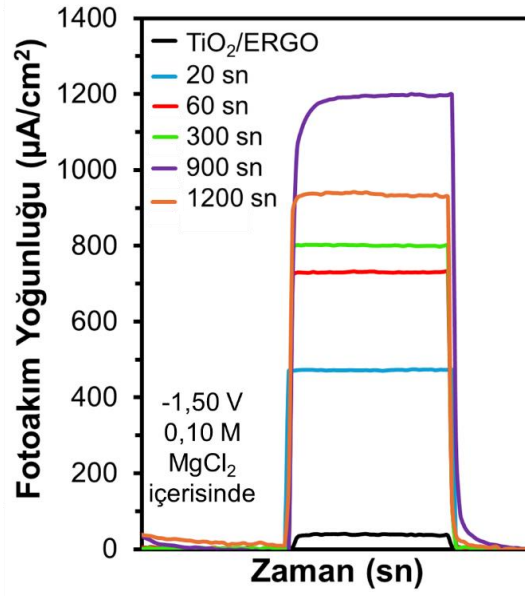
TiO₂/ERGO elektrotları için optimum EKM parametreleri, değişen biriktirme potansiyeli, süresi ve MgCl₂ konsantrasyonu ile EKM uygulanan her elektrot için gözlemlenen fotoakım tepkisi analiz edilerek belirlenmiştir.



Şekil 4.11: TiO₂/ERGO-FTO nanokompozit elektrotlarının 0,10 M MgCl₂ içerisinde farklı potansiyelerde EKM koşulları altındaki fotoakım yanıtları.

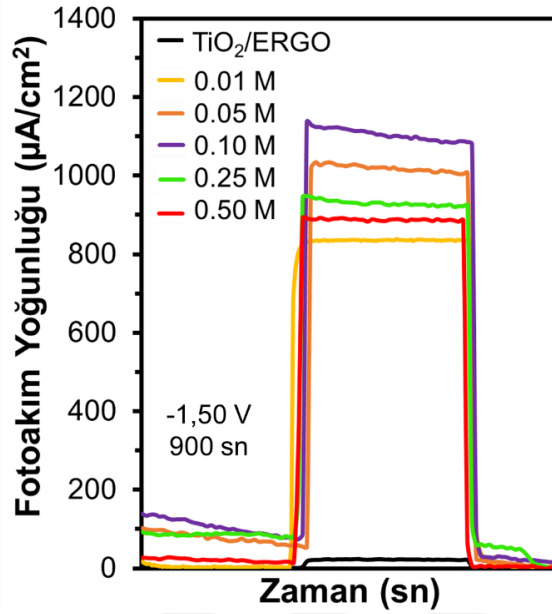
Şekil 4.11 TiO₂/ERGO elektrodunun EKM öncesi (siyah çizgi) ve sonrasında çeşitli katodik potansiyellerdeki (–0,90 V, –1,10 V, –1,30 V, –1,50 V ve –1,70 V) fotoakım ölçümlerini göstermektedir. Fotoakım yoğunlukları 0,5 M KOH sulu çözeltisi içerisinde alınmıştır. Tüm bu EKM'ler boyunca, MgCl₂ konsantrasyonu ve EKM süresi sırasıyla 0,10 M ve 900 s'de sabit kalmıştır. Kronoamperometri yöntemi kullanılarak, 10 saniye aralıklarla kesikli ışık aydınlatması altında fotoakım yoğunlukları ölçülmüştür. Uygulanan potansiyel katodik olarak –0,90 V'tan –1,50 V'a yükseldikçe fotoakım yanıtları yükselen bir eğilim sergilemiştir; ancak –1,70 V'ta fotoakım yoğunluğunda kayda değer bir azalma gözlenmiştir. Fotoaktivitedeki azalma, TiO₂/ERGO yüzeyinin yüksek potansiyelerde Mg(OH)₂ tarafından tamamen kaplanmasına bağlanabilir ve bu da fotoaktivitenin azalmasına neden olur. Bu nedenle, optimum biriktirme potansiyeli –1,50 V olarak seçilmiştir çünkü en yüksek foto yanıt bu potansiyelde kaydedilmiştir.

Çeşitli EKM sürelerinin (20 s, 60 s, 300 s, 900 s ve 1200 s) fotoakım yanıtı üzerindeki etkisi, voltaj –1,50 V'de ve MgCl₂ konsantrasyonu 0,10 M'de sabit tutulurken incelenmiştir. Kronoamperometri yöntemi kullanılarak, 10 saniye aralıklarla kesikli ışık aydınlatması altında fotoakım yoğunlukları ölçülmüştür. İlgili fotoakım yanıtları **Şekil 4.12'**de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: TiO₂/ERGO-FTO nanokompozit elektrotlarının 0,10 M MgCl₂ içerisinde farklı sürelerde EKM koşulları altındaki fotoakım yanıtları.

EKM süresinin uzatılması, 900 saniye boyunca yaklaşık 1,20 mA cm⁻² değerine ulaşarak fotoakım yoğunluğunda kayda değer bir artışa yol açmıştır. Bununla birlikte, EKM süresinin 1200 saniyeye uzatılması, fotoakım yoğunluğunda yaklaşık 0,94 mA cm⁻²'lik bir düşüşle sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, EKM süresinde belirli bir eşiğin aşılmasının fotoelektrotun performansı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. EKM süresi, biriktirilen malzemenin miktarını ve yapısını önemli ölçüde etkiler. EKM için ideal süre, -1,50 V sabit voltaj ve 0,10 M MgCl₂ elektrolit konsantrasyonu ile 900 saniye olarak belirlenmiştir. Fotoakım, elektro-biriktirme süresinin uzamasıyla artar, 900 saniyede zirve yapar ancak bundan sonra azalır. TiO₂/ERGO yüzeyinde artan malzeme birikimi, ışık etkileşimini engelleyerek fotoaktivitenin azalmasına neden olabilir. EKM için bir diğer kritik parametre, Mg²⁺ katkısının miktarını ve TiO₂/ERGO yüzeyinde Mg(OH)₂ oluşumunu etkileyen MgCl₂ çözeltisinin konsantrasyonudur. Optimum konsantrasyonun belirlenmesi, istenen malzeme özelliklerini elde etmek ve yüksek fotoakım cevapları elde etmek için ideal kalınlık ve morfolojiye sahip homojen nanoyapılar oluşturmak için kritik öneme sahiptir [63], [64].



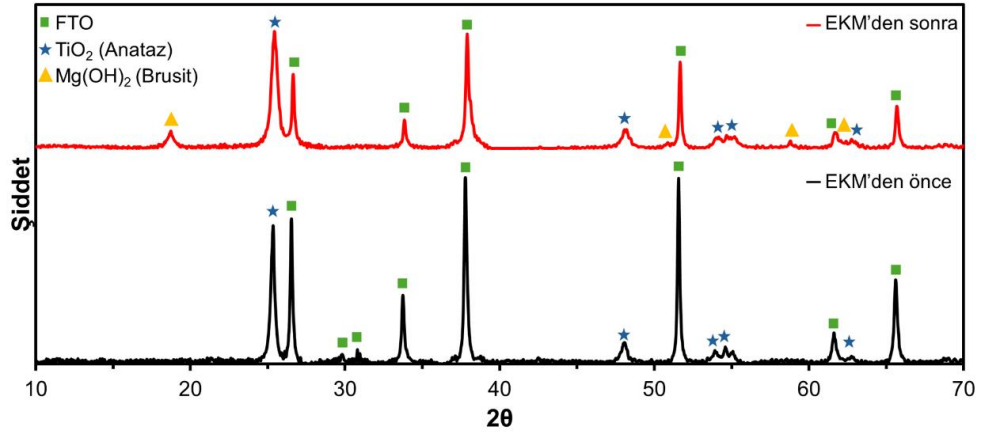
Şekil 4.13: TiO₂/ERGO-FTO nanokompozit elektrotlarının farklı konsantrasyonlarda EKM koşulları altındaki fotoakım yanıtları.

Şekil 4.13 fotoaktivite ve MgCl₂ konsantrasyonu arasındaki ilişki hakkında fikir vermekte ve en yüksek fotoaktivite için optimum konsantrasyonun 0,10 M'da gözlendiğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, TiO₂/ERGO elektrotlarının MgCl₂ çözeltisinde elektrokimyasal indirgenmesi için optimum koşullar, EKM potansiyeli, zaman ve MgCl₂ konsantrasyonunu değiştiren fotoakım ölçümlerine göre -1,50 V, 900 s ve 0,10 M MgCl₂ olarak bulunmuştur. Optimum koşullar altında hazırlanan en yüksek fotoakım tepkisini gösteren elektrotlar, kapsamlı yapısal, morfolojik, fotoelektrokimyasal ve optik karakterizasyon için seçilmiştir.

4.4. Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO Nanokompozitinin Yapısal ve Morfolojik, Karakterizasyonu

Optimum koşullar altında hazırlanan en yüksek fotoakım tepkisini gösteren elektrotlar, yapısal, morfolojik, fotoelektrokimyasal ve optik karakterizasyon için seçilmiştir.

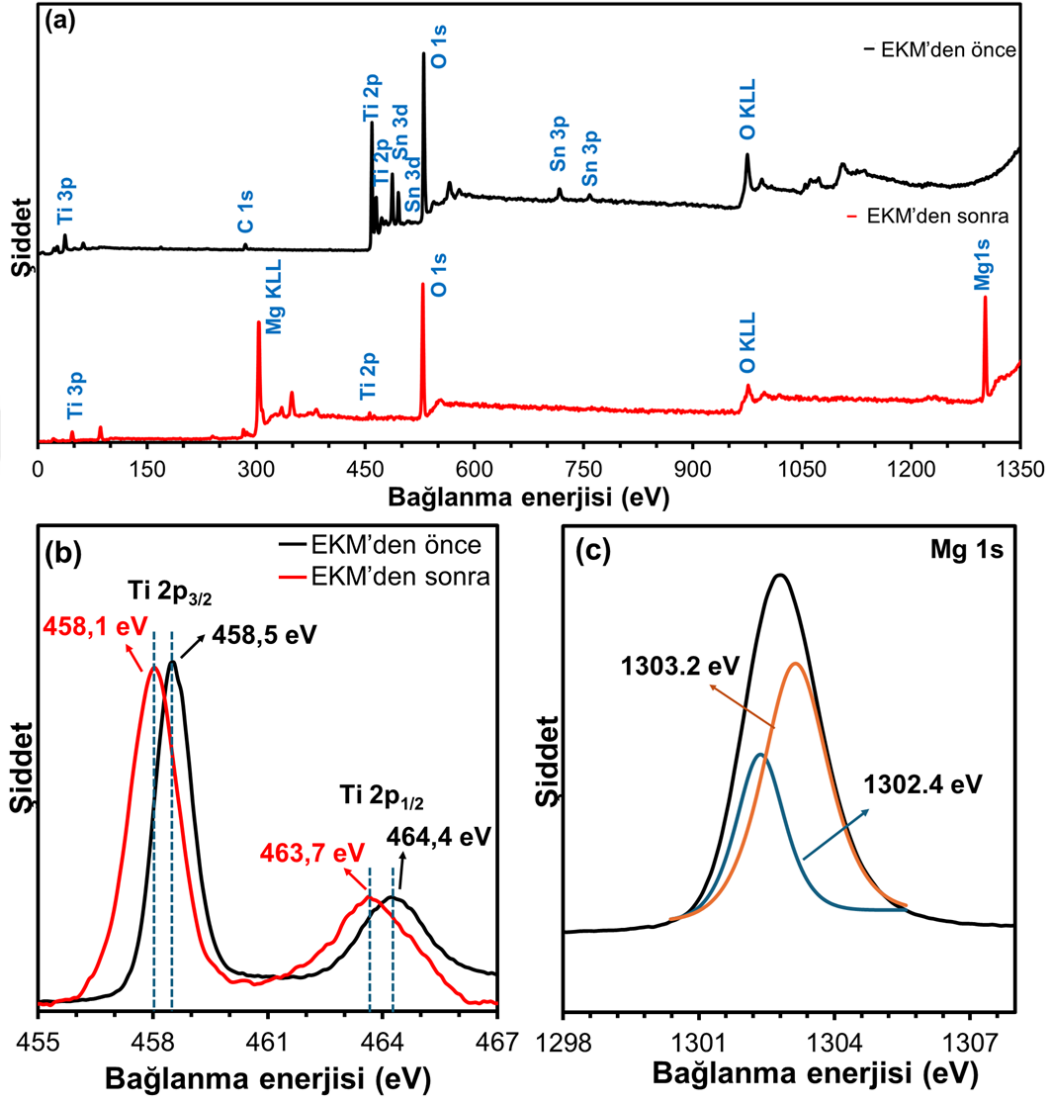
Şekil 4.14, 0,10 M MgCl₂ çözeltilerinde 900 saniye boyunca -1,50 V potansiyel altında EKM öncesi ve sonrasında kaydedilen TiO₂/ERGO nanokompozit yapılarının XRD spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.14: EKM öncesi ve sonrası TiO_2/ERGO 'nun XRD desenleri.

EKM öncesi **Şekil 4.14**'te gösterilen $\text{TiO}_2/\text{ERGO-FTO}$ 'nun XRD deseni, anataz TiO_2 'nin (101), (200), (105) ve (204) kristal düzlemlerine karşılık gelen $25,3^\circ$, $48,2^\circ$, $54,7^\circ$ ve $62,9^\circ$ 'de farklı kırınım pikleri sergilemektedir (JCPDS Kart No. 21-1272). Ayrıca, $26,5^\circ$, $33,7^\circ$, $37,7^\circ$, $51,5^\circ$, $61,6^\circ$ ve $65,6^\circ$ 'deki pikler, çalışma elektrodu olarak kullanılan FTO'nun (JCPDS Kart No. 41-1445) (110), (101), (200), (211), (310) ve (301) kristal yapılarına karşılık gelmektedir. EKM sonrasında, sırasıyla $\text{Mg}(\text{OH})_2$ düzlemleri (001), (102), (110) ve (111)'den gelen yansımalara karşılık gelen $18,7^\circ$, $50,9^\circ$, $58,8^\circ$ ve $62,09^\circ$ 'de düşük yoğunluklu kırınım pikleri ortaya çıkmıştır. Tanımlanan bu pikler, EKM işlemi sırasında TiO_2/ERGO yüzeyinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ yapısı (JCPDS Kart No. 44-1482) içinde brusit fazı oluşumunu doğrulamaktadır. XRD desenleri önemli bir gözlemi vurgulamaktadır: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'deki (001) piki (102), (110) ve (111) kırınım piklerine kıyasla daha yüksek bir yoğunluk sergilemektedir. Bu tutarsızlık, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ince filminin büyümesinde (001) düzlemlerini tercih eden tercihli bir yönelim olduğunu göstermektedir. Bu düzlemler, TiO_2/ERGO yüzeyinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin büyümesi sırasında belirli bir tercih edilen yönelimi vurgulayarak nanoplakaları veya nanoflakları benzeri katmanlı yapılar göstermektedir [65], [66]. Mg veya MgO gibi safsızlıklarla ilişkili hiçbir XRD kırınım piki gözlenmemiştir. Ayrıca, $\text{TiO}_2/\text{ERGO-FTO}$ elektrotun yüzeyinde oluşan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakalarının kalınlığının artmasına atfedilebilecek şekilde FTO'dan kaynaklanan kırınım piklerinin göreceli yoğunluğunda bir azalma gözlenmiştir, bu da FTO alt tabakasından kırılan ışınların daha uzun mesafeler kat etmek zorunda kalmasına ve sonuç olarak kırılan ışınların yoğunluğunda bir azalmaya yol açmaktadır.

MgCl₂ çözeltisinde EKM öncesi ve sonrasında TiO₂/ERGO elektrotlarının yüzey bileşimini analiz etmek için XPS ölçümü kullanılmıştır.

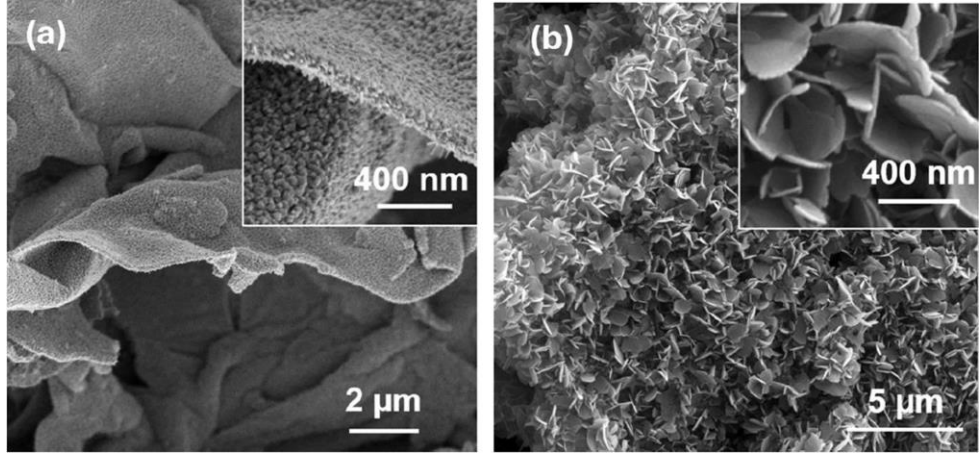


Şekil 4.15: EKM'den önce ve sonra genel XPS spektrumu (a), Ti 2p'nin normalleştirilmiş XPS spektrumları (b) ve fit edilmiş Mg 1s spektrumları.

TiO₂/ERGO-FTO fotoelektrodun araştırma XPS spektrumu Ti, O, C ve Sn'nin varlığını göstermektedir (Şekil 4.15 (a)). EKM'den sonra, Mg 1s'ye karşılık gelen ~ 1302,8 eV bağlanma enerjisine sahip yeni geniş XPS pikleri, 304,8 eV'de Mg KLL ve 91,0 eV'de Mg 2s ortaya çıkar, bu da elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş TiO₂/ERGO'da Mg varlığı için ikna edici kanıt sağlar. Şekil 4.15 (b)'de gösterildiği

gibi, Ti (2p) bağlanma enerjisi bölgesindeki XPS spektrumları, sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2}'ye karşılık gelen 458,5 ve 464,3 eV'de konumlanmış iki pik ortaya koymaktadır. Bağlanma enerjisi değerleri, bildirilen literatür değerleriyle [67] eşleşerek saf TiO₂ oluşumunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte, **Şekil 4.15** (c)'de, bu pikler EKM'den sonra daha düşük bağlanma enerjilerine doğru 0,40 ve 0,60'lık fark edilebilir bir negatif kayma sergilemektedir. Bu olgu alkali metallerden titanyuma (Ti) elektron transferine veya elektrokimyasal indirgeme işleminin neden olduğu TiO₂'nin daha da indirgenmesine bağlanmaktadır [68]. Bu gözlem, MgCl₂ içinde -1,50 V negatif potansiyellerde EKM'nin anataz TiO₂ kafesi içinde Ti⁴⁺'ün Ti³⁺'e kısmi indirgenmesini tetiklediğini göstermektedir [69], [70]. **Şekil 4.15** (c)'deki geniş Mg 1s XPS pikleri 1302,4 eV ve 1303,2 eV'de iki pike ayrıştırılarak EKM sonrası TiO₂/ERGO yapısında bulunan iki Mg türüne işaret etmektedir. 1302,4 eV'de ölçülen en düşük bağ enerjisi, TiO₂/ERGO yüzeyinde biriken Mg(OH)₂ içindeki Mg 1s elektronlarının güçlü bağlanmasını yansıtmaktadır. Buna karşılık, 1303,2 eV'lik bağlanma enerjisi, MgTi₂O₅ bileşiğindeki Mg 1s elektronlarının güçlü bağlarına atfedilmektedir [71]. XPS sonuçları, TiO₂/ERGO elektrotlarının MgCl₂ çözeltisinde -1,50 V'de elektrokimyasal olarak modifiye edilebileceğini ortaya koymaktadır. Bu işlem sonucunda Ti⁴⁺, Ti³⁺'ya indirgenir ve TiO₂/ERGO, Mg ile katkılanır ve aynı anda Mg(OH)₂ nanoplakalarla kaplanır.

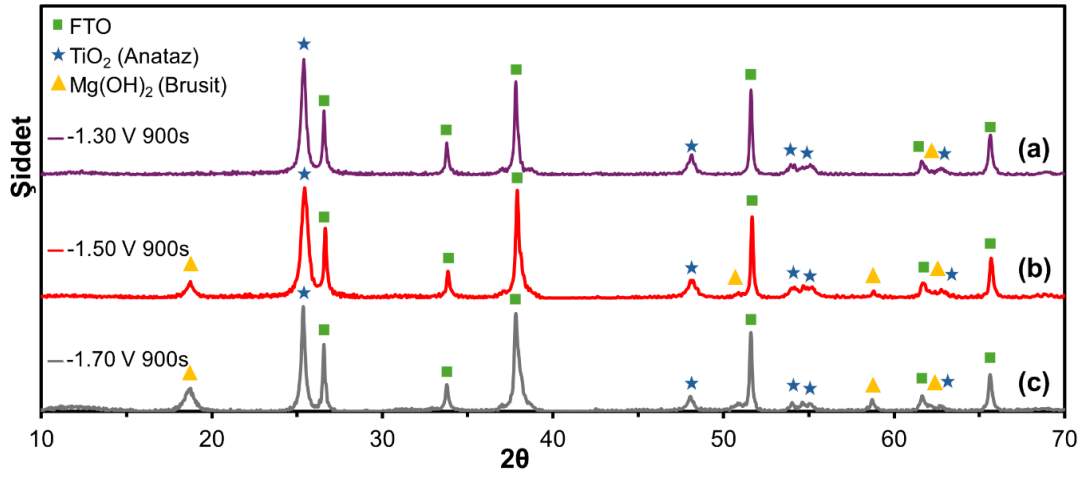
Şekil 4.16 (b), TiO₂/ERGO elektrotların sulu MgCl₂ çözeltisinde 900 saniye boyunca -1,50 V'de EKM sonrası SEM görüntülerini göstermekte ve TiO₂/ERGO nanokompozit üzerinde dikey olarak hizalanmış nanoplakaların büyümesini ve yüzeyi neredeyse tamamen kapladığını göstermektedir. Uzunlukları 0,4 ila 0,7 mikrometre arasında değişen ve kalınlıkları yaklaşık 40 nm olan nanoplakalardan oluşan bu dikey olarak hizalanmış 3D yapılar (**Şekil 4.16** (b) iç kısım), XRD verilerinin önerdiği gibi Mg(OH)₂ oluşumuna atfedilebilir.



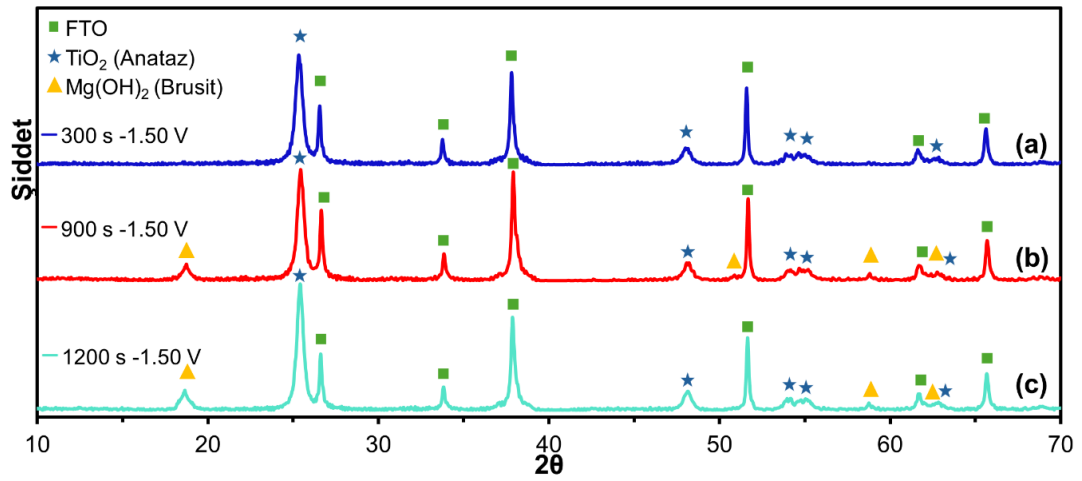
Şekil 4.16: TiO₂/ERGO'nun EKM öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri.

Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20, bu Mg(OH)₂ nanoplakaların boyut ve morfolojisinin EKM potansiyeli ve süresinin ayarlanmasıyla kontrol edilebileceğini göstermektedir. XRD spektrumları (**Şekil 4.17 (a)** ve **Şekil 4.18 (a)**) ve SEM görüntüleri (**Şekil 4.19 (a)** ve **Şekil 4.20 (a)**) sırasıyla -1,30 V'de 900 s ve -1,50 V'de 300 s uygulanan katodik EKM'lerde yüzeyde Mg(OH)₂ varlığını göstermemektedir. Ancak **Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13** bu koşullar altında bile elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş TiO₂/ERGO'nun, yüzeyde Mg(OH)₂ nanoplakalarının bulunmamasına rağmen modifiye edilmemiş muadillerine göre önemli ölçüde daha yüksek fotoakım performansları sergilediğini göstermektedir. TiO₂/ERGO yüzeyinde Mg(OH)₂ nanoplatlarının bulunmadığı bu EKM koşullarında, gelişmiş fotoaktivite muhtemelen TiO₂/ERGO'nun Mg²⁺ ile katkılanmasından kaynaklanmakta ve Ti³⁺ kusurlarının oluşmasına neden olmaktadır.

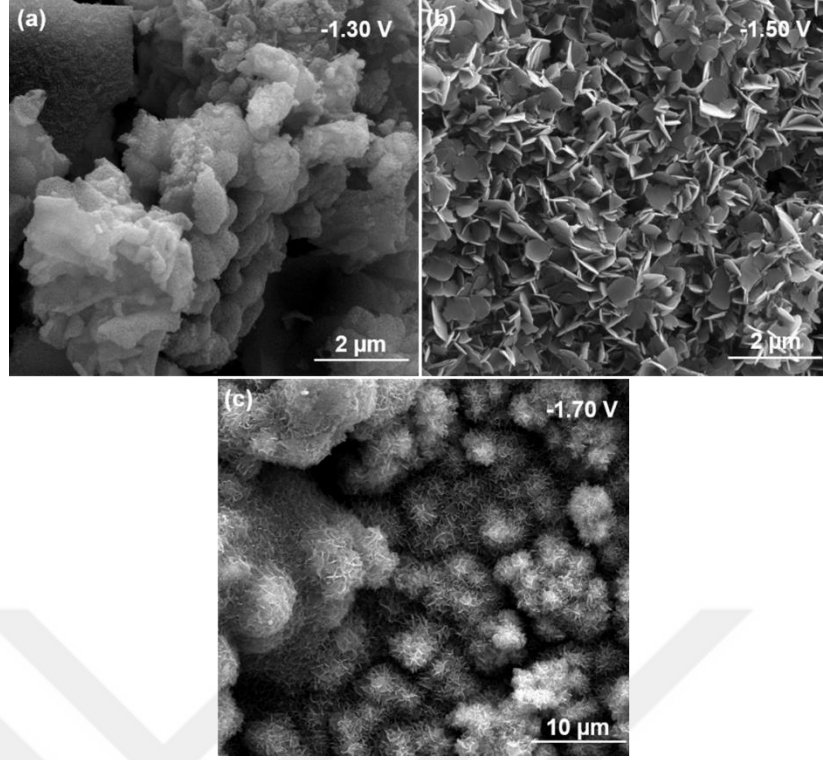
Şekil 4.17 (b), 4.18 (b)'deki XRD sonuçları ve **Şekil 4.19 (b) ve 4.20 (b)**'de sunulan SEM görüntüsü, EKM potansiyeli giderek negatifleşerek -1,50 V'ye ulaştığında birbirine kenetlenmiş Mg(OH)₂ nanoplaka oluşumunun başladığını göstermektedir. EKM potansiyelindeki -1,70 V'a kadar sonraki artışlar, TiO₂/ERGO üzerinde daha fazla ve daha büyük nanoplakaların oluşmasıyla sonuçlanır (**Şekil 4.17 (c)** ve **Şekil 4.19 (c)**). EKM potansiyelini 300 saniye boyunca -1,50 V'ye ayarlamamıza rağmen, Mg(OH)₂ ile ilişkili XRD piklerinin ve nanoplaka oluşumunun belirgin olmadığını fark ettik (**Şekil 4.18 (a)** ve **4.20 (a)**). Ancak, EKM süresi 900 saniyeye yaklaştığında, Mg(OH)₂ nanoplakalarının varlığı belirgin hale gelir (**Şekil 4.18 (b)** ve **4.20 (b)**). Ayrıca, EKM süresi uzadıkça bu nanoplakaların sayısı ve boyutu da artmaktadır (**Şekil 4.18 (c)** ve **4.20 (c)**).



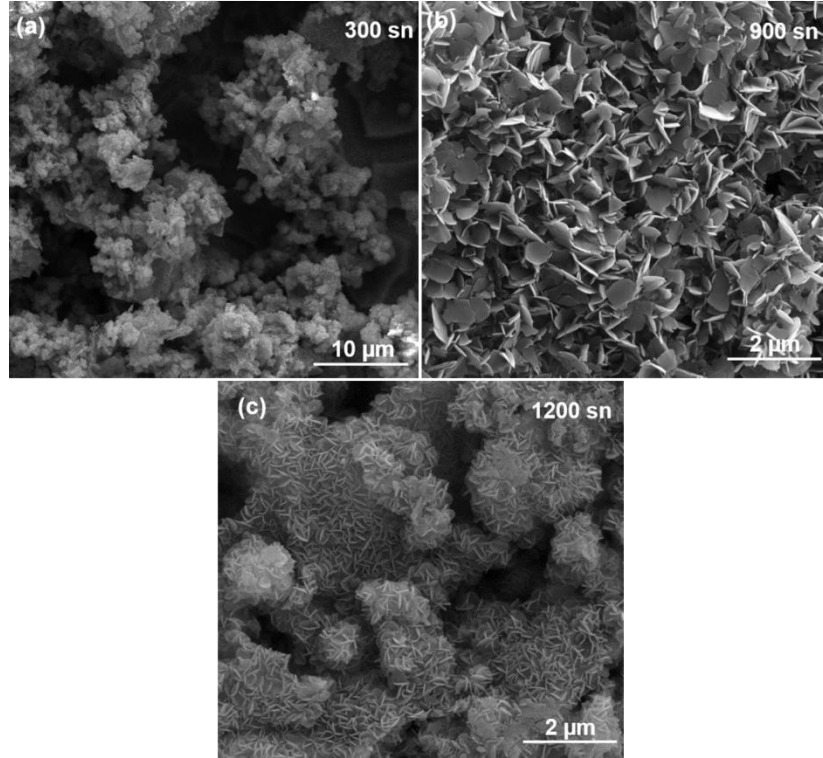
Şekil 4.17: Elektromodifikasyon potansiyeline bağlı XRD desenleri -1,30 V (a), -1,50 V (b) ve -1,70 V (c).



Şekil 4.18: Elektromodifikasyon süresine bağlı olarak XRD desenleri 300 s (a), 900 s (b) ve 1200 s (c).



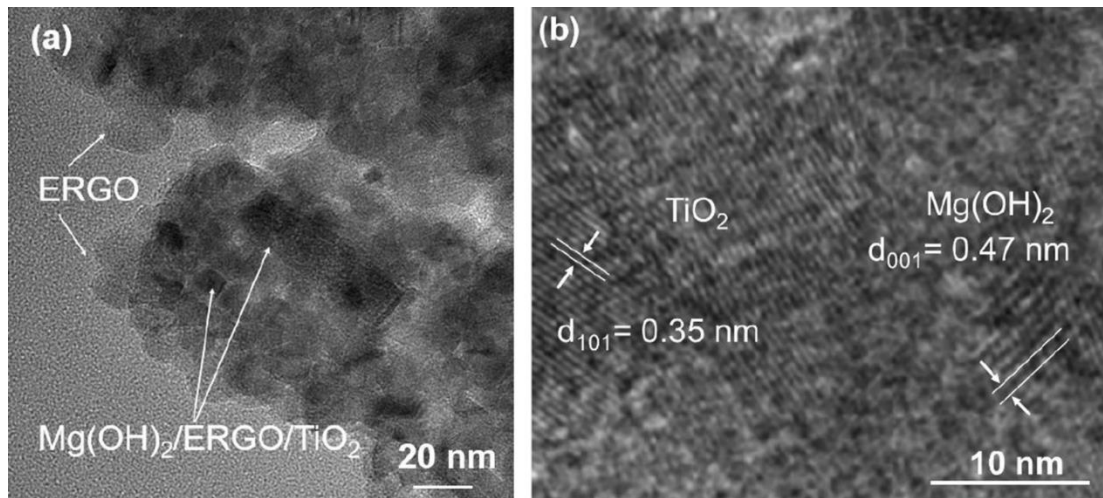
Şekil 4.19: Elektromodifikasyon potansiyeline bağlı SEM görüntüleri -1.30 V (a), -1.50 V (b) ve -1.70 V (c).



Şekil 4.20: Elektromodifikasyon süresine bağlı SEM görüntüleri 300 s (a), 900 s (b) ve 1200 s (c).

Fotoakım ölçümleri, XRD analizi ve SEM görüntüleri, TiO_2/ERGO yüzeyinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oluşumuyla ilişkili olarak fotoakımda bir artış olduğunu göstermektedir. Bu fotoakım artışı EKM 900 saniyeye ve $-1,50$ V potansiyele ulaşana kadar devam etmektedir. Ancak, bu sonuçlar aynı zamanda EKM'ler 900 saniyeden daha uzun sürelerde ve $-1,50$ V'den daha negatif potansiyelerde gerçekleştirildiğinde fotoakımda bir düşüş olduğunu göstermektedir. TiO_2/ERGO üzerindeki elektrodipoze $\text{Mg}(\text{OH})_2$ miktarı hem elektrodpozisyon süresine hem de potansiyele bağlı olduğundan, TiO_2/ERGO yüzeyindeki optimum $\text{Mg}(\text{OH})_2$ miktarının $-1,50$ V'de 900 saniye elektrodpozisyon ile elde edilebileceği sonucuna varılabilir. Daha uzun EKM süresi ve daha yüksek potansiyel, yüzeydeki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ miktarının artmasına ve bunun sonucunda da fotoakımın azalmasına neden olur.

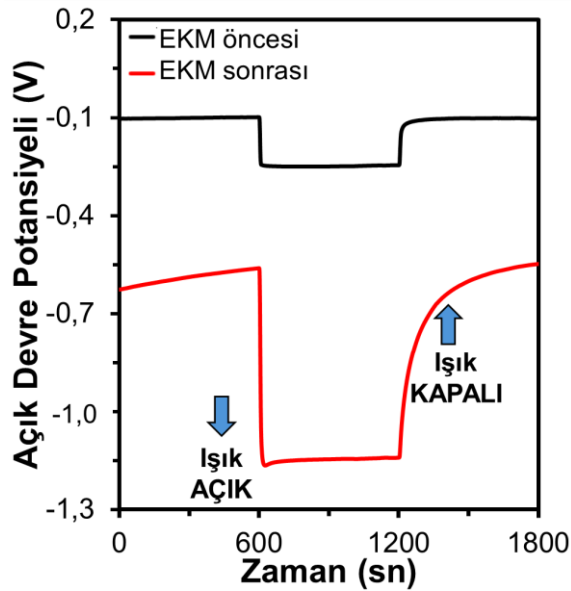
Şekil 4.21, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ nanokompozitinin HR-TEM görüntüsüyle ortaya konduğu gibi, ERGO yüzeyinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve TiO_2 'nin bir arada bulunduğunu göstermektedir. HR-TEM analizi, anataz TiO_2 'nin (101) düzlemine karşılık gelen $0,35$ nm'lik hesaplanmış bir d aralığı vermektedir [72], [73]. Ek olarak, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin brusit fazı (001) düzlemi boyunca tercih edilen bir yönelim sergiler ve düzlemler arası mesafeler $0,47$ nm olarak gözlemlenmiştir [74]. Standart dosyaya göre, (101) pikinin en güçlü pik olması gerekirdi, ancak sonuçlarımızda (001) piki gözlemlendi, bu da kristal büyümesinin [001] yönü boyunca sınırlandığını göstermektedir.



Şekil 4.21: Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ 'nun HR-TEM görüntüleri.

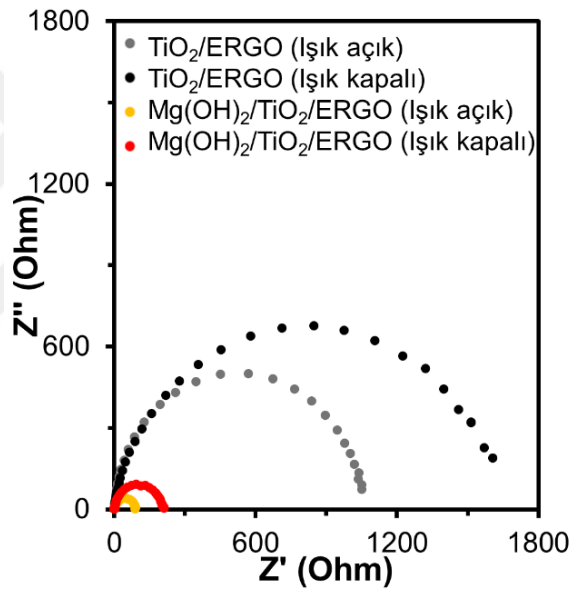
4.5. Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO Nanokompozitinin Fotoelektrokimyasal ve Optik Karakterizasyonu

OCP, aydınlatma altında yük taşıyıcılarının (e^- ve h^+) yük ayrımı ve birikimi hakkında bilgi sağladığı için bir fotokatalizör için bir başka kritik parametredir. Daha yüksek bir OCP, fotokatalizörün yük taşıyıcıları üretmesi ve tutması için daha büyük bir potansiyel olduğunu gösterir ki bu da genellikle verimli fotokatalitik süreçler için arzu edilir. **Şekil 4.22**, Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotun modifiye edilmemiş TiO₂/ERGO elektrottan daha yüksek fotovoltaja sahip olduğunu göstermektedir. Bu, heteroyapı içinde elektronların artan salınımı ve birikimine bağlanabilir, bu da anodik potansiyellerde bir artışa neden olur. TiO₂/ERGO ve Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO arasındaki OCP farkı ışınlama altında yaklaşık 0,90 V ve karanlık koşullarda 0,48 V olmuştur. EKM'yi takiben, n-tipi yarı iletkenlerle ilişkili karakteristik davranışı gösteren, voltajda belirgin bir negatif kayma gözlenmiştir [75]. Işığa maruz kaldığında, Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrot, TiO₂/ERGO'ya (0,24 V) kıyasla önemli ölçüde daha büyük bir voltaj farkı (0,58 V) göstererek aydınlatma ile gelişmiş bir bant bükülmesini vurgulamıştır [76].



Şekil 4.22: TiO₂/ERGO ve Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotlarının karanlıkta ve güneş ışığı aydınlatması altında açık devre potansiyeli (OCP).

Nyquist grafikleri, fotokatalizör içindeki yük aktarım direnci, elektron ömrü, yük ayrımı ve taşıma verimliliği hakkında değerli bilgiler sağlar. Daha küçük bir yarım daire çapı genellikle daha düşük yük transfer direncini (R_{ct}) ve daha verimli elektron transferini gösterir ki bu da etkili bir fotokatalizör için arzu edilen bir durumdur [77]. **Şekil 4.23**, $TiO_2/ERGO$ ve $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ 'nun aydınlık ve karanlık koşullar altındaki Nyquist grafiklerini göstermektedir. Aydınlatma altında $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotoelektrot için elde edilen en küçük R_{ct} değeri, FTO ve $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ arasındaki gelişmiş arayüzey temasının elektron transferine karşı direnci azalttığını ve daha yüksek yük transfer kinetiği sağladığını göstermektedir.

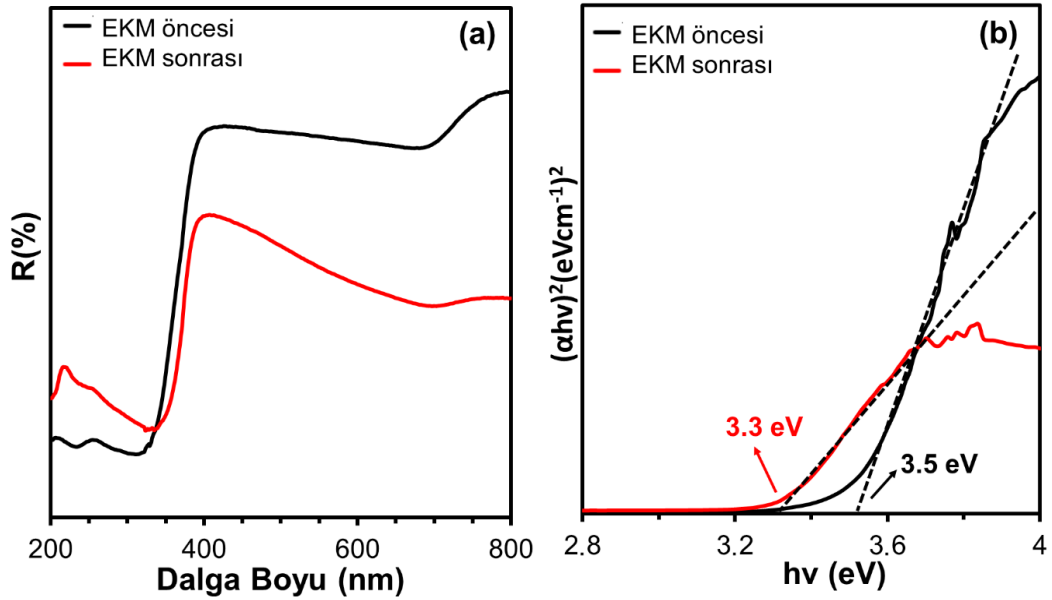


Şekil 4.23: $TiO_2/ERGO$ ve $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotoelektrotlarının karanlıkta ve güneş ışığında kaydedilen Nyquist diyagramları.

EKM öncesi ve sonrası $TiO_2/ERGO$ 'nun UV-Vis DRS ve Tauc grafikleri, optik özelliklerini ve bant aralıklarını incelemek için kaydedilmiştir (**Şekil 4.24** (a) ve (b)).

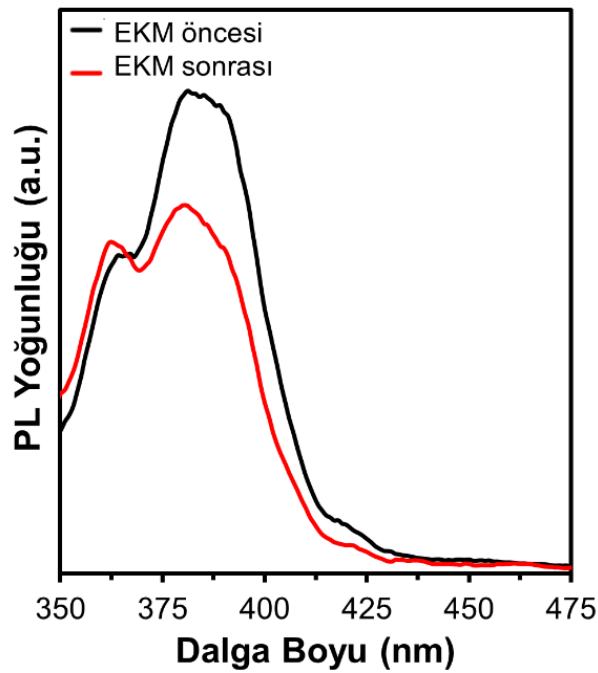
Şekil 4.24 (a)'da gösterildiği gibi, $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotoelektrot, $TiO_2/ERGO$ 'ya kıyasla görünür ışıktaki soğurma kenarında kırmızı bir kayma ve yansıma yoğunluğunda önemli bir azalma sergilemiştir. **Şekil 4.24** (b)'de gösterilen Tauc grafikleri, EKM'yi takiben $TiO_2/ERGO$ 'nun bant aralığında 3,5 eV'den 3,3 eV'ye bir daralma olduğunu ortaya koymaktadır. Bant aralığındaki bu daralma, XPS bulgularının da gösterdiği

gibi, TiO_2/ERGO 'nun MgCl_2 [78] içindeki EKM'sinden kaynaklanan Ti^{3+} kusurlarının ve oksijen boşluklarının oluşmasına bağlanabilir. Temur ve arkadaşları, TiO_2/ERGO elektrodunun Na^+ ve K^+ gibi alkali metal katyonlarıyla bir çözelti içinde indirgeyici katkılama işleminin Ti^{3+} kusurlarının oluşumunu önemli ölçüde teşvik ettiğini göstermiştir [12]. Bu kusurlar, malzemenin iletim bandı kenarında bir azalmaya yol açarak emilimde kırmızı bir kaymaya neden olur [79]. EKM'den sonra UV-Vis dağılık yansıma spektrumundaki en önemli değişiklik, modifiye edilmemiş TiO_2/ERGO elektroduna kıyasla $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ elektrodunun artan absorpsiyonudur ve bu da daha yüksek bir fotoaktiviteye yol açar. $\text{MoS}_2/\text{BiVO}_4$ [80], CuInS_2 [81] ve Mavi Fosfor'un [82] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile modifikasyonunun, bozunma ve suyun parçalanmasında fotokatalitik performansı önemli ölçüde artırdığı gösterilmiştir. Çalışmalar, bu heteroyapılara $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eklenmesinin, fotojenere e^-/h^+ çiftlerini tutarlı bir şekilde ayırmak için güçlü bir yetenekle sonuçlandığını göstermiştir. Bu, van der Waals (vdW) etkileşimli bir heteroyapı oluşturarak elde edilir ve tip-II bant yapısı ile sonuçlanır. Sonuç olarak, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabanlı heteroyapı, fotojenere e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonunu etkili bir şekilde önler [70], [71].



Şekil 4.24: TiO_2/ERGO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotlarına ait (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve (b) Tauc grafiği.

PL spektrumları fotoelektrotlarda fotojenere e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon oranına ilişkin bilgiler sunar. **Şekil 4.25**, 320 nm'lik bir uyarma dalga boyu altında $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ ve $TiO_2/ERGO$ fotoelektrotlarının PL spektrumlarını göstermektedir. Modifiye edilmemiş $TiO_2/ERGO$ elektrotlara kıyasla $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ için fotoluminesans yoğunluğunda gözlenen önemli düşüş, e^-/h^+ çiftlerinin etkin bir şekilde ayrıldığını ve fotokatalizör içindeki rekombinasyon oranlarının azaldığını göstermektedir. Bu durum, bu malzemeler için uyarılmış elektronların fotoakıma dönüşüm verimliliğinin artmasına yol açmaktadır [83].

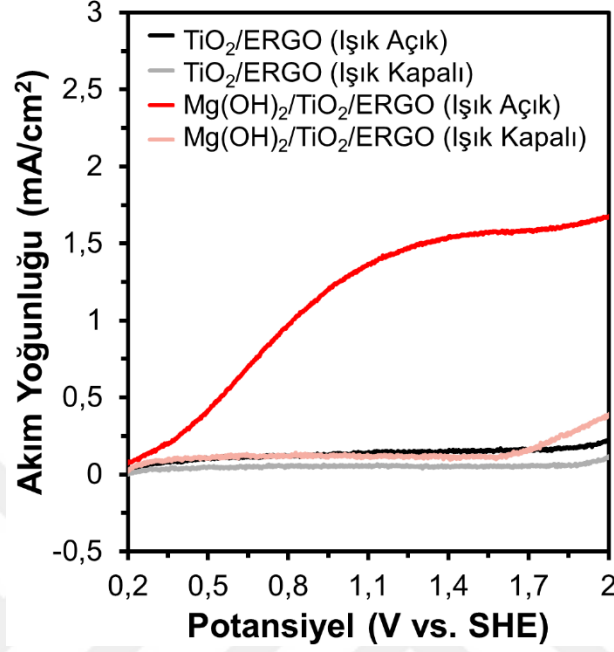


Şekil 4.25: $TiO_2/ERGO$ ve $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotoelektrotlarının fotoluminesans spektrumları.

4.6. Fotoelektrokimyasal Hücrede Suyun Parçalanması ve H_2 Üretimi

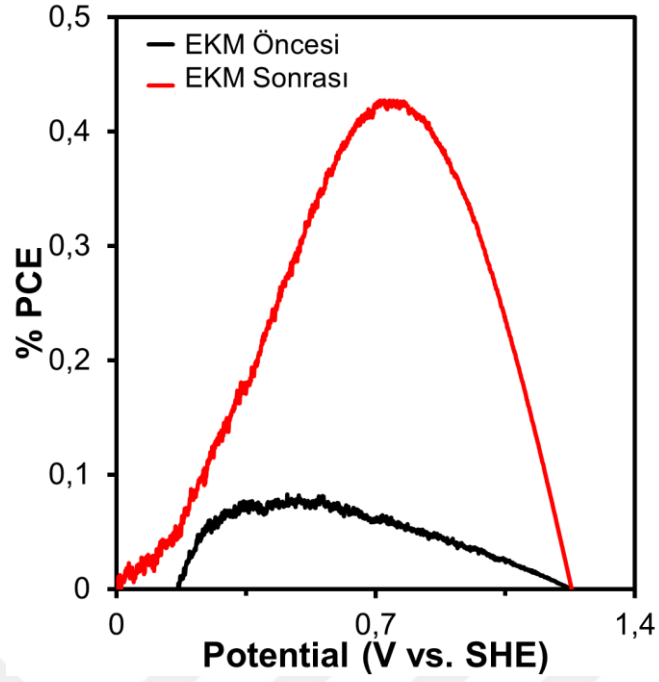
$TiO_2/ERGO$ fotoelektrotlar, $MgCl_2$ çözeltisinde elektro-indirgeme modifikasyonundan önce ve sonra, H_2 üretmek üzere PEC su parçalanması için değerlendirilmiştir. Fotoelektrotlar, $TiO_2/ERGO$ ve $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ 0,10 M $MgCl_2$ içinde $-1,50$ V'de 900 s süreyle elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş, karanlık ve AM 1,5 G (100 mW cm^{-2}) simüle edilmiş güneş ışınımı altında test

edilmiştir. Bunların 1,0 M KOH içinde 5 mV s^{-1} tarama hızında 0,20 ila 2,0 V (SHE'ye karşı) arasında gerçekleştirilen LSV eğrileri Şekil 4.26'da gösterilmektedir.



Şekil 4.26: $\text{Mg(OH)}_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ ve TiO_2/ERGO fotoelektrotun 5 mV s^{-1} tarama hızı ile aydınlık ve karanlık koşullar altında LSV eğrileri.

Karanlık koşullar altında, TiO_2/ERGO ve $\text{Mg(OH)}_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotları 1,23 V_{SHE} 'de sırasıyla $0,058 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ gibi düşük akımlar göstererek e^-/h^+ çiftlerinin minimum aktivasyonuna işaret etmiştir. Işığa maruz kaldıklarında, bu elektrotlar fotonlar tarafından indüklenen e^-/h^+ çiftlerinin ayrılması nedeniyle fotoakım yanıtlarında önemli bir artış göstermiştir. Bununla birlikte, modifiye edilmemiş TiO_2/ERGO ve elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş $\text{Mg(OH)}_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotlar arasında fotoakım yoğunluklarında önemli bir fark vardır. TiO_2/ERGO , 1,23 V_{SHE} 'de yaklaşık $0,147 \text{ mA cm}^{-2}$ gibi nispeten düşük bir fotoakım yoğunluğu göstermektedir. Buna karşılık, $\text{Mg(OH)}_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ konfigürasyonu, 1,23 V_{SHE} 'de değerlendirildiğinde $1,46 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak ölçülen önemli ölçüde daha yüksek bir fotoakım yoğunluğu sergilemektedir.

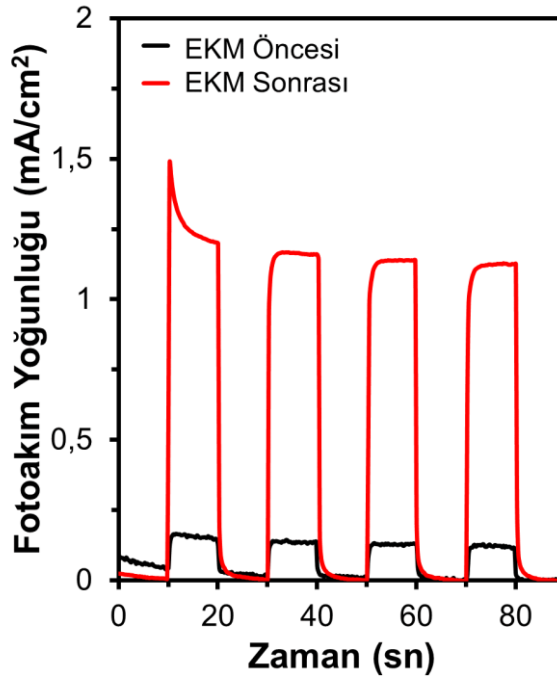


Şekil 4.27: $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ ve TiO_2/ERGO fotoelektrotun uygulanan potansiyelinin bir fonksiyonu olarak fotodönüşüm verimliliği.

Fotoanotların hesaplanan fotodönüşüm verimlilikleri (PCE'ler) **Şekil 4.27**'de gösterilmektedir. En yüksek verimlilikler modifiye edilmemiş TiO_2/ERGO fotoelektrot için yaklaşık %0,08 (0,48 V_{SHE} 'de) ve modifiye edilmiş $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrot için yaklaşık %0,43 (0,75 V_{SHE} 'de) olarak bulunmuştur ki bu yaklaşık 5 kat daha yüksektir.

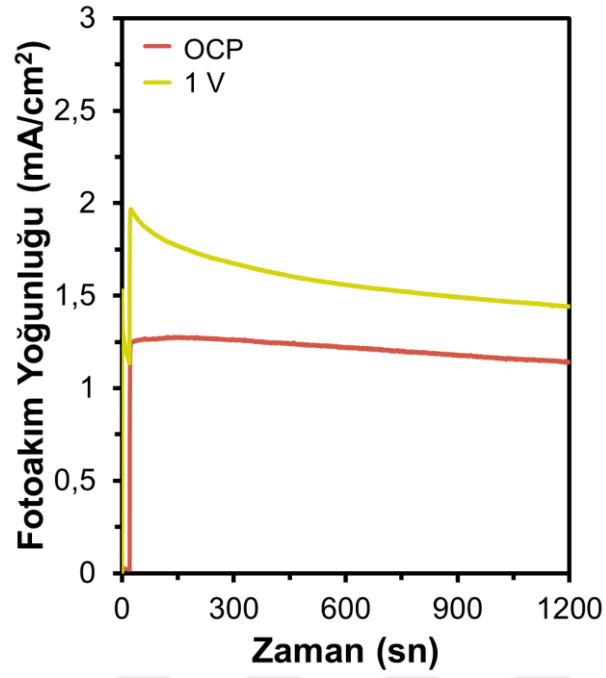
Şekil 4.28, harici voltaj uygulanmayan OCP koşulları altında kaydedilen her iki fotoelektrotun fotoakım-zaman geçişlerini göstermektedir. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoanot, yalnızca $0,135 \text{ mA cm}^{-2}$ değerine ulaşan TiO_2/ERGO 'nun aksine, $1,20 \text{ mA cm}^{-2}$ değerinde ölçülen belirgin şekilde daha iyi bir fotoakım tepkisi sergilemiştir. EKM aracılığıyla elde edilen $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoanodun fotoakım yanıtındaki yaklaşık on katlık kayda değer iyileşme, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ heteroeklem içindeki yük transferi ve taşıyıcı ayrımının önemli ölçüde iyileştirilmiş verimliliğini vurgulamaktadır. Bu çarpıcı gelişme, hem TiO_2 'nin Mg^{2+} ile katkılanmasına hem de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakalarının TiO_2/ERGO yüzeyine biriktirilerek daha gözenekli bir yapı oluşturulmasına bağlanabilir. TiO_2/ERGO 'ya Mg^{2+} eklenmesi, Ti^{3+} kusurlarının ve oksijen boşluklarının oluşması nedeniyle bant aralığını önemli ölçüde azaltarak güneş radyasyonu emilimini artırır. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplates kaplaması, yüzeyde h^+

engelleyici bir tabaka görevi görerek kompakt TiO_2/ERGO yüzeyindeki rekombinasyonu bastırır. Ayrıca, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakalar, gelen fotonların fotokatalizörle etkileşime girmeden geçmesini önleyen etkili bariyerlerdir. Bu, dikey olarak hizalanmış plakalar arasında çoklu yansımalar yaratarak 3D hiyerarşik yapılar oluşturur ve yansıma yoğunluğunda gözlemlenen azalma ile kanıtlanan artan emilim ve gelişmiş fotoaktiviteye yol açar.



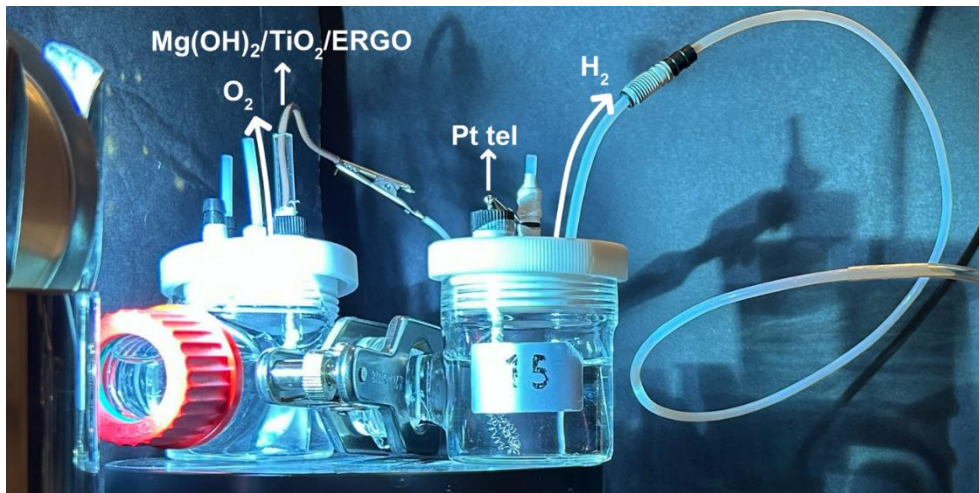
Şekil 4.28: TiO_2/ERGO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotlarının fotoakım yanıtları.

$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoakım tepkisi iki koşul altında zaman içinde izlenmiştir: OCP'de (ön gerilimsiz) ve 1,0 V'lık sabit bir potansiyelde (Ag/AgCl) (Şekil 4.29). Bu fotoakım geçişleri ışık olmadan başlamıştır. 20 saniyelik bir aradan sonra aydınlatma başlatılmış ve 1200 saniye sürmüştür. Başlangıçta, fotoelektrotlar aydınlatma üzerine fotoakımda hızlı bir artış sergilemiş, bunu bir plato akım seviyesinde stabilizasyon izlemiştir. Bir 1,0 V uygulamasında gözlemlenen fotoakım tepkisi, OCP'de kaydedilene kıyasla fotoakımda belirgin şekilde daha keskin bir artış sergilemiştir. Bununla birlikte, OCP'de kaydedilen fotoakım yoğunluğu, 1,0 V'de gözlemlenen performansın aksine, sürekli olarak $1,20 \text{ mA cm}^{-2}$ 'lik bir fotoakım yoğunluğu üreterek dikkate değer bir kararlılık sergilemiştir.



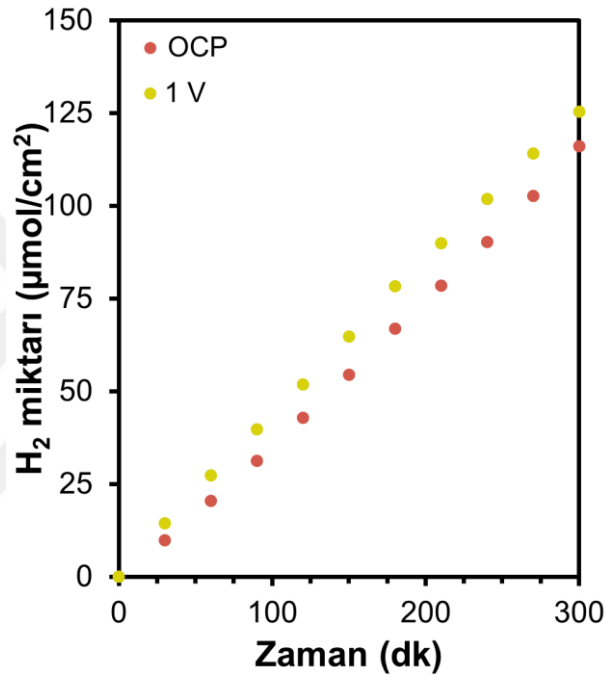
Şekil 4.29: $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 1,0 M KOH'da dış potansiyel olmadan (OCP) ve 1,0 V potansiyelde kronoamperometri eğrileri.

Ardından Şekil 4.30'da gösterilmiş olan 2-kompartımanlı hücre içerisine alınarak yalnızca fotoanot ve katotun (Pt tel) birbirine bağlanmasıyla solar ışık altında gaz çıkışları tayin edilmiştir.



Şekil 4.30: 2-kompartımanlı 2-elektrotlu fotoelektrokimyasal hücre düzeneği.

Şekil 4.31, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrodun güneş ışığı ışınlaması altında PEC H_2 miktarını iki koşulda göstermektedir: herhangi bir harici potansiyel olmadan ve 1,0 V'lık bir harici potansiyel uygulanarak. Harici bir potansiyel uygulanmadan, ölçümler bir Pt elektrot ve bir $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrottan oluşan 2-elektrotlu bir hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tersine, ölçümler 1,0 V harici potansiyel altında yapıldığında, bir Ag/AgCl referans elektrodu içeren 3-elektrotlu hücre kurulumu kullanılmıştır.

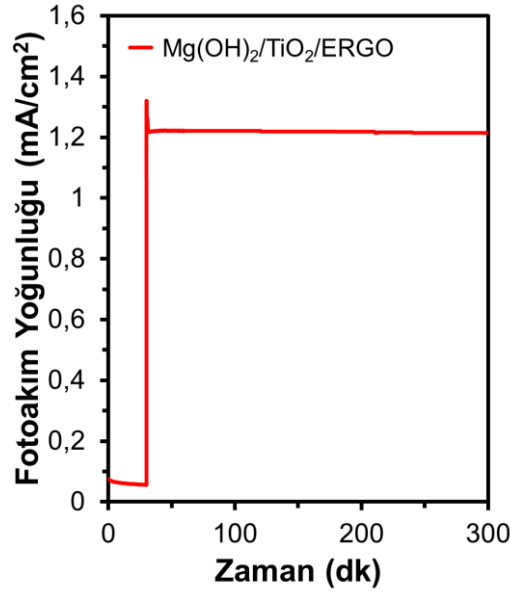


Şekil 4.31: $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun dış potansiyel olmadan (OCP) ve 1,0 V potansiyelde toplanan H_2 miktarları.

Bir kuvars hücre içindeki Pt elektrotta üretilen H_2 gazı manuel olarak toplanmış ve 5 saat boyunca 30 dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. 5 saat sonra, 2-elektrotlu hücre herhangi bir harici voltaj uygulanmadan yaklaşık $116 \mu\text{mol cm}^{-2}$ H_2 gazı üretmiştir. Buna karşılık, 1,0 V öngerilimli 3-elektrotlu hücrede, toplanan H_2 gazı $125 \mu\text{mol cm}^{-2}$ 'ye ulaşmıştır, bu da 2-elektrotlu hücre konfigürasyonuna kıyasla küçük bir fark olduğunu göstermektedir (**Şekil 4.31**).

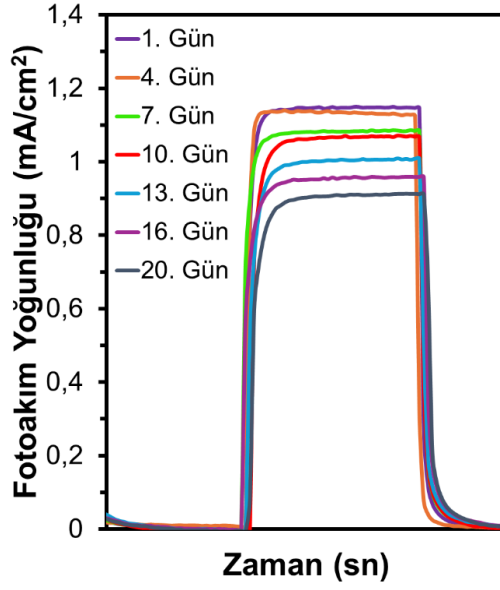
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotların kararlılığını değerlendirmek için, **Şekil 4.32**'de gösterildiği gibi, 1,0 M KOH elektrolit içinde OCP altında 300 dakikalık bir süre boyunca kronoamperometri ölçümleri yapılmıştır. Fotoelektrodun ilk kez

aydınlatılması üzerine, fotoelektrot/elektrolit arayüzünde fotojenerasyonlu e^-/h^+ çiftlerinin ayrılmasına atfedilen, fotoakımda belirgin bir artış meydana gelir. Daha sonra, fotoakım hızla azalır ve sabit bir limit akımda stabilize olur. Aydınlatma sonrası fotoakımdaki bu ani düşüş, arayüzdeki hızlı rekombinasyona bağlanmaktadır. Bununla birlikte, ışık akımı yaklaşık 300 dakika boyunca nispeten sabit kalır ve ortalama $1,20 \text{ mA cm}^{-2}$ değerini korur.



Şekil 4.32: $\text{Mg(OH)}_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrodun 1,0 M KOH içinde ölçülen 5 saatlik kararlılık testi.

Optimize edilmiş koşullar altında imal edilen $\text{Mg(OH)}_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ elektrodunun uzun vadeli kararlılığı, **Şekil 4.33**'de gösterildiği gibi 20 gün boyunca değerlendirilmiştir. Foto-akım yanıtlarında 1. günden 20. güne kadar yaklaşık %21'lik bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.33: Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrodun 1,0 M KOH içinde ölçülen uzun vadeli kararlılık testi.

Hazırlamış olduğumuz fotoelektrotun literatür ile kıyası **Tablo 4.1**'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Fotoelektrotlara göre PEC performanslarının karşılaştırılması.

Fotoanot	Fotoakım Yoğunluğu (mA cm ⁻²)	H ₂ üretim miktarı ve hızı	PCE/ABPE (%)	Ref.
MoO _x @Mo-BiVO ₄	1,0	32,46 µmol cm ⁻² h ⁻¹	0,2 at 0,5 V _{SHE}	[84]
In ₂ S ₃ /ZnIn ₂ S ₄	1,22	12,10 µmol cm ⁻² h ⁻¹	0,56 at 0,39 V _{SHE}	[85]
Ti:Fe ₂ O ₃ /CoO _x /Ni	1,05	18,91 µmol cm ⁻² h ⁻¹	-	[86]
CeO ₂ /TNT	2,11	17,86 µmol cm ⁻² h ⁻¹	1,38 at 1,20 V _{SHE}	[87]
CoOOH-TiO ₂	1,3	(1,55 VRHE uygulanarak)	0,47 at 0,60 V _{SHE}	[88]
3-Si/Ti:Fe ₂ O ₃	1,37	-	0,085 at 1,08 V _{SHE}	[89]
TiO ₂ -x/BP	1,12	187,48 µmol cm ⁻²	0,35 at 0,75 V _{SHE}	[90]
Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO	1,46	22,57 µmol cm⁻² h⁻¹	0,43 at 0,75 V_{SHE}	Tez çalışması

4.7. Fotoelektrokimyasal Hücrede Metilen Mavisi Giderimi

MB'nin fotoelektrokimyasal bozunması üzerine yapılan başlangıç konsantrasyon denemeleri ve pH denemeleri, bu sürecin etkinliğini anlamak ve optimize etmek amacıyla gerçekleştirilmektedir. Başlangıç konsantrasyon denemeleri, MB'nin farklı çözelti konsantrasyonlarında fotoelektrokimyasal bozunma hızını değerlendirir, böylece reaksiyonun kinetiği ve efektifliği anlaşılabilir. pH denemeleri, MB'nin fotoelektrokimyasal bozunma reaksiyonlarının belirli pH aralıklarında en etkili olduğu koşulları tespit etmek için yapılır.

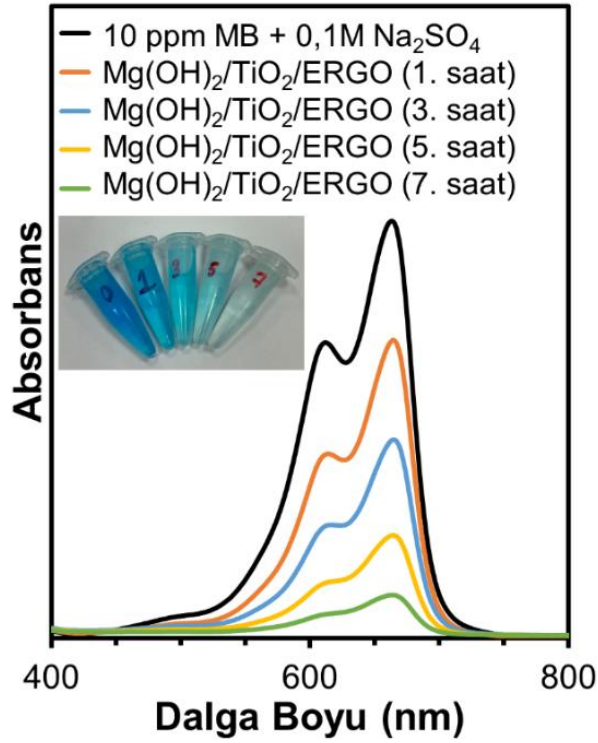
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun MB'nin fotoelektrokimyasal gideriminde kullanımının araştırılması amacıyla 10, 5 ve 2 ppm MB içeren 0,10 M Na_2SO_4 çözeltileri hazırlanmıştır. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ nanokompozit elektrotlarının anot ve Pt telin ise katot olarak kullanıldığı 2-elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Hazırlanan deneysel sistem Şekil 4.34'te gösterilmektedir.



Şekil 4.34: Fotoelektrokimyasal gideriminde kullanılan iki elektrotlu hücre sistemi.

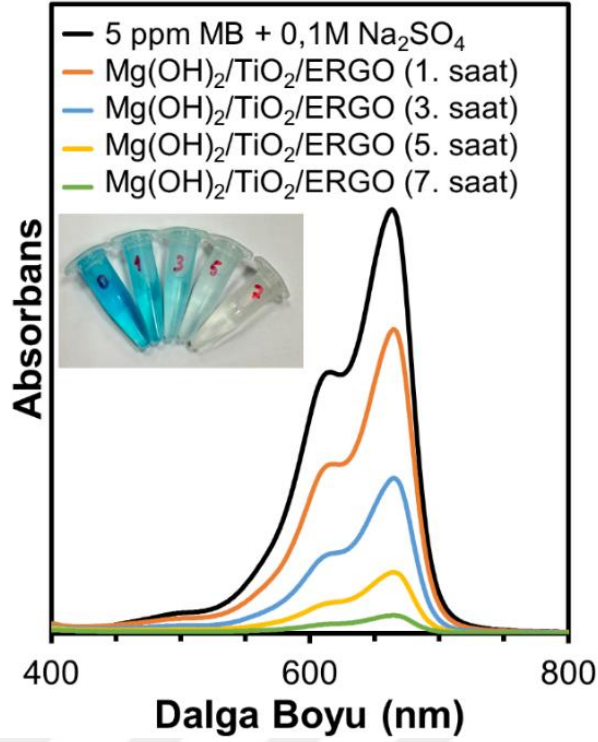
Mg^{2+} için yürütülen tüm optimizasyon çalışmaları sonucunda, 0,10 M MgCl_2 içerisinde $-1,5$ V'de 900 saniye boyunca elektrokimyasal modifikasyon ile elde edilen $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ elektrotu ile solar simülatör aydınlatması altında 10 ppm MB ve 0,10 M Na_2SO_4 içeren çözeltilerden belirli aralıklarla numuneler toplanmıştır. Farklı

fotoelektrokimyasal bozundurma süreleri için ölçülen absorbans grafikleri ve elektrolit resimleri **Şekil 4.35**'te verilmiştir. MB konsantrasyonundaki zamana bağlı değişimler, UV-görünür spektrumunda 664 nm civarındaki maksimum absorbans değişimleri incelenerek yapılmıştır. 7 saat sonunda absorbans değerine bakılarak fotoelektrokimyasal giderimde %89,80 oranında MB bozundurulmuştur.



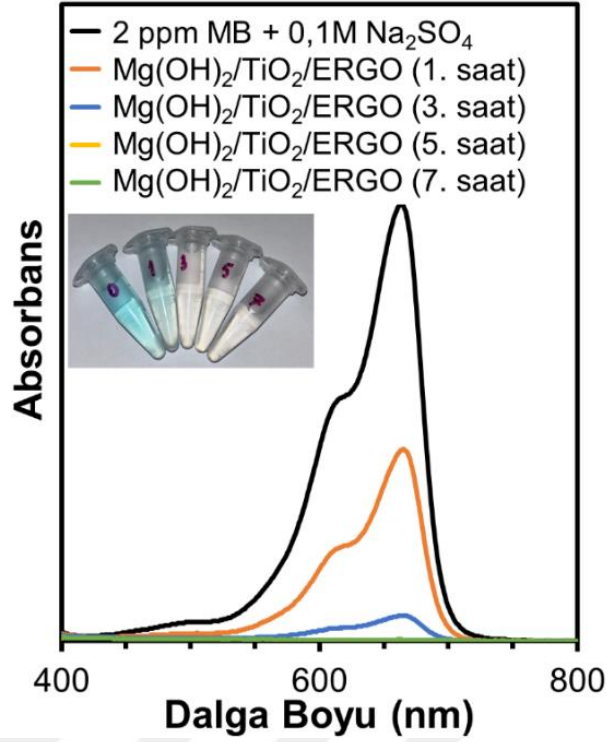
Şekil 4.35: Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotunun 10 ppm MB içeren 0,10 M Na₂SO₄ çözeltisinin bozundurulmasına ait UV grafikleri.

Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO elektrotu ile solar simülatör aydınlatması altında 5 ppm MB ve 0,10 M Na₂SO₄ içeren çözeltilerden belirli aralıklarla numuneler toplanmıştır. Farklı fotoelektrokimyasal bozundurma süreleri için ölçülen absorbans grafikleri ve elektrolit resimleri **Şekil 4.36**'da verilmiştir. MB konsantrasyonundaki zamana bağlı değişimler, UV-görünür spektrumunda 664 nm civarındaki maksimum absorbans değişimleri incelenerek yapılmıştır. 7 saat sonunda absorbans değerine bakılarak fotoelektrokimyasal giderimde %95,75 oranında MB bozundurulmuştur.



Şekil 4.36: Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotunun 5 ppm MB içeren 0,10 M Na₂SO₄ çözeltisinin bozundurulmasına ait UV grafikleri.

Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO elektrotu ile solar simülatör aydınlatması altında 2 ppm MB ve 0,10 M Na₂SO₄ içeren çözeltiden belirli aralıklarla numuneler toplanmıştır. Farklı fotoelektrokimyasal bozundurma süreleri için ölçülen absorbans grafikleri ve elektrolit resimleri **Şekil 4.37**'de verilmiştir. MB konsantrasyonundaki zamana bağlı değişimler, UV-görünür spektrumunda 664 nm civarındaki maksimum absorbans değişimleri incelenerek yapılmıştır. 7 saat sonunda absorbans değerine bakılarak fotoelektrokimyasal giderimde %99,80 oranında MB bozundurulmuştur.



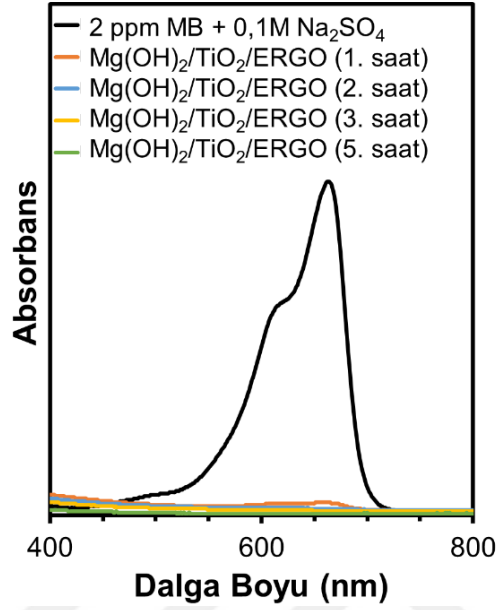
Şekil 4.37: $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 M Na_2SO_4 çözeltisinin bozundurulmasına ait UV grafikleri.

Tablo 4.2: Hazırlanan fotoelektrotların MB konsantrasyonuna bağlı performansları.

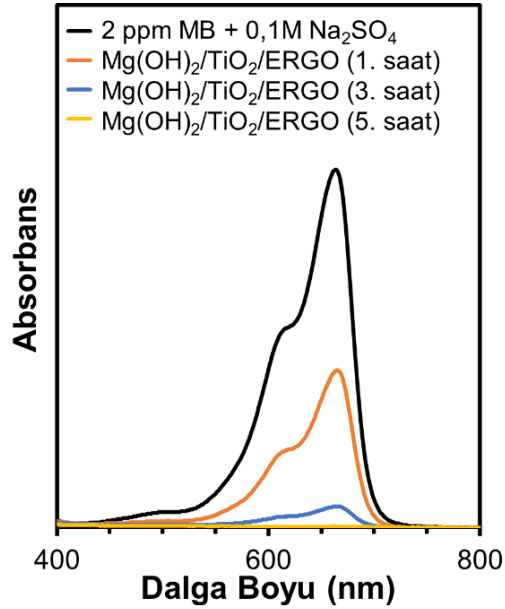
MB Konsantrasyonları	%Giderim
10 ppm MB	%89,90
5 ppm MB	%95,75
2 ppm MB	%99,80

Yapılan başlangıç konsantrasyonları denemelerinde görüldüğü üzere MB'nin yüksek konsantrasyonu giderim hızını ve miktarını yavaşlatmıştır (**Tablo 4.2**). $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotları 2 ppm MB ve Na_2SO_4 varlığında üstün giderim performansı göstererek %99,80 MB'yi sulu ortamdan uzaklaştırmıştır. Bu sebeple $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ elektrotlarla yapılan pH denemeleri 2 ppm çözelti kullanılarak devam edilmiştir. Daha sonrasında $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ elektrotların 2 ppm MB içeren 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde farklı pH değerlerinde 5 saat boyunca MB bozundurulmasına tabii tutuldu (**Şekil 4.38**, **Şekil 4.39** ve **Şekil 4.40**). pH 11 iken

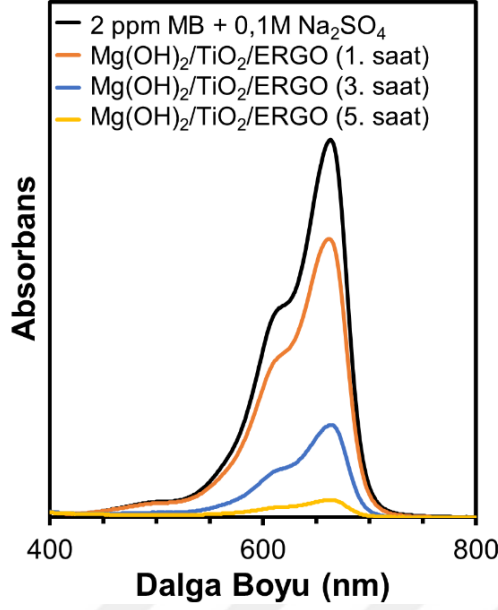
yapılan hesaplamalarda yaklaşık %99,61 oranında MB bozundurulurken pH 5’de %95,52 oranında MB bozundurulmuştur. pH 7’de ise %98,99 giderim sağlanmıştır.



Şekil 4.38: Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 M Na₂SO₄ çözeltisinin (pH:11) bozundurulmasına ait UV grafikleri.



Şekil 4.39: Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 M Na₂SO₄ çözeltisinin (pH:7) bozundurulmasına ait UV grafikleri.



Şekil 4.40: Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO fotoelektrotunun 2 ppm MB içeren 0,10 M Na₂SO₄ çözeltisinin (pH:5) bozundurulmasına ait UV grafikleri.

Tüm sonuçlar **Tablo 4.3**'te gösterilmiştir. Nötr koşullarda çalışmaya devam etmek uygulanabilirliği ve maliyeti açısından daha uygun görülmektedir.

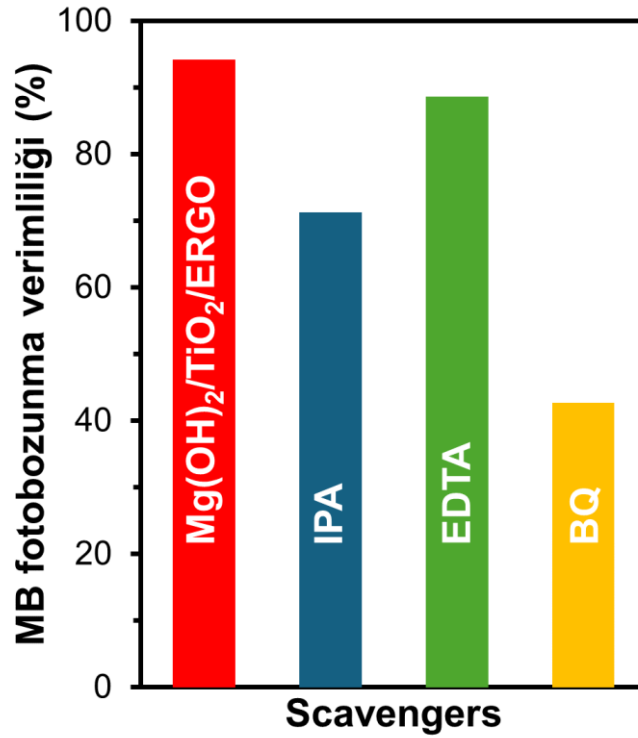
Tablo 4.3: Hazırlanan fotoelektrotların MB konsantrasyonuna bağlı performansları.

MB Çözelti Asiditesi	%Giderim
pH: 11	%99,61
pH: 7	%98,99
pH: 5	%95,52

0,1 M Na₂SO₄ ve 2 ppm MB içeren çözelti (pH: 7) içerisinde 5 saat sonunda %98,99 oranında MB giderimi söz konusudur. 7 saat boyunca devam ettirilen MB giderimi sonunda %99,80 ile literatür ile performans bakımından yarışabilen ve harici voltaj olmadan mükemmel bozundurma gerçekleştirebilen fotoanot malzemesi geliştirilmiştir. Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO elektrotların yüksek giderim sebebi anataz üzerinde brusit kristallerinden oluşan nanoplakalardır. Işığın çoklu saçılmasına sebep olarak ve yüksek yüzey alanı sayesinde radikalik türlerin oluşmasını hızlandırmış ve etkin bir giderim sağlamıştır [59].

Süpürücüler (scavengers), fotokatalitik reaksiyonlarda oluşan reaktif türleri (örneğin serbest radikaller, yükseltgenmiş türler, elektronlar, boşluklar vb.) yakalamak veya etkisiz hale getirmek için kullanılan kimyasallardır. Bu tür reaktif türler genellikle fotokataliz süreçlerinde istenmeyen yan reaksiyonlara neden olabilir. Bu nedenle, süpürücüler kullanarak bu tür reaktif türlerin etkisini azaltmak, kontrol etmek ve kataliz mekanizması hakkında fikir üretmek mümkündür.

Bu tez kapsamında, süpürücüler (izopropil alkol (IPA), etilendiamintetraasetik asit (EDTA), benzokinon (BQ) gibi) kullanılarak yapılan deneylerde, süpürücülerin fotokatalitik parçalanma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu süpürücüler, farklı reaktif türleri hedef alarak fotokataliz sürecini değiştirebilir veya etkileyebilir. BQ bir $\bullet O_2^-$ süpürücü olduğundan MB parçalanmasını engelleyen bir süpürücü olarak işlev görebilir. IPA, bir $OH\bullet$ radikali süpürücüsü olduğundan, aynı şekilde MB parçalanmasını baskılayabilir [91]. EDTA ise bir h^+ süpürücü olarak çalıştığından, fotokatalitik giderim esnasında e^-/h^+ reaksiyonlarının hızını değiştirebilir [92]. Süpürücülerin etkisi deney koşullarına ve kullanılan fotokataliz sisteminin özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Bu süpürücülerin eklenmesiyle, MB gideriminin fotokatalitik reaksiyon mekanizmasındaki değişiklikleri incelenerek, hangi mekanizmanın daha baskın olarak yürütüldüğü hakkında bilgiler elde edilir. **Şekil 4.41'de**, $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotoelektrotunu MB'nin fotokatalitik bozunmasında aktif türlerin rolü IPA, EDTA ve BQ kullanılarak doğrulanmıştır.



Şekil 4.41: Süpürücü kullanarak MB'nin fotokatalitik verimlilikleri.

Şekil 4.41’de görüldüğü gibi, BQ’nun fotobozunma verimliliğinde ciddi bir düşüşe yol açması, $\bullet O_2^-$ ’nin Mg(OH)₂/TiO₂/ERGO aracılığıyla fotokatalitik reaksiyona önemli katkıda bulunduğunu düşündürmektedir. BQ, $\bullet O_2^-$ radikalleri ile reaksiyona girerek onların etkisini ortadan kaldırır. Bu durumda, $\bullet O_2^-$ radikallerinin organik kirleticilerle reaksiyona girmesi engellenir. Buna karşılık, IPA ilavesi MB’nin bozunmasında hafif bir baskılama ile sonuçlanmış, bu da OH•’nin bozunma sürecinde önemli bir rol oynamadığını göstermektedir. EDTA’nın eklenmesi durumunda ise, bozunma verimliliği keskin bir şekilde artmış, bu da EDTA tarafından h⁺’lerin hapsedilmesi nedeniyle foto-indüklenmiş elektronların rekombinasyonunun açıkça kısıtlandığını ortaya koymaktadır.

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, önce FTO üzerinde TiO_2/ERGO nanokompozit elektrotlar, basit, uygun maliyetli ve çevre dostu bir elektrokimyasal metotla tek kademede sentezlenmiştir. TiO_2/ERGO nanokompozitinin Mg^{2+} katyonları içeren bir elektrolit içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal modifikasyonun ardından $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ fotoelektrotlar elde edilmiştir. EKM'den sonra, fotoelektrotun fotoaktivitesi, yapıda Ti^{3+} kusurlarının oluşumundan kaynaklanan bant aralığının daralması ve h^+ engelleyici bir tabaka olarak hizmet eden $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakaların oluşumu nedeniyle önemli ölçüde iyileşmiştir.

Elektrokimyasal olarak sentezlenen ve EKM ile bu fotoelektrotlar XRD, XPS ve SEM tekniği ile bileşim, yapı ve morfoloji bakımından karakterize edilmişlerdir. TiO_2/ERGO nanokompozit yapılar için alınan XRD spektrumlar incelendiğinde FTO substrat yapısına ait piklerin yanında TiO_2 anataz formuna ait kırınım piklerine rastlanmıştır. XRD spektrumları literatür ile uyumlu bulunmuş bununla birlikte; EKM sonrası elektrotların analizi için XPS ve EDS yöntemleri kullanılmıştır. TiO_2/ERGO elektroda ait XPS analizleri, yapıda FTO'ya ait Sn 3d ve Sn 3p pikleri, TiO_2 'den gelen Ti 2p ve O 1s'ten, ve ERGO'ya ait C 1s pikleri dışında başka piklerin bulunmadığını ve herhangi bir safsızlık içermediğini kanıtlamıştır. Ayrıca, GO'nun indirgenme derecesinin belirlenmesi amacıyla C 1s, Ti ve O elementlerinin oksidasyon derecelerinin tespiti için ise Ti 2p ve O 1s'ye ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları alınarak analizleri yapılmıştır. Toprak alkali metal katyonu olan Mg^{2+} ile yapılan EKM sonucunda TiO_2/ERGO yapıları üzerinde tipik $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplakaların oluşumu gözlenmiştir. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ elektrotunda Mg 1s'ye ait pikler elektrokimyasal modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiş ve XPS ile EDS analizleri ile doğrulanmıştır. EKM sonrası Ti 2p piklerinde daha düşük bağlanma enerjisine kaymalar tespit edilmiş ve bu durum görünür bölgedeki absorpsiyon artışına sebep olduğu kabul edilen ve Ti^{3+} kusurlarının ve oksijen boşluklarının EKM sonrası yapıda oluşması ile ilişkilendirilmiştir. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2/\text{ERGO}$ yapılarının görünür bölgedeki aktiviteleri ve fotoelektrokimyasal verimleri, fotoakım yoğunluğu, UV-Vis-DRS, EIS, PL ve OCP teknikleri ile belirlenmiştir. UV-Vis-DRS, EKM sonrası fotoelektrotların absorpsiyon dalga boylarının görünür bölgeye doğru kaydığını ve absorpsiyon şiddetlerinin

arttığını göstermektedir. PL ölçümleri fotouyarılma sonucu oluşan e^-/h^+ çiftinin rekombinasyon hızının katkılama sonrası azaldığını göstermiştir. KOH içinde ölçülen fotoakım ölçümleri, $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ elektrotların on kat yüksek fotoakım yoğunluğu oluşturduğunu göstermiş ve kararlı elektrot özelliği sergilemişlerdir.

Bu tez kapsamında, görünür bölgede yüksek aktiviteye sahip olan $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ elektrotlar herhangi bir harici voltaja ihtiyaç duymadan sadece güneş ışığı kullanılarak, iki bölmeli hücrede PEC suyun parçalanmasıyla H_2 üretiminde kullanılacak bir fotoanot sunulmuştur. $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ 'nun PEC performansı, modifiye edilmemiş $TiO_2/ERGO$ 'ya kıyasla simüle edilmiş güneş ışınımı altında yüksek verim sergilemiştir. Kararlılık testleri, uzun süreli PEC uygulamaları için modifiye elektrodun stabilitesini gösteren, uzun süreler boyunca tutarlı fotoakım yanıtları sergilemiştir.

Ek olarak, katkılanmış $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotelektrotları metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozunması ile atık sulardan gideriminde kullanılmıştır. Solar simülatör altında yapılan PEC bozundurma işlemlerinde MB için $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ elektrotları 5 saat sonunda %98,99 oranında yüksek giderime sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tez sonuçları, güneş ışığı altında harici bir voltaj uygulanmadan, basit, uygun maliyetli ve çevre dostu elektrokimyasal yöntemle üretilen ve yine basit, tekrarlanabilir ve toksik indirgeyiciler kullanmadan gerçekleştirilen EKM yöntemi ile hazırlanan $Mg(OH)_2/TiO_2/ERGO$ fotoelektrotların yenilenebilir enerji ve yeşil mutabakat kapsamında öne çıkan uygulamalarda (sürdürülebilir hidrojen üretimi ve diğer fotokatalitik süreçler) endüstriyel ölçekte üretilebilir ve kullanılabilir gelişmiş PEC verimliliği için umut verici bir fotoanot sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Wen J., Xie J., Chen X., Li X., (2017), "A review on g-C₃N₄-based photocatalysts", *Applied Surface Science*, 391 72-123.
- [2] Qi K., Liu S., Qiu M., (2018), "Photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals with/without oxygen defects", *Chinese Journal of Catalysis*, 39 (4), 867-875.
- [3] Correia F. C., Calheiros M., Marques J., Ribeiro J. M., Tavares C. J., (2018), "Synthesis of Bi₂O₃/TiO₂ nanostructured films for photocatalytic applications", *Ceramics International*, 44 (18), 22638-22644.
- [4] Khalid N. R., Liaqat M., Tahir M. B., Nabi G., Iqbal T., Niaz N. A., (2018), "The role of graphene and europium on TiO₂ performance for photocatalytic hydrogen evolution", *Ceramics International*, 44 (1), 546-549.
- [5] Yusoff N., Ho L.-N., Ong S.-A., Wong Y.-S., Khalik W., (2016), "Photocatalytic activity of zinc oxide (ZnO) synthesized through different methods", *Desalination and Water Treatment*, 57 (27), 12496-12507.
- [6] György E., Logofatu C., Pérez del Pino Á., Datcu A., Pascu O., Ivan R., (2018), "Enhanced UV- and visible-light driven photocatalytic performances and recycling properties of graphene oxide/ZnO hybrid layers", *Ceramics International*, 44 (2), 1826-1835.
- [7] Bano K., Mittal S. K., Singh P. P., Kaushal S., (2021), "Sunlight driven photocatalytic degradation of organic pollutants using a MnV₂O₆/BiVO₄ heterojunction: mechanistic perception and degradation pathways", *Nanoscale Advances*, 3 (22), 6446-6458.
- [8] Belaidi S., Sangare S., Felahi A., Remache W., Belattar S., Sehili T., (2023), "Synthesis of metal and non-metal doping hematite nanoparticles for adsorption and photocatalytic degradation of acid red 14 in aqueous solutions", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103 (6), 1245-1258.
- [9] Thompson T. L., Yates J. T., (2006), "Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ New Photochemical Processes", *Chemical Reviews*, 106 (10), 4428-4453.
- [10] Lv C., Lan X., Wang L., Yu Q., Zhang M., Sun H., Shi J., (2019), "Alkaline-earth-metal-doped TiO₂ for enhanced photodegradation and H₂ evolution: insights into the mechanisms", *Catalysis Science & Technology*, 9 (21), 6124-6135.
- [11] FUJISHIMA A., HONDA K., (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238 (5358), 37-38.

- [12] Temur E., Eryiğit M., Öztürk Doğan H., Çepni E., Demir Ü., (2022), “Electrochemical fabrication and reductive doping of electrochemically reduced graphene oxide decorated with TiO₂ electrode with highly enhanced photoresponse under visible light”, *Applied Surface Science*, 581 152150.
- [13] Urhan B. K., Öztürk Doğan H., Öznülür Özer T., Demir Ü., (2020), “One-pot Electrochemical Synthesis of Ni Nanoparticles-decorated Electroreduced Graphene Oxide for Improved NADH Sensing”, *Electroanalysis*, 32 (10), 2323-2329.
- [14] Jeyaprakash J. S., Rajamani M., Mani P., Yazhini C., Sonawane S. H., Neppolian B., (2024), “Highly Efficient Ultrasound-Driven Ti³⁺-Doped TiO₂ with Oxygen Vacancies: A Promising Visible-Light Catalyst for Complete Sonophotocatalytic Degradation of Tetracycline”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63 (12), 5135-5147.
- [15] Wang Y., Qiu C., Xie Y., Wang L., Ding J., Zhang J., Wan H., Guan G., (2024), “Intentionally Introducing Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Defects on the Surface of Bi₄Ti₃O₁₂ Nanosheets for Promoting the Photoreduction of CO₂ to CH₃OH”, *ACS Applied Nano Materials*, 7 (3), 3012-3023.
- [16] Anicai L., Petica A., Patroi D., Marinescu V., Prioteasa P., Costovici S., (2015), “Electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ nanopowder involving choline chloride based ionic liquids”, *Materials Science and Engineering: B*, 199 87-95.
- [17] Karuppuchamy S., Jeong J. M., (2005), “Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition”, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2-3), 251-254.
- [18] Guimarães de Oliveira A., Nascimento J. P., de Fátima Gorgulho H., Martelli P. B., Furtado C. A., Figueiredo J. L., (2016), “Electrochemical synthesis of TiO₂/Graphene oxide composite films for photocatalytic applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 654 514-522.
- [19] Liang Z., Hou H., Fang Z., Gao F., Wang L., Chen D., Yang W., (2019), “Hydrogenated TiO₂ Nanorod Arrays Decorated with Carbon Quantum Dots toward Efficient Photoelectrochemical Water Splitting”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (21), 19167-19175.
- [20] He M., Ji J., Liu B., Huang H., (2019), “Reduced TiO₂ with tunable oxygen vacancies for catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature”, *Applied Surface Science*, 473 934-942.
- [21] Tan H., Zhao Z., Niu M., Mao C., Cao D., Cheng D., Feng P., Sun Z., (2014), “A facile and versatile method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity”, *Nanoscale*, 6 (17), 10216-10223.
- [22] Liu M., Qiu X., Miyauchi M., Hashimoto K., (2011), “Cu(II) Oxide Amorphous Nanoclusters Grafted Ti³⁺ Self-Doped TiO₂: An Efficient Visible Light Photocatalyst”, *Chemistry of Materials*, 23 (23), 5282-5286.

- [23] Khorashadizade E., Mohajernia S., Hejazi S., Mehdipour H., Naseri N., Moradlou O., Liu N., Moshfegh A. Z., Schmuki P., (2020), "Alkali Metal Cation Incorporation in Conductive TiO₂ Nanoflakes with Improved Photoelectrochemical H₂ Generation", *ChemElectroChem*, 7 (7), 1699-1706.
- [24] Kausar A., Sattar A., Xu C., Zhang S., Kang Z., Zhang Y., (2021), "Advent of alkali metal doping: a roadmap for the evolution of perovskite solar cells", *Chemical Society Reviews*, 50 (4), 2696-2736.
- [25] Rajaraman T. S., Parikh S. P., Gandhi V. G., (2020), "Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends", *Chemical Engineering Journal*, 389 123918.
- [26] Khan M. D., Farooq M. ul H., Fareed I., Ali Z., Anum H. S., Sandali Y., Tahir M. B., Butt F. K., (2024), "Revealing the Impact of Alkaline Agents on the Photocatalytic Characteristics of Black Titanium Dioxide (TiO₂)", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63 (6), 2584-2593.
- [27] Ahmad B. B., Davies P. R., Sankar M., Powell J., Toledo Camacho S. Y., (2023), "Effect of Alkali Metal Cations on the TiO₂ P25 Catalyst for Hydrogen Generation by the Photoreforming of Glycerol", *ChemistrySelect*, 8 (48), .
- [28] Venkatesh Y. K., Ravikumar M. P., Ramu S., Ravikumar C. H., Mohan S., Geetha Balakrishna R., (2023), "Developments in Titanium-Based Alkali and Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts for Sustainable Biodiesel Production: A Review", *The Chemical Record*, 23 (12), .
- [29] Rhatigan S., Sokalu E., Nolan M., Colón G., (2020), "Surface Modification of Rutile TiO₂ with Alkaline-Earth Oxide Nanoclusters for Enhanced Oxygen Evolution", *ACS Applied Nano Materials*, 3 (6), 6017-6033.
- [30] Zhao Z., Tan H., Zhao H., Lv Y., Zhou L.-J., Song Y., Sun Z., (2014), "Reduced TiO₂ rutile nanorods with well-defined facets and their visible-light photocatalytic activity", *Chem. Commun.*, 50 (21), 2755-2757.
- [31] Wallace P. R., (1947), "The Band Theory of Graphite", *Physical Review*, 71 (9), 622-634.
- [32] Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6 (3), 183-191.
- [33] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [34] Katsnelson M. I., (2007), "Graphene: carbon in two dimensions", *Materials Today*, 10 (1-2), 20-27.

- [35] Li X., Yu J., Wageh S., Al-Ghamdi A. A., Xie J., (2016), “Graphene in Photocatalysis: A Review”, *Small*, 12 (48), 6640-6696.
- [36] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., (2010), “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Advanced Materials*, 22 (35), 3906-3924.
- [37] Öztürk A., Alanyalıoğlu M., (2016), “Electrochemical fabrication and amperometric sensor application of graphene sheets”, *Superlattices and Microstructures*, 95 56-64.
- [38] Taş Ö., Kudaş Z., Ekinçi D., (2023), “Electrochemical performance of diazonium-generated carbon films for electrochemical double-layer capacitors (EDLCs)”, *Diamond and Related Materials*, 138 110227.
- [39] Öztürk Doğan H., Kurt Urhan B., (2023), “NiS@CuBi₂O₄/ERGO heterostructured electro-catalyst for enhanced hydrogen evolution reaction”, *Micro and Nanostructures*, 183 207666.
- [40] Doğan H. Ö., Ekinçi D., Demir Ü., (2013), “Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide”, *Surface Science*, 611 54-59.
- [41] Guo H.-L., Wang X.-F., Qian Q.-Y., Wang F.-B., Xia X.-H., (2009), “A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets”, *ACS Nano*, 3 (9), 2653-2659.
- [42] Ping J., Wang Y., Fan K., Wu J., Ying Y., (2011), “Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application”, *Biosensors and Bioelectronics*, 28 (1), 204-209.
- [43] Aksu Z., Şahin C. H., Alanyalıoğlu M., (2022), “Fabrication of Janus GO/rGO humidity actuator by one-step electrochemical reduction route”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 354 131198.
- [44] Rani S., Singh S., Pal B., (2024), “Core-shell structure of reduced graphene oxide@Ag-TiO₂ for photocatalytic H₂O splitting and CH₃OH dehydrogenation under UV light irradiation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 49 910-924.
- [45] Huang W., Xue W., Hu X., Fan J., Tang C., Shi Y., Liu E., Sun T., (2023), “A S-scheme heterojunction of Co₉S₈ decorated TiO₂ for enhanced photocatalytic H₂ evolution”, *Journal of Alloys and Compounds*, 930 167368.
- [46] Gao J., Xue J., Jia S., Shen Q., Zhang X., Jia H., Liu X., Li Q., Wu Y., (2021), “Self-Doping Surface Oxygen Vacancy-Induced Lattice Strains for Enhancing Visible Light-Driven Photocatalytic H₂ Evolution over Black TiO₂”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (16), 18758-18771.

- [47] Chen D. *et al.*, (2020), "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review", *Journal of Cleaner Production*, 268 121725.
- [48] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- [49] Hirakawa T., Yawata K., Nosaka Y., (2007), "Photocatalytic reactivity for O₂- and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition", *Applied Catalysis A: General*, 325 (1), 105-111.
- [50] Ge M., Cao C., Huang J., Li S., Chen Z., Zhang K.-Q., Al-Deyab S. S., Lai Y., (2016), "A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications", *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (18), 6772-6801.
- [51] Watanabe N., Horikoshi S., Kawabe H., Sugie Y., Zhao J., Hidaka H., (2003), "Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces", *Chemosphere*, 52 (5), 851-859.
- [52] Zhou G., Zhao T., Wang O., Xia X., Pan J. H., (2021), "Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ quantum dots-sensitized rutile TiO₂ nanorod arrays for enhanced solar photoelectrocatalysis in azo dye degradation", *Journal of Physics: Energy*, 3 (1), 014003.
- [53] Bhowmick S., Saini C. P., Santra B., Walczak L., Semisalova A., Gupta M., Kanjilal A., (2023), "Modulation of the Work Function of TiO₂ Nanotubes by Nitrogen Doping: Implications for the Photocatalytic Degradation of Dyes", *ACS Applied Nano Materials*, 6 (1), 50-60.
- [54] Bahramian H., Fattah-alhosseini A., Karbasi M., (2023), "Development of porous ceramic coatings via the PEO process: The key role of CuO nanoparticles in methylene blue photodegradation under visible light illumination", *Applied Surface Science Advances*, 18 100511.
- [55] Hu C.-C., Huang C.-C., Chang K.-H., (2009), "A novel solution for cathodic deposition of porous TiO₂ films", *Electrochemistry Communications*, 11 (2), 434-437.
- [56] Huang C.-C., Hsu H.-C., Hu C.-C., Chang K.-H., Lee Y.-F., (2010), "Morphology control of cathodically deposited TiO₂ films", *Electrochimica Acta*, 55 (23), 7028-7035.
- [57] Pan X., Zhao Y., Liu S., Korzeniewski C. L., Wang S., Fan Z., (2012), "Comparing Graphene-TiO₂ Nanowire and Graphene-TiO₂ Nanoparticle Composite Photocatalysts", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (8), 3944-3950.

- [58] Wang W.-S., Wang D.-H., Qu W.-G., Lu L.-Q., Xu A.-W., (2012), "Large Ultrathin Anatase TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets on Graphene for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (37), 19893-19901.
- [59] Peiris T. A. N., Senthilarasu S., Wijayantha K. G. U., (2012), "Enhanced Performance of Flexible Dye-Sensitized Solar Cells: Electrodeposition of Mg(OH)₂ on a Nanocrystalline TiO₂ Electrode", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (1), 1211-1218.
- [60] Choi A. vd., (2018), "Site-Selective In Situ Electrochemical Doping for Mn-Rich Layered Oxide Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 8 (11), .
- [61] Li T., Dong Z., Zhao Y., Yuan Y., Li Z., Lin H., Han S., (2023), "Reduced Ti-Nb-O nanotube arrays with co-doping of Nb and Ti³⁺/V as a high-performance supercapacitor electrode for enhanced electrochemical energy storage", *Electrochimica Acta*, 440 141662.
- [62] Mir A., Ahmad R., Aalim M., Sohail A., Shah M. A., (2023), "Photoelectrochemical study of Ti³⁺ self-doped Titania nanotubes arrays: A comparative study between chemical and electrochemical reduction", *Chemical Physics Letters*, 811 140219.
- [63] Eidsvåg H., Bentouba S., Vajeeston P., Yohi S., Velauthapillai D., (2021), "TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review", *Molecules*, 26 (6), 1687.
- [64] Kurt Urhan B., Öztürk Doğan H., Öznülüer Özer T., Demir Ü., (2022), "Palladium-coated polyaniline nanofiber electrode as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (7), 4631-4640.
- [65] Tang X.-J., Du Z.-Y., Zhu Y.-M., Liu P.-F., Li X.-Y., Xu X.-L., Zhao Y.-Z., Kuang H.-B., (2020), "Correlation between microstructure and dissolution property of magnesium hydroxide synthesized via magnesia hydroxylation: Effect of hydration agents", *Journal of Cleaner Production*, 249 119371.
- [66] Lv Y., Zhang Z., Lai Y., Li J., Liu Y., (2011), "Formation mechanism for planes (011) and (001) oriented Mg(OH)₂ films electrodeposited on SnO₂ coating glass", *CrystEngComm*, 13 (11), 3848.
- [67] Thi Quyen V., Jitae K., Thi Huong P., Thi Thu Ha L., My Thanh D., Minh Viet N., Quang Thang P., (2021), "Copper doped titanium dioxide as a low-cost visible light photocatalyst for water splitting", *Solar Energy*, 218 150-156.
- [68] He K. F., Xu E. N., Liu Y., Chen W. P., (2015), "Hydrogenation of Nano-Structured TiO₂ Photocatalyst Through an Electrochemical Method", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15 (1), 303-308.

- [69] Westermarck K., Henningsson A., Rensmo H., Södergren S., Siegbahn H., Hagfeldt A., (2002), "Determination of the electronic density of states at a nanostructured TiO₂/Ru-dye/electrolyte interface by means of photoelectron spectroscopy", *Chemical Physics*, 285 (1), 157-165.
- [70] Olson C. L., Nelson J., Islam M. S., (2006), "Defect Chemistry, Surface Structures, and Lithium Insertion in Anatase TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (20), 9995-10001.
- [71] Sánchez-Zambrano K. S., Hernández-Reséndiz M., Gómez-Rodríguez C., García-Quinonez L. V., Aguilar-Martínez J. A., Rodríguez-Castellanos E. A., Verdeja L. F., Fernández-González D., Castillo-Rodríguez G. A., (2022), "XPS Study on Calcining Mixtures of Brucite with Titania", *Materials*, 15 (9), 3117.
- [72] Fazil M., Alshehri S. M., Mao Y., Ahmad T., (2023), "Hydrothermally Derived Mg-Doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced H₂ Evolution Using Photo- and Electro-Catalytic Water Splitting", *Catalysts*, 13 (5), 893.
- [73] Lv K., Na J., Chi J., Jia S., Yu H., Shao Z., (2024), "A low Ir loading electrode of Ti/TiO₂ NTs/IrRuO_x based on self-supported TiO₂ NTs interlayer for PEMWE", *International Journal of Hydrogen Energy*, 60 825-834.
- [74] Gomez-Villalba L. S., Sierra-Fernandez A., Quintana P., Rabanal M. E., Fort R., (2018), "Correlation between microstructure and cathodoluminescence properties of Mg(OH)₂ (brucite) nanoparticles: effect of synthesis method", *CrystEngComm*, 20 (37), 5632-5640.
- [75] Lashgari M., Khanahmadlou T., Naseri-Moghanlou S., (2024), "A coupled faradaic/electrostatic boosting strategy for decolorization of a refractory dye inside a dually-biased photoelectrochemical reactor: Time and energy saving", *Journal of Power Sources*, 602 234329.
- [76] Tay Y. F., Hadke S. S., Zhang M., Lim N., Chiam S. Y., Wong L. H., (2020), "Improving the interfacial properties of CZTS photocathodes by Ag substitution", *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (18), 8862-8867.
- [77] Gogoi D., Namdeo A., Golder A. K., Peela N. R., (2020), "Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (4), 2729-2744.
- [78] Xiu Z., Guo M., Zhao T., Pan K., Xing Z., Li Z., Zhou W., (2020), "Recent advances in Ti³⁺ self-doped nanostructured TiO₂ visible light photocatalysts for environmental and energy applications", *Chemical Engineering Journal*, 382 123011.
- [79] Dwivedi C., Mohammad T., Kumar V., Dutta V., (2020), "Ti³⁺ and oxygen defects controlled colored TiO₂ nanoparticles by continuous spray pyrolysis", *Vacuum*, 182 109612.

- [80] Karthigaimuthu D., Ramasundaram S., Nisha P., Arjun Kumar B., Sriram J., Ramalingam G., Vijaibharathy P., Oh T. H., Elangovan T., (2022), "Synthesis of MoS₂/Mg(OH)₂/BiVO₄ hybrid photocatalyst by ultrasonic homogenization assisted hydrothermal methods and its application as sunlight active photocatalyst for water decontamination", *Chemosphere*, 308 136406.
- [81] Zheng X., Mao Y., Wen J., Fu X., Liu X., (2019), "CuInS₂/Mg(OH)₂ Nanosheets for the Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation of Tetracycline", *Nanomaterials*, 9 (11), 1567.
- [82] Wang B.-J., Li X.-H., Cai X.-L., Yu W.-Y., Zhang L.-W., Zhao R.-Q., Ke S.-H., (2018), "Blue Phosphorus/Mg(OH)₂ van der Waals Heterostructures as Promising Visible-Light Photocatalysts for Water Splitting", *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (13), 7075-7080.
- [83] Yadav H. M., Kim J.-S., (2016), "Solvothermal synthesis of anatase TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance", *Journal of Alloys and Compounds*, 688 123-129.
- [84] Tayebi M., Masoumi Z., Seo B., Lim C. S., Kim H. G., Lee B. K., (2022), "Efficient and Stable MoOX@Mo-BiVO₄ Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation: Optimization and Understanding", *ACS Applied Energy Materials*, 5 (9), 11568-11580.
- [85] Geng H., Ying P., Li K., Zhao Y., Gu X., (2021), "Epitaxial In₂S₃/ZnIn₂S₄ heterojunction nanosheet arrays on FTO substrates for photoelectrochemical water splitting", *Applied Surface Science*, 563 150289.
- [86] Mao L. vd., (2023), "Synergy of Ultrathin CoOx Overlayer and Nickel Single Atoms on Hematite Nanorods for Efficient Photo-Electrochemical Water Splitting", *Small*, 19 (7), .
- [87] Lin S. W., Tong M. H., Chen Y. X., Chen R., Zhao H. P., Jiang X., Yang K., Lu C. Z., (2023), "CeO₂/TiO₂ Heterojunction Nanotube Arrays for Highly Efficient Visible-Light Photoelectrochemical Water Splitting", *ACS Applied Energy Materials*, 6 (2), 1093-1102.
- [88] Ren X., Ji Y., Zhai Y., Yuan N., Ding J., Li Y., Yan J., Liu S. F., (2021), "Self-assembled CoOOH on TiO₂ for enhanced photoelectrochemical water oxidation", *Journal of Energy Chemistry*, 60 512-521.
- [89] Koh T. S., Anushkaran P., Chae W. S., Lee H. H., Choi S. H., Jang J. S., (2023), "Gradient Si- and Ti-doped Fe₂O₃ hierarchical homojunction photoanode for efficient solar water splitting: Effect of facile microwave-assisted growth of Si-FeOOH on Ti-FeOOH nanocorals", *Journal of Energy Chemistry*, 77 27-37.
- [90] Zheng L., Ye X., Deng X., Wang Y., Zhao Y., Shi X., Zheng H., (2020), "Black Phosphorus Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays with Enriched

Oxygen Vacancies for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8 (42), 15906-15914.

- [91] Xu W., Jin Y., Ren Y., Li J., Wei Z., Ban C., Cai H., Chen M., (2022), “Synergy mechanism for TiO₂/activated carbon composite material: Photocatalytic degradation of methylene blue solution”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 100 (2), 276-290.
- [92] Celebi N., Aydin M. Y., Soysal F., Ciftci Y. O., Salimi K., (2021), “Ligand-free fabrication of Au/TiO₂ nanostructures for plasmonic hot-electron-driven photocatalysis: Photoelectrochemical water splitting and organic-dye degradation”, Journal of Alloys and Compounds, 860 157908.



ÖZGEÇMİŞ

Ekin AKYÜREK 2021 yılında Manisa Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında yüksek lisans öğrenimine başladı.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Uluslararası (SCI) Yayınlar

Akyürek, E., Yılmaz, Z. S. B., Him, E. T., & Demir, Ü. (2024) ‘Efficient Photoelectrochemical H₂ Generation via Electrochemically Modified TiO₂/Electrochemically Reduced Graphene Oxide Photoelectrode with Ti³⁺ Defects and Mg(OH)₂ Nanoplates’, Materials Research Bulletin, 180,113014.

Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ulusal ve Uluslararası Bildiriler

Akyürek E., Demir Ü., (2023) ‘ERGO/TiO₂ Nanokompozitinin Magnezyum (Mg²⁺) ile Elektoredüktif Katkılanarak Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi’, 7. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Gebze, Kocaeli, Türkiye, 31 Mayıs-1 Haziran.

Akyürek E., Demir Ü., (2023) ‘Enhanced visible light photoactivity of Magnesium-doped TiO₂/ERGO nanocomposite electrodes for efficient photoelectrochemical water splitting’, 7th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Muğla, Türkiye, 17-21 Temmuz.