

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNDİRGENMİŞ GRAFEN
OKSİT/TİTANYUM DİOKSİT YÜZEYİNİN ALÜMİNYUM İLE DOPLANMASI,
KAPASİTİF VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

EBRU TURGUT HİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ÜMİT DEMİR

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNDİRGENMİŞ GRAFEN
OKSİT/TİTANYUM DİOKSİT YÜZEYİNİN ALÜMİNYUM İLE DOPLANMASI,
KAPASİTİF VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

EBRU TURGUT HİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ÜMİT DEMİR

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUTE SCHOOL

**DOPING OF ELECTROCHEMICALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE /
TITANIUM DIOXIDE SURFACE WITH ALUMINUM AND INVESTIGATION OF
ITS CAPACITIVE AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES**

EBRU TURGUT HİM

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 Ebru TURGUT HİM'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

Bu tez çalışmasında, florin katkılı kalay oksit (FTO) yüzeyine TiO_2 ve elektrokimyasal yöntemle indirgenmiş grafen oksit (ERGO) elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış ve bu yapıya Al katkılanarak TiO_2 /ERGO yapılarının fotoelektrokatalitik ve kapasitif performans özelliklerinin iyileştirilmesi ve incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit fotoelektrotlar pratik, ucuz ve çevreci olan elektrokimyasal yöntemlerle üretilmiştir. Oluşturulan elektrot yüzeyleri, fotoelektrokatalitik ve kapasitif özellikleri açısından ayrı ayrı değerlendirilerek, belirlenen optimum şartlarda elektro-redüktif olarak Al ile katkılanmıştır. ERGO/ TiO_2 yapısına Al katkılanması ile TiO_2 'nin geniş bant aralığı daraltılmış ve böylece görünür bölgedeki ışık etkileşimi artırılmıştır. Bu işlem sonucunda, hem görünür bölgedeki foton absorpsiyonu için ideal bir morfolojik yapı elde edilmiş hem de ERGO'nun yüksek elektriksel iletkenliği ve elektron hareketliliği sayesinde fotoelektrotlara etkin elektron iletim hızı kazandırılmıştır. FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit yapıları, X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) ile yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler, nanokompozit yapıların homojen bir dağılıma sahip olduğunu ve yüzey morfolojisinin optimize edildiğini göstermiştir. Nanokompozit elektrotların fotoelektrokatalitik etkisinin incelenmesi amacıyla, kirleticilerin fotokatalitik parçalanmasına bir örnek teşkil eden ve tekstil atık sularında oldukça yüksek oranda bulunan metilen mavisinin fotoelektrokatalitik bozundurulması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, metilen mavisinin fotoelektrokimyasal gideriminde yalnızca güneş enerjisi kullanılmış, herhangi bir potansiyel uygulanmamıştır. Fotobozunma sırasında azalan metilen mavisi konsantrasyonu, UV absorpsiyonunda meydana gelen değişim ile belirlenmiştir. Ek olarak, FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozitlerin kapasitif özelliklerinin incelenmesi amacıyla, döngüsel voltamogramları (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (GCD) kaydedilmiştir. Yapılan ölçümler üzerinden spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, Al katkılı FTO-ERGO/ TiO_2 nanokompozitlerin, FTO-ERGO/ TiO_2 'ye kıyasla daha yüksek fotoelektrokatalitik aktivite ve kapasitif performans sergilediğini göstermiştir. Bu durum, Al katkısının bant aralığını daraltarak görünür bölgedeki ışık absorpsiyonunu artırması ve ERGO'nun yapıda elektriksel iletkenliği iyileştirmesi ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal yöntemle üretilen nanokompozitlerin, çevreci ve ekonomik bir üretim süreci ile elde edilmesi, bu yapıların endüstriyel uygulamalar için uygunluğunu artırmaktadır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit yapılarının üretim aşamasında herhangi bir yan ürün veya zararlı atık oluşmaması, bu yöntemin sürdürülebilirlik açısından da avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmada geliştirilen nanokompozit fotoelektrotlar, atık sulardaki kirleticilerin yalnızca güneş aydınlatması kullanılarak giderilebilmesi ve tekrar kullanılabilirliği bakımından öne çıkmaktadır. Bu yaklaşım, çevresel sürdürülebilirlik ve enerji maliyetlerinin azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca enerji depolama uygulamalarında kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , Elektrokimyasal katkılama, Fotoelektrokataliz, Boya giderimi, Süperkapasitörler.

ABSTRACT

In this thesis, the aim was to improve and investigate the photoelectrocatalytic and capacitive performance properties of titanium dioxide (TiO_2) and electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) structures deposited on a fluorine doped tin oxide (FTO) surface via electrochemical deposition and electro-reductively doped with aluminum (Al). In this context, FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanocomposite photoelectrodes were produced using practical, cost-effective, and environmentally friendly electrochemical methods. The fabricated electrode surfaces were individually evaluated for their photoelectrocatalytic and capacitive properties. The incorporation of Al into the ERGO/ TiO_2 structure narrowed the wide band gap of TiO_2 , thereby enhancing light interaction in the visible region. This process resulted in an ideal morphological structure for photon absorption in the visible region and facilitated efficient electron transport within the photoelectrodes due to the high electrical conductivity and electron mobility of ERGO. The FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanocomposite structures were structurally and morphologically characterized using X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. The obtained data demonstrated that the nanocomposite structures exhibited a homogeneous distribution and optimized surface morphology. To investigate the photoelectrocatalytic activity of the nanocomposite electrodes, the photoelectrocatalytic degradation of methylene blue, a common pollutant found in high concentrations in textile wastewater, was performed as an example of the photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants. In this study, only solar energy was used for the photoelectrochemical removal of methylene blue, and no additional potential was applied. The decrease in methylene blue concentration during photodegradation was determined by the change in UV absorption. Additionally, to examine the capacitive properties of the FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanocomposites, cyclic voltammograms and galvanostatic charge-discharge curves were recorded. Specific capacitance values were calculated from the measurements and compared with the literature. The results showed that Al-doped FTO-ERGO/ TiO_2 nanocomposites exhibited higher photoelectrocatalytic activity and capacitive performance compared to FTO-ERGO/ TiO_2 . This improvement is attributed to the fact that Al doping narrows the band gap and increases the light absorption in the visible region, and ERGO improves the electrical conductivity of the structure. Moreover, the production of nanocomposites by electrochemical methods, which are environmentally friendly and economically viable, increases the suitability of these structures for industrial applications. The fact that no by-products or harmful waste were generated during the production of FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanocomposites within the scope of this thesis demonstrates the sustainability advantages of this method. Consequently, the nanocomposite photoelectrodes developed in this thesis stand out for their ability to remove pollutants from wastewater using only solar illumination and their reusability. This approach is significant for environmental sustainability and reducing energy costs. Additionally, their potential for use in energy storage applications has been demonstrated.

In conclusion, the FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanocomposite structures developed in this thesis exhibited high performance in photoelectrocatalytic and capacitive applications, and with environmentally friendly and cost-effective production processes, they stand out as suitable materials for industrial applications.

Keywords: TiO₂, Electrochemical doping, Photoelectrocatalysis, Degradation of dye, Supercapacitors.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgileriyle ışık tutan, destek ve emeklerini esirmeyen, bilgi birikimiyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ümit DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çok değerli jüri üyelerim Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a ve Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na tez çalışmamdaki kıymetli yorum ve katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve araştırmalarım süresince sağladıkları maddi destek için TÜBİTAK 2210-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programına teşekkür ederim. Ayrıca, bursiyeri olduğum TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programına teşekkürlerimi sunarım.

Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, elemanlarına ve yanımda olan tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma tüm destekleri için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında benimle tüm bilgi ve birikimlerini paylaşan çok sevgili çalışma arkadaşım Arş. Gör. Zeynep Selin BAŞARAN YILMAZ'a, bu sıfırdan öğrenme sürecinde en yakın eşlikçim olan Ekin AKYÜREK'e, ve tecrübelerini aktarmaktan hiç çekinmeyen Saadet DİNÇ'e bu süreçte verdikleri destek ve dostluk için sonsuz teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Dr. Arş. Gör. Gizem GÜMÜŞGÖZ ÇELİK'e katkıları ve dostluğu için çok teşekkür ederim.

Akademik hayatım için en başından beri beni motive eden, gerektiğinde benim yerime ilk adımları atan, hayatın beni tabi tuttuğu tüm sınavları varlığı ve desteğiyle aştığım, beraber büyüdüğüm sevgili ve çok değerli eşim Mert HİM'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın başlangıcından beri bir gün olsun desteklerini esirgemeyen sevgili ailem, başta canım annem Ayten TURGUT ve desteğini hep hissetmeye devam edeceğim biricik babam Cemil TURGUT olmak üzere, doğru yönlendirmeleriyle bugünlere ulaşmamı sağlayan sevgili ablam Emel TURGUT ÖZBAY'a, abim Erkan TURGUT'a ve bir abim gibi bana destek olan Caner ÖZBAY'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi iletiyorum. Dünyada hiç kimse kalmasa bile sayenizde hep arkamda birilerinin olduğunu hissedeceğim.

Bu sonu gelmeyecek öğrenim hayatımda siz değerli insanlardan edindiğim bilgilerle önce iyi bir insan olmak, sonrasında ise iyi bir akademisyen olmak için elimden gelen her şeyi yapıyor olacağım. Bilimin her geçen gün yolumuzu daha da aydınlatması dileğiyle.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Fotokataliz	5
2.2. Fotokatalizör	8
2.3. TiO ₂	9
2.4. Grafen	11
2.5. Süperkapasitörler	12
2.6. Organik Kirleticilerin Fotoelektrokimyasal Yöntemle Bozundurulması	13
3. KAYNAK ÖZETİ	15
4. MATERYAL VE YÖNTEM	28
4.1. Materyal	28
4.1.1. Elektrokimyasal Hücre	28
4.1.1.1. Çalışma Elektrodu	29
4.1.1.2. Karşıt Elektrot	30
4.1.1.3. Referans Elektrot	31
4.1.2. Kimyasallar	32
4.1.3. Cihazlar	33
4.1.3.1. Potansiyostat	33
4.1.3.2. Solar Simülatör	34
4.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu	35
4.1.3.4. Transmisyon Elektron Mikroskobu	35
4.1.3.5. X-Işınları Kırınımı	36
4.1.3.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi	36
4.1.3.7. UV-Vis Spektroskopisi	37
4.1.4. Yöntemler	38
4.1.4.1. Voltametri	38
4.1.4.2. Kronoamperometri	39
4.1.4.3. Galvanostatik Şarj-Deşarj	40
4.2. Deneysel Çalışmalar	40
4.2.1. FTO-ERGO/TiO ₂ Nanokompozit Elektrotların Hazırlanması	41
4.2.2. FTO-ERGO/TiO ₂ Nanokompozit Elektrotların Al ile Doplanması	42
4.2.3. FTO-ERGO/TiO ₂ Fotoelektrotlarının Metilen Mavisinin Fotoelektrokimyasal Gideriminde Kullanılması	44
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	46

5.1. FTO-ERGO/TiO ₂ Nanokompozit Elektrotların Sentezi	46
5.2. FTO-ERGO/TiO ₂ Nanokompozit Elektrotların Al ile Elektroredüktif Doplanması	48
5.2.1. FTO-ERGO/TiO ₂ /Al Nanokompozit Elektrotların Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi	48
5.2.2. FTO-ERGO/TiO ₂ /Al Nanokompozit Elektrotların Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	56
5.3. FTO-ERGO/TiO ₂ ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al Nanokompozit Elektrotların Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu	60
5.4 FTO-ERGO/TiO ₂ ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al Nanokompozit Elektrotların Optik Karakterizasyonu	71
5.5. FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) Nanokompozit Elektrodunun Metilen Mavisinin Fotoelektrokimyasal Gideriminde Fotoanot Olarak Kullanılması	74
6. SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	102
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	103

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	: Dalgaboyu
m	: Metre
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
μA	: Mikroamper
M	: Molar
mM	: Milimolar
Ω	: Ohm
A	: Amper
mA	: Miliamper
V	: Volt
mV	: Milivolt
eV	: Elektron volt
Q	: Elektrik yükü
C	: Kulomb
C_s	: Spesifik kapasitans
mW	: Miliwatt
F	: Farad
g	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
e^-	: Elektron
$h\nu$	: Foton enerjisi
E	: Enerji yoğunluğu
P	: Güç yoğunluğu
%EE	: Enerji verimliliği
t	: Zaman
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Celcius
ν	: Tarama hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Dalga boylarına göre radyasyon/ışık spektrumu.	7
Şekil 2.2: Yarı iletkenlerin uyarılma mekanizması.	8
Şekil 2.3: Grafen, GO ve rGO'nun kimyasal yapıları.	11
Şekil 2.4: Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin çalışma mekanizması.	13
Şekil 3.1: TiO ₂ 'nin farklı kristal yapıları.	15
Şekil 3.2: Çalışmada gerçekleştirilen TiO ₂ elektrodpozisyonuna ait şema.	16
Şekil 3.3: Farklı yük altında grafen üzerine depozit edilen TiO ₂ yapılarına ait SEM görüntüleri.	18
Şekil 3.4: Al katkılı TiO ₂ nanokompozitlerin norfloksasin gideriminde tekrar kullanılabilirliğini gösteren bar grafiği.	20
Şekil 3.5: Çalışmada geliştirilen F-TiO ₂ fotoelektrotlarının kullanımını anlatan diyagram.	21
Şekil 3.6: TiO ₂ elektrotlar ile farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri.	24
Şekil 3.7: rGO/TiO ₂ elektrotları ile farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri.	25
Şekil 3.8: Mn-TiO ₂ için farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri.	27
Şekil 4.1: 3-elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi.	28
Şekil 4.2: Farklı türlerdeki çalışma elektrotları.	30
Şekil 4.3: Farklı malzemelerden ve uç türlerinden oluşan karşıt elektrotlar.	31
Şekil 4.4: SCE ve Ag/AgCl referans elektrotları.	32
Şekil 4.5: Potansiyostat cihazı.	34
Şekil 4.6: Solar simülatör cihazı.	35
Şekil 4.7: Farklı voltametri teknikleri.	38
Şekil 4.8: Elektrokimyasal depozisyonun gerçekleştirildiği 3-elektrotlu hücrenin şematik gösterimi.	41
Şekil 4.9: FTO-ERGO/TiO(OH) ₂ ve FTO-ERGO/TiO ₂ nanokompozit elektrotların görünüşleri.	42
Şekil 4.10: FTO-ERGO/TiO ₂ nanokompozitlerinin Al ile elektroredüktif doplanmasının gerçekleştirildiği hücre ve elektrotların doplama öncesi ve sonrasına ait görüntüleri.	43
Şekil 4.11: Metilen mavisinin fotoelektrokimyasal giderimi için kurulan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al fotoanodu ve Pt katot içeren kuartz camlı hücre sisteminin solar simülatörle aydınlatılması.	45
Şekil 5.1: GO + TiOSO ₄ + KNO ₃ içeren bir çözeltide 100 mV/s tarama hızında FTO elektrot için elde edilen döngüsel voltamogram.	46
Şekil 5.2: 0,01 M AlCl ₃ çözeltisi içerisinde FTO-ERGO/TiO ₂ ile kaydedilen doğrusal taramalı voltamogram.	48
Şekil 5.3: Değişen doplama potansiyellerine göre hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisindeki döngüsel voltamogramları.	49
Şekil 5.4: Değişen doplama sürelerine göre hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisindeki döngüsel voltamogramları.	50

Şekil 5.5: Farklı doplama çözeltisi konsantrasyonlarında hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisindeki döngüsel voltamogramları.	51
Şekil 5.6: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(2700) nanokompozit elektrodunun farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramları.	52
Şekil 5.7: Kapasitif akım yoğunluğunun tarama hızına bağlı doğrusal değişimi.	53
Şekil 5.8: Optimum şartlarda hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al elektrodun kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.	55
Şekil 5.9: Farklı doplama potansiyelleri uygulanarak hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisinde ürettikleri fotoakım yanıtları.	57
Şekil 5.10: Farklı doplama sürelerinde hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisinde ürettikleri fotoakım yanıtları.	58
Şekil 5.11: Farklı doplama çözeltisi konsantrasyonlarında hazırlanan FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisinde ürettikleri fotoakım yanıtları.	59
Şekil 5.12: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodunun çeşitli elektrolitlerde ürettiği fotoakım yoğunlukları.	60
Şekil 5.13: FTO-ERGO/TiO ₂ , FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(2700) nanokompozit elektrotların XRD desenleri.	61
Şekil 5.14: FTO-ERGO/TiO ₂ nanokompozitinin XPS spektrumu.	62
Şekil 5.15: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) (a) ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(2700) (b) nanokompozitlerinin genel taramalı XPS spektrumları.	62
Şekil 5.16: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(2700) nanokompozit yapılarına ait Al2p XPS spektrumları.	63
Şekil 5.17: Elektroredüktif doplama öncesi ve sonrasına ait Ti2p XPS spektrumları.	64
Şekil 5.18: FTO-ERGO/TiO ₂ nanokompozitlerinin farklı büyütmelede kaydedilen SEM görüntüleri.	65
Şekil 5.19: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) nanokompozit elektrotlarının farklı büyütmelede kaydedilen SEM görüntüleri.	65
Şekil 5.20: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(2700) nanokompozit elektrotlarının farklı büyütmelede kaydedilen SEM görüntüleri.	66
Şekil 5.21: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al nanokompozit elektrodunun EDS spektrumu.	67
Şekil 5.22: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al nanokompozit elektrotların TEM görüntüsü.	68
Şekil 5.23: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al nanokompozit elektrotların HR-TEM görüntüleri.	68
Şekil 5.24: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al nanokompozit fotoelektroduna ait elementel haritalama görüntüleri.	69
Şekil 5.25: FTO-ERGO/TiO ₂ ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al fotoelektrotlarının ışık altında ve karanlıkta kaydedilen elektrokimyasal empedans ölçümleri.	70
Şekil 5.26: FTO-ERGO/TiO ₂ , FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60s) ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (2700s) elektrotların difüze reflektans spektrumları.	71
Şekil 5.27: Elektroredüktif katkılama öncesi ve sonrasına ait Tauc eğrileri.	72

Şekil 5.28: FTO-ERGO/TiO ₂ ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al nanokompozit fotoelektrotların fotoluminesans spektrumları.	73
Şekil 5.29: 10 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	74
Şekil 5.30: 10 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.	75
Şekil 5.31: 5 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	76
Şekil 5.32: 5 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.	77
Şekil 5.33: 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	77
Şekil 5.34: 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.	78
Şekil 5.35: 1 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	79
Şekil 5.36: 1 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.	79
Şekil 5.37: Aynı elektrodun art arda 3 kez kullanılmasıyla gerçekleştirilen metilen mavisi fotoelektrokimyasal bozundurulmasında ulaşılan giderim yüzdeleri.	81
Şekil 5.38: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 5 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	82
Şekil 5.39: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 5 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimleri.	83
Şekil 5.40: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 9 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	84
Şekil 5.41: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 9 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimleri.	85
Şekil 5.42: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 11 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	85
Şekil 5.43: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 11 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimleri.	86
Şekil 5.44: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 7 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	87

Şekil 5.45: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 7 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile karanlıkta gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.	88
Şekil 5.46: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al ve FTO-ERGO/TiO ₂ fotoelektrotları ile yapılan giderim çalışmalarının yüzde verim karşılaştırması.	89
Şekil 5.47: Fotokatalitik bozundurma için kurulan sistemin şematik gösterimi.	91
Şekil 5.48: 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin ERGO/TiO ₂ /Al ile fotokatalitik bozundurulması sonrası kaydedilen UV-Vis spektrumu.	91

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler.	32
Tablo 4.2: Laboratuvar çalışmalarında ve karakterizasyonda kullanılan cihazlar.	33
Tablo 5.1: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(2700) elektrodu için farklı doplama sürelerinde ulaşılan spesifik kapasitans değerleri.	52
Tablo 5.2: Tarama hızıyla değişen spesifik kapasitans değerleri.	54
Tablo 5.3: Kapasitif özelliklerin literatürle kıyaslanması.	56
Tablo 5.4: FTO-ERGO/TiO ₂ /Al nanokompozit elektrodunun elementel bileşimi.	67
Tablo 5.5: Farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi içeren çözeltinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında ulaşılan 1, 3 ve 5. saatlerdeki giderim yüzdeleri.	80
Tablo 5.6: Farklı pH değerlerindeki elektrolit içersinde gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik metilen mavisi gideriminde ulaşılan giderim yüzdeleri.	86
Tablo 5.7: Metilen mavisinin FTO-ERGO/TiO ₂ fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında fotobozundurulması ve FTO-ERGO/TiO ₂ /Al(60) fotoelektrodu ile karanlıkta bozundurulmasına ait 1, 3 ve 5. Saatlerde ulaşılan giderim yüzdeleri.	89
Tablo 5.8: Organik kirleticilerin fotoelektrokimyasal yöntemle giderilmesinde ulaşılan literatür değerlerinin bu çalışmayla karşılaştırılması.	90

1. GİRİŞ

Yakın gelecekte yaşanması beklenen su krizi sebebiyle atık suların geri kazanılması ve su kaynaklarının korunması amacıyla arıtma ve benzeri yöntemlerle atık suların iyileştirilmesi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Etkili atık su arıtımının sağlanamaması sebebiyle, çeşitli tehlikeli kimyasallar sürekli olarak doğal su kaynaklarına karışmakta ve bu zararlı kimyasalların büyük çoğunluğu sentetik boyalardan meydana gelmektedir [1]. Tekstil sektörü, yılda 800 tondan fazla sentetik boyadan sorumlu güçlü bir sektör olmaya devam etmektedir [2]. Örneğin, özellikle tekstil atık sularında yüksek miktarlarda bulunan, düşük molekül ağırlığına sahip aromatik bir katyonik boya olan metilen mavisinin sudaki yaşam ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, atık sularda bulunan metilen mavisini gibi boyar madde ve organik kirleticilerin bozundurulması uzaklaştırılması amacıyla oldukça farklı yöntemler denenmektedir. Ancak bu tekniklerin, enerji tüketimi sebebiyle yüksek maliyetli olmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır [3]. Son yıllarda, fotoelektrokimyasal (PEC) bozundurma, hızlı sonuç vermesi ve fotokatalizörlerin üretim maliyetlerinin düşük olması sebebiyle en umut verici seçeneklerden biri olarak popülerlik kazanmıştır. Ek olarak, organik kirleticilerin, fotokatalizör ve reaksiyonu başlatacak olan uygun ışık kaynağı varlığında küçük ve basit yapılara kadar parçalandığı bilinmektedir. Fotoelektrokimyasal bozundurmada, fotoanot malzemesinin seçimi daha iyi verim elde edilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Fotokatalizde olduğu gibi, PEC bozundurma sistemlerinde fotoanot için uygun fotoaktif malzemeler olarak en çok araştırılan yarı iletken metal oksitler titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksittir (ZnO). Bu sistemler, pestisitler, boyalar, farmasötikler ve fenolik bileşikler dahil olmak üzere çok çeşitli organik maddelerin mineralizasyonu için kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır. TiO_2 ve ZnO 'nun fotoanot olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel, nispeten büyük bant aralığı enerjileridir (TiO_2 için $\sim 3,5$ eV) ve bu da elektronları etkili bir biçimde uyarabilmek için ultraviyole (UV) ışık kaynağının kullanılmasını zorunlu kılmaktadır [2]. Aynı zamanda, boyar maddelerin ve organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılacak fotoanot yüzeyinin morfolojisi de fotokatalitik veriminde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, tabakalar halinde bulunan grafen oksit (GO) yüzeyinin TiO_2 parçacıklarıyla kapanması durumunda, yüzeyde bulunan gözeneklerin metilen

mavisini adsorbe etmesini engellediği ve bu nedenle nanokompozit yapının fotokatalitik performansını düşürdüğü bilinmektedir [3]. Bu tez çalışmasında, en verimli fotoelektrokatalitik uygulamanın elde edileceği nanokompozit yapısı için optimum şartlar belirlenmiş ve yüzey morfolojisi dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen nanokompozit fotoelektrotlar, elektrokimyasal yöntemle indirgenmiş GO (ERGO) ve TiO_2 'nin florin katkılı kalay oksit cam elektrot (FTO) yüzeyine elektrokimyasal depozisyonunun ardından yüzeyin, alüminyum (Al) ile elektrokimyasal yöntem kullanılarak redüktif doplanmasıyla elde edilmiştir. TiO_2 'nin kararlılığı ve katkılanan Al ile elde edilecek yapının, daraltılmış bant aralığı ile görünür bölgedeki aktivitesinin artırılması ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızının düşürülmesiyle birlikte daha etkili bir fotokatalizör yapısı elde edilmiştir. Bu yapı, görünür ışık ile etkileştiğinde yük taşıyıcıları ve hedef kirletici arasında yükseltgeyici reaksiyonları başlatmaktadır. Atık sularda bulunan kirleticiler yükseltgeyici reaksiyonlar ile daha küçük yapılar haline gelmekte ve bu sayede kirli suların da arıtılması sağlanmakta ve daha fazla suyun kirlenmesi engellenmektedir. Böylece, atık sularda bulunan çeşitli kirleticilerin, uygun bir fotokatalizör ve güneş ışığı varlığında parçalanması mümkün olmaktadır. Bu amaçla kullanılabilecek olan FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit fotoelektrotlar, görünür ışık kaynağı kullanıldığında, özellikle tekstil atık sularında yüksek miktarlarda bulunan metilen mavisinin fotoelektrokatalitik bozundurulmasını başlatabilmekte ve boyar maddenin konsantrasyonunu ciddi şekilde düşürmektedir. Tez çalışmasında kullanılan metilen mavisi, diğer kirleticilerin fotoelektrokatalitik yöntemle parçalanarak uzaklaştırılması için bir örnek teşkil etmektedir.

Fosil yakıt kaynaklarının tükenmeye başlamasıyla, bu kaynakların yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları ile değiştirilmesi küresel bir çaba haline gelmiştir. Günümüzde giderek popülerleşen elektrikli araçlar, hibrit ulaşım sistemleri ve hatta roket sistemleri de dahil olmak üzere süperkapasitörlere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Süperkapasitörler, elektrostatik kapasitörlerden ve pillerden daha yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj kapasiteleri, uzun döngü stabiliteleri ve daha yüksek güç yoğunluğuna sahip oldukları için taşınabilir elektroniklerde ve elektrokimyasal enerji depolamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek yük depolama kapasitesine sahip alternatif elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ile daha verimli süperkapasitörler üretmek mümkündür. Aynı zamanda, bu malzemelerin çevresel

dostluğu, maliyeti ve doğada bulunma oranları elektrot materyali seçiminde göz önünde bulundurulacak parametrelerdendir. Geçiş metal oksitleri ve hidroksitleri bu bağlamda elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Ancak düşük elektriksel iletkenlik ve yük transfer hızına sahip bu malzemelerin etkin kullanımı, grafen gibi karbon materyallerle bir araya getirilmesi ile mümkündür.

Süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılan ince filmlerin hazırlanmasında birçok farklı yöntem uygulanmaktadır [4]. Ancak, bu yöntemler ile farklı yüzeylerde biriktirilen ince filmlerin kapasitif özellikleri uygulama sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek sıcaklık ve enerji gerektiren biriktirme süreçleri sonucunda elde edilebilen yapıları, çevre dostu ve ekonomik olan elektrokimyasal yöntemler kullanarak da elde etmek mümkündür. Bir metal oksit ve karbon türevi bir yapıya sahip olan GO'nun bir araya getirilmesiyle hazırlanan nanokompozit filme, elektrokimyasal olarak Al katkılanmasıyla birlikte yük biriktirme kapasitesi artmış ve daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşılmıştır. Bu nanokompozit yapıların elektrokimyasal yöntemle hazırlanması, ince filmin yüzeyde kontrollü bir şekilde büyütülebilmesini sağlamıştır.

Bu çalışmanın amacı, FTO yüzeyine TiO_2 ve elektrokimyasal yöntemle indirgenmiş grafen oksit (ERGO) araştırma grubumuzun geliştirdiği yöntem kullanılarak elektrodepozit [5] edilmesinin ardından Al ile katkılanarak TiO_2 /ERGO yapılarının sentezi, fotoelektrokatalitik ve kapasitif performans özelliklerinin iyileştirilmesi ve incelenmesidir. Nanokompozit elektrotlar ve Al ile katkılama işlemleri pratik, ucuz ve çevreci olan elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, tez çalışması kapsamında hazırlanan FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit yapılarının üretim aşamasında herhangi bir yan ürün veya zararlı bir atık oluşmamaktadır. Hazırlanan elektrot yüzeyleri, fotoelektrokatalitik ve kapasitif özellikleri açısından ayrı ayrı değerlendirilerek belirlenen optimum şartlarda (çözelti konsantrasyonu, doplama potansiyeli, doplama süresi) elektroredüktif yöntemle Al ile katkılanmıştır. Oluşturulan FTO-ERGO/ TiO_2 ve FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit elektrotlar X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ve Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) ile yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit elektrotların fotoelektrokatalitik etkisinin incelenmesi amacıyla, kirleticilerin

fotobozundurulmasına bir örnek teşkil edecek olan ve tekstil atık sularında oldukça yüksek oranda bulunan metilen mavisinin fotoelektrokatalitik bozundurulması gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit elektrotların kapasitif özelliklerinin incelenmesi amacıyla, döngüsel voltamogramları (CV) kaydedilmiş ve ulaştıkları spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj (GCD) çalışmaları sonucunda kapasitans davranışı belirlenmiş ve CV üzerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ile karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fotokataliz

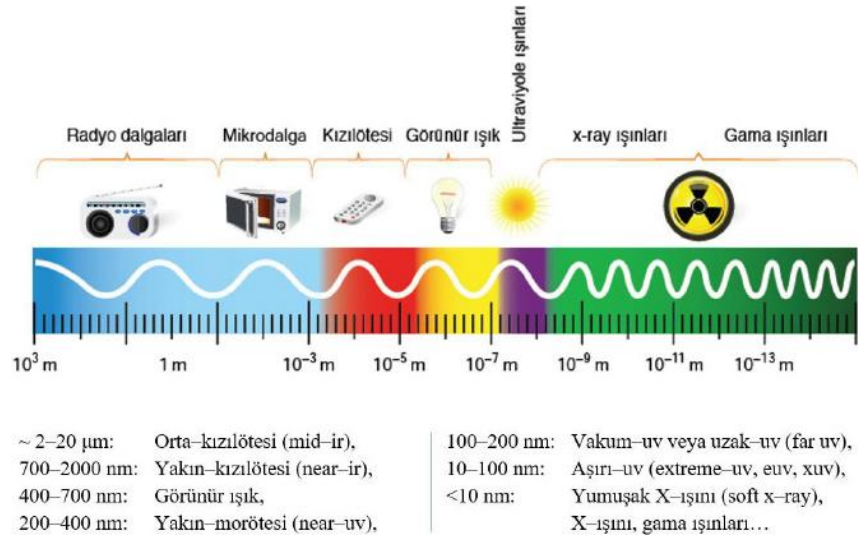
Kataliz, bir kimyasal reaksiyonun, reaksiyonda tüketilmeyen ve tekrar tekrar kullanılabilen katalizör adı verilen bir madde tarafından hızlandırılmasıdır. Katalizör, daha düşük aktivasyon enerjisine sahip alternatif bir reaksiyon yolu sağlayarak reaktanların daha verimli ve daha hızlı bir şekilde ürünlere dönüşmesini sağlar. Kataliz, birçok endüstriyel süreçte, biyolojik sistemlerde ve çevresel uygulamalarda çok önemli bir rol oynar ve reaksiyonların daha hafif koşullar altında ve daha fazla özgüllük ve kontrolle gerçekleşmesini sağlar. Kataliz genel olarak üç ana tipte sınıflandırılabilir: homojen kataliz, heterojen kataliz ve enzimatik kataliz. Homojen katalizde, katalizör reaktanlarla aynı fazda, tipik olarak bir çözeltide bulunur. Bu, katalizör ve reaktanlar arasında düzgün bir etkileşim sağlayarak verimli katalitik süreçlere yol açar. Heterojen kataliz, reaktanlardan farklı bir fazda bulunan katalizörleri, genellikle gaz veya sıvı reaktanlarla temas halindeki katı katalizörleri içerir. Bu tür kataliz, reaksiyonun gerçekleştiği katalizör yüzeyinde reaktanların adsorpsiyonu ve ardından ürünlerin desorpsiyonu ile karakterize edilir. Enzimatik kataliz, biyokimyasal reaksiyonlarda oldukça spesifik ve etkili katalizörler olan enzim adı verilen biyolojik molekülleri içerir.

Fotokataliz, tipik olarak UV veya görünür (Vis) spektrumdan gelen ışık enerjisinin bir katalizörü aktive etmek için kullanıldığı ve aksi takdirde daha yavaş ilerleyecek veya hiç ilerlemeyecek bir kimyasal reaksiyonu kolaylaştırmasına neden olan bir süreçtir. Fotokatalizör yüzeyinin bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla foton enerjisine ($h\nu$) maruz kalması, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılmasına yol açar. Uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektron, değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk bırakır. Değerlik bandında oluşan pozitif yüklü boşluklar kirleticiyi veya su moleküllerini oksitleyerek hidroksil radikali üretmekte ve dış devre aracılığıyla katoda aktarılan uyarılmış elektronlar ise indirgeme reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Sonuç olarak, çevresel kirleticiler, fotokataliz olarak bilinen ışık kaynaklı redoks reaksiyonları süreci ile ortadan kaldırılabilir [6]. Genellikle TiO_2 gibi yarı iletken bir malzemeden oluşan fotokatalizörler, çok çeşitli organik kirleticileri etkili bir şekilde bozarak, karbon dioksit ve su gibi zararsız son ürünlere dönüşümünü kolaylaştırmaktadır. Süreç, güneş enerjisinden yararlanma kabiliyeti

nedeniyle değerlidir ve çeşitli kimyasal süreçlere sürdürülebilir ve çevre dostu bir yaklaşım sunar. Fotokataliz, çevresel iyileştirmede, özellikle su ve havanın arıtılmasında kapsamlı uygulamalara sahiptir. Su kütlelerindeki kalıcı organik kirleticilerin, boyaların, pestisitlerin ve farmasötik kalıntıların bozundurulmasında etkilidir. Ayrıca, fotokatalitik süreçler kendi kendini temizleyen yüzeylerde, antimikrobiyal kaplamalarda ve uçucu organik bileşikleri ve havadaki diğer kirleticileri gidermek için hava temizleme sistemlerinde kullanılmaktadır. Ek olarak fotokataliz, özellikle hidrojen gazı üretmek için fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonu yoluyla yenilenebilir enerji alanında önemli bir umut vaat etmektedir. Bu yaklaşım, su moleküllerini hidrojen ve oksijene ayırmak için güneş enerjisinden yararlanmakta ve hidrojen gazı üretimi için sürdürülebilir ve temiz bir alternatif sunmaktadır. Fotokatalitik sistemlerin güneş enerjisi dönüşüm teknolojileriyle entegrasyonu, yeşil enerji üretimi için verimli, düşük maliyetli yöntemler geliştirmek üzere kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Heterojen bir fotokatalitik reaksiyon, bir fotokatalizörün karşılık gelen bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonlar tarafından uyarılabildiği ve bunun sonucunda üretilen fotoelektronların ve boşlukların ayrıldığı iki veya daha fazla faz içermektedir. Termodinamik bir bakış açısıyla, fotokatalizör yüzeyindeki oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları ancak karşılık gelen potansiyelleri fotokatalizörün bant boşluğu arasında yer aldığı anda gerçekleşebilir. Dinamikler açısından bakıldığında, fotokatalizörün bant aralığı dışında, (i) ışık etkileşimi, (ii) yük uyarımı, (iii) yüklerin ayrımı ve transferi ve (iv) yük kullanımı gibi birkaç temel faktör fotokatalitik performansı etkileyebilmektedir. Sonuç olarak, fotokataliz, çevrenin korunması ve sürdürülebilir enerji üretimi için derin etkileri olan çok yönlü ve çevreye zararsız bir teknolojiyi temsil etmektedir. Kimyasal dönüşümleri yönlendirmek için güneş enerjisinden yararlanma yeteneği, kirliliği azaltmaya ve karbon-nötr bir ekonomiye geçişe yönelik küresel çabalarla uyumludur.

Güneş ışığı, elektromanyetik spektrumun geniş bir bölümünü kapsar ve bu spektrum, UV, Vis ve kızılötesi ışımlar olmak üzere üç ana bölgeye ayrılır. UV ışınları, dalga boyları 10 nm ile 400 nm arasında değişen yüksek enerjili fotonlardan oluşur ve genellikle UV-C (100-280 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-A (315-400 nm) olarak sınıflandırılır (**Şekil 2.1**). UV ışınları, biyolojik etkileri ve kimyasal reaktivitesi nedeniyle önemlidir. Güneş ışığının görünür bölgesi ise 400 nm ile 700 nm arasındaki dalga boylarını kapsar ve bu ışınlar, insan gözü tarafından algılanabilen renkleri

oluşturur. Görünür ışık, bitkilerde fotosentez sürecini başlatan enerji kaynağı olup, ayrıca atmosferdeki hava molekülleri ve aerosollerle etkileşime girerek gökyüzünün mavi rengini oluşturur. Güneş ışığının bu bölgeleri, enerji üretiminden biyolojik süreçlere kadar geniş bir yelpazede önemli rol oynar ve fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal uygulamalar için büyük potansiyele sahiptir.



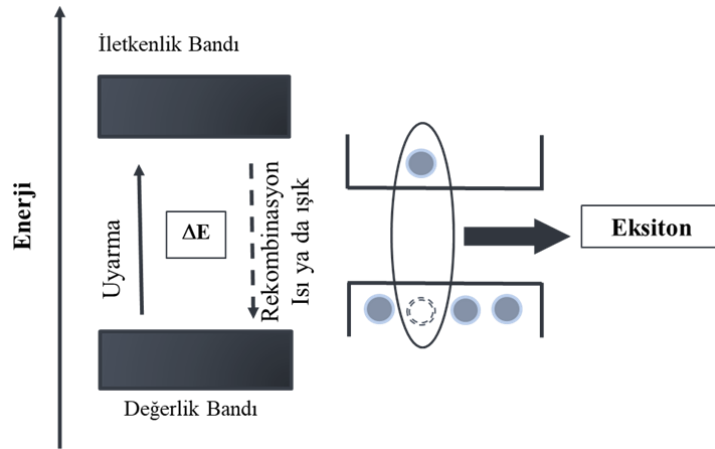
Şekil 2.1: Dalga boylarına göre radyasyon/ışık spektrumu.

Fotokataliz ve fotoelektrokataliz, ışık enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonların hızlandırılmasını sağlayan iki benzer ancak farklı süreçtir. Kısaca fotokatalizde, yarı iletken bir katalizör ışık ile uyarılarak yüzeyinde elektron-boşluk çiftleri oluşturur ve bu yük taşıyıcılar redoks reaksiyonlarını tetikleyerek kirleticilerin parçalanması veya suyun ayrıştırılması gibi işlemleri gerçekleştirir. Bu süreçte harici bir elektrik devresi kullanılmaz. Buna karşın, fotoelektrokatalizde, ışıkla uyarılan yarı iletken bir elektrot kullanılır ve bu elektrot, genellikle bir elektrolit çözeltisi içinde yer alır. Fotoelektrokatalizde, ışıkla üretilen elektron-boşluk çiftleri, bir harici devre aracılığıyla bir yüklerin ayrımını ve taşınmasını sağlar. Elektronlar tipik olarak indirgeme reaksiyonlarının meydana geldiği katoda doğru göç ederken, boşluklar anotta oksidasyon reaksiyonlarını kolaylaştırır. Bu süreçte, bir anot ve bir katot arasında uygulanan potansiyel farkı, reaksiyonların verimliliğini artırır ve daha karmaşık kimyasal dönüşümlerin gerçekleştirilmesine olanak tanır. Temel olarak, fotokataliz tamamen ışık enerjisine dayanırken, fotoelektrokataliz hem ışık hem de elektrik enerjisi kullanılarak reaksiyonları hızlandırmaktadır. Fotoelektrokataliz

özellikle hidrojen üretimi için su ayrıştırma, organik kirleticilerin bozundurulması ve CO₂ azaltımı gibi uygulamalarda etkilidir. Reaksiyon koşullarını hem ışık hem de uygulanan voltaj yoluyla manipüle etme yeteneği, reaksiyon yolları üzerinde daha fazla kontrol ve tek başına geleneksel fotokataliz veya elektrokatalize kıyasla gelişmiş katalitik performans potansiyeli sağlamaktadır.

2.2. Fotokatalizör

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktifleşerek kuvvetli yükseltgen ve indirgen aktif yüzeyleri oluşturmasıyla reaksiyonu hızlandıran bir yarı iletken maddedir. Geleneksel katalizörlerin aksine, fotokatalizörler kimyasal reaksiyonları etkinleştirmek için tipik olarak UV veya Vis ışıktan gelen ışık enerjisini kullanır. Fotokatalizör malzemelerin etkinliğinde bant aralığı enerjisi önemli bir rol oynamaktadır. En basit tanımı ile bant aralığı enerjisi, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer almaktadır.



Şekil 2.2: Yarı iletkenlerin uyarılma mekanizması.

Öncelikle, bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılarak arkasında pozitif yüklü bir boşluk bırakmaktadır (**Şekil 2.2**). Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği göstermektedir. Bu yük taşıyıcılar, katalizörün yüzeyine göç edebilmekte ve yüzeyde adsorbe edilen malzemelerle ikincil reaksiyonlar başlatabilmektedir. Redoks reaksiyonlarına katılmayan elektron-boşluk

çiftleri rekombinasyona uğrayabilir ve fazla enerjiyi ısı veya ışık olarak dağıtabilmektedir. Bu da işlemin genel verimliliğini azalttığından istenmeyen bir süreçtir. Genellikle TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdSe gibi yarı iletken malzemelerden oluşan fotokatalizörler, kirleticilerin bozundurulması, suyun parçalanmasıyla hidrojen üretimi ve güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi gibi süreçlerde çok önemli bir rol oynamaktadır [7]. Yarı iletkenler, fotoelektrokatalitik uygulamalarda çeşitli nedenlerden dolayı tercih edilmektedir. Birincisi, yarı iletkenler, geniş bir bant aralığı yelpazesine sahip olup, güneş ışığının hem UV hem de Vis bölge spektrumundaki fotonlarını etkili bir şekilde soğurabilmektedirler. Bu, geniş bir enerji aralığında fotokimyasal reaksiyonları başlatmalarını sağlar. İkincisi, yarı iletkenlerin elektronik özellikleri, fotokimyasal süreçlerde elektron-boşluk çiftlerinin verimli bir şekilde üretilmesine ve bu taşıyıcıların ayrılmasına olanak tanımaktadır. Üçüncüsü ise, yarı iletkenlerin yüzey özellikleri ve morfolojisi, aktif katalitik bölgelerin optimizasyonuna ve reaksiyon kinetiğinin artırılmasına imkan tanımaktadır. Örneğin, nanoyapılı yarı iletkenler, yüksek yüzey alanı ile daha fazla aktif bölge sağlayarak reaktiviteyi artırmaktadır. Ayrıca, yarı iletkenlerin kimyasal stabilitesi ve dayanıklılığı, uzun ömürlü ve sürdürülebilir fotoelektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesine olanak tanır. Bu özelliklerin birleşimi, yarı iletkenlerin, su ayrıştırma, karbon dioksit indirgeme ve organik kirleticilerin oksidasyonu gibi çevre dostu enerji ve çevre uygulamalarında fotokatalizör olarak kullanılmasında ideal adaylar haline getirmektedir. İdeal bir fotokatalizörün, Vis veya UV ışıktaki yüksek fotoaktiviteye sahip olması, kolay elde edilebilir olması, ucuz olması, kimyasallardan ve dış etkenlerden etkilenmemesi, kolay sentezlenebilmesi ve geniş bir yüzey alanı sunması gerekmektedir [8], [9]. Optimum bant aralığına sahip ve yük taşıyıcılarının ayrılmasını sağlayarak rekombinasyonu önleyen fotokatalizörler varlığında oldukça etkili ve verimli fotoelektrokatalitik prosesler sağlanabilmektedir. Ek olarak, fotokatalizörün kendisi reaksiyonun sonunda kimyasal olarak değişmeden kaldığından reaksiyonun tekrarlanan döngülerini kolaylaştırmaktadır.

2.3. TiO_2

TiO_2 , sahip olduğu olağanüstü özellikler nedeniyle fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı ve korozyona karşı dirençli olan TiO_2 , çeşitli çevre koşullarında dayanıklılık sağlayabilmektedir. Fotokararlı yapısı

sayesinde, uzun süreli ışık maruziyetinde dahi fotokatalitik aktivitesini önemli bir bozulma olmaksızın koruyabilmektedir. Toksik olmayan yapısı, bol miktarda bulunması ve maliyetinin uygun olması sebebiyle geniş ölçekli olarak kullanılabilir. Yaklaşık 3,2 eV'lik bir bant aralığı enerjisine sahip olan TiO_2 , genellikle UV ışık kaynağı ile aktive edilmekte, ancak metal veya ametallerle doplama ve bazı yüzey modifikasyonları ile görünür ışık aktivitesi artırılabilir [10]. Nanoyapılı TiO_2 'nin yüksek yüzey alanı, fotokatalitik reaksiyonlar için geniş elektroaktif bölgeler sağlamakta ve sonuç olarak, hava ve su arıtımı, kendi kendini temizleyen yüzeyler, fotoelektrokatalitik olarak suyun parçalanması ile hidrojen eldesi ve organik kirleticilerin fotokatalitik bozundurulması gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal stabilitesi, oksidatif ortamda bozulmadan uzun süre çalışabilme yeteneği sunmakta, bu da fotoelektrokatalitik uygulamalarda uzun ömürlülük ve güvenilirlik sağlamaktadır. Ayrıca, TiO_2 'nin yüzey modifikasyonuna uygunluğu, çeşitli yüzey fonksiyonlandırma stratejileriyle etkinliğinin artırılabilmesine imkan tanımaktadır. TiO_2 'nin bu üstün özellikleri, onu özellikle sürdürülebilir enerji üretimi ve çevresel arıtma teknolojileri gibi alanlarda sıklıkla tercih edilen bir fotoanot yapmaktadır. Bu nedenlerle, TiO_2 , enerji dönüşüm verimliliğini artırma potansiyeli ve ekonomik avantajları ile fotoelektrokatalitik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

TiO_2 , büyük ölçüde yaklaşık 3,2 eV'lik geniş bant aralığı enerjisi nedeniyle ve yüksek fotokatalitik aktivitesiyle yaygın olarak tanınmaktadır. Bu bant aralığı, TiO_2 'nin öncelikle güneş spektrumunun küçük bir bölümünü oluşturan UV ışıkla aktive edilmesini sağlar. Bu özellik doğal güneş ışığı altındaki verimliliğini sınırladığından, görünür ışık altındaki fotokatalitik performansını manipüle etmek ve geliştirmek için çeşitli stratejiler kullanılmaktadır. TiO_2 'nin geçiş metalleri, ametaller veya her ikisiyle birlikte katkılanması, bant aralığına yeni enerji seviyeleri ekleyebilmekte ve böylece ışık absorpsiyon aralığını görünür spektruma genişletebilmektedir. Ayrıca, boyaların uygulanması veya diğer yarı iletkenlerle birleştirilmesi gibi yüzey modifikasyon teknikleri, daha verimli yük ayrımı ve transferini kolaylaştırarak görünür ışık altındaki aktivitesini daha da artırabilmektedir. Bu modifikasyonlar sadece TiO_2 'nin fotokatalizdeki pratik uygulamalarını genişletmekle kalmaz, aynı zamanda çevresel iyileştirme, yenilenebilir enerji üretimi ve kendi kendini temizleyen malzemelerdeki etkinliğini de artırmaktadır.

2.4. Grafen

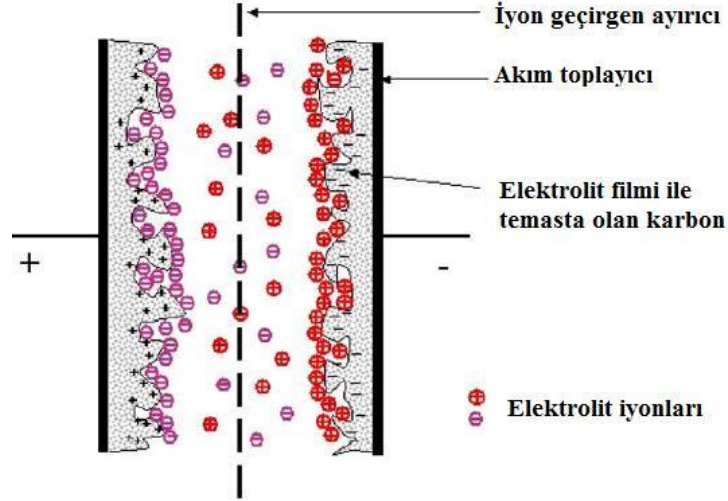
Grafen ve GO, sahip oldukları benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle elektrokimyasal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Grafen, yüksek elektriksel iletkenliği, büyük yüzey alanı ve mekanik dayanıklılığı ile dikkat çekerken, GO ise oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde sulu ortamlarda iyi bir çözünürlük ve kimyasal modifikasyon imkanı sunar [11]. Bu özellikler, her iki malzemeyi de süperkapasitörler, yakıt hücreleri, sensörler ve enerji depolama cihazları gibi çeşitli elektrokimyasal cihazlarda kullanıma uygun hale getirir. Grafen, GO ve rGO'nun kimyasal yapıları Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Örneğin, grafen tabanlı elektrotlar, yüksek iletkenlikleri sayesinde süperkapasitörlerde hızlı şarj ve deşarj işlemlerine olanak tanırken, GO'nun fonksiyonel grupları metal iyonlarının ve organik moleküllerin elektrokimyasal tespiti için daha aktif bölgeler sunmakta ve bu da elektrokimyasal sensörlerin ve dedektörlerin performansını artırmaktadır. Ek olarak, GO'nun fonksiyonel grupları, enerji depolama cihazlarında daha iyi iyon iletimi ve tutunmasını sağlayarak batarya ve yakıt hücrelerinin verimliliğini de artırabilmektedir. Böylece, GO'nun bu özellikleri, çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda çok yönlü kullanım imkanı sunmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal indirgeme yöntemleri kullanılarak GO'nun indirgenmesiyle elde edilen indirgenmiş grafen oksit (rGO), hem grafen hem de GO'nun avantajlarını birleştirerek, iyileştirilmiş performanslı elektrokimyasal cihazların geliştirilmesine katkıda bulunur. rGO, fonksiyonel cihazların performansında devrim yaratabilecek benzersiz özelliklere sahiptir. rGO hibritleri, geçiş metal oksitleri ile birleştirilerek gelişmiş enerji depolama uygulamaları için yaygın olarak kullanılmakta ve fonksiyonel cihazların performansında devrim yaratabilecek benzersiz özellikler sunmaktadır.



Şekil 2.3: Grafen, GO ve rGO'nun kimyasal yapıları.

2.5. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, elektrostatik depolama mekanizmalarıyla yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj kapasitesi sağlayan ileri teknoloji enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ve bataryalar arasında bir köprü işlevi görür, çünkü bataryalara kıyasla yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler ve hızlı şarj-deşarj döngülerine dayanabilmeleri ile öne çıkmaktadırlar. Bu cihazlar, iki elektrot arasında bir elektrolit içinde yer alan ve elektrik çift tabaka kapasitansı (EDLC) veya psödokapasitans prensiplerine dayanan bir yapı ile çalışır. Süperkapasitörlerin enerji depolama kapasiteleri, kullanılan elektrot malzemelerinin özelliklerine ve yüzey alanına bağlı olarak önemli ölçüde artırılabilir. Bu özellikler, süperkapasitörleri elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji sistemleri ve yüksek performans gerektiren elektronik cihazlar, elektrikli araçlar gibi geniş bir uygulama yelpazesi için ideal hale getirir. Süperkapasitörler, çok kısa sürelerde yüksek miktarda enerji sağlayabilme kapasitesine sahiptir. Bu, özellikle anlık enerji taleplerinin karşılanması gereken uygulamalarda kritik öneme sahiptir. Yük depolama mekanizmasına bağlı olarak iki tip süperkapasitör vardır: Yükün elektrot/elektrolit arayüzeyinde Faradayik olmayan proseslerden kaynaklandığı EDLC ve tersinir Faradayik redoks reaksiyonunun yüzeyin üzerinde veya yakınında gerçekleştiği psödokapasitörler [12]. EDLC'ler, pozitif ve negatif olmak üzere iki kutupta elektrot olarak işlev gören, enerji depolamada kullanılan önemli cihazlardır. Psödokapasitörlerin aksine EDLC'ler, çözeltide bulunan iyonik türlerle reaksiyona girmeyen ve bunlar arasında redoks reaksiyonuna neden olmayan nanomalzemelerden yapılmaktadır. Reaksiyon olmadığında, aralarındaki iyonlar istenildiği gibi yapılarını korumakta ve iki elektrot arasındaki elektrik alana tepki olarak elektrokimyasal bir çift tabaka oluşturmak üzere elektrot yüzeyinde düzenlenmektedirler. Bu katman, elektrot-elektrolit arayüzünde biriken iyonik türlerden oluşur ve elektrot yüzeyinin her birinde seri olarak bağlanmış iki kapasitör katmanı oluşturur [13] [14]. Pozitif ve negatif yüklü kutuplar birbirinden iyon geçirgen bir membran ile ayrılmakta ve sistem akım toplayıcı tabaka ile tamamlanmaktadır. Bir EDLC'nin yapısını gösteren genel şema **Şekil 2.4**'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin çalışma mekanizması.

Bir malzemenin EDLC elektrotu olarak uygunluğu yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek spesifik kapasitansına ve yüksek elektriksel iletkenliğine bağlıdır. Bu özellikleri değerlendirmek için CV ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal yöntemler uygulanabilir. Bir EDLC malzemesi için, yük transferi sırasında minimum redoks reaksiyonu gerçekleşmesi nedeniyle yüksek spesifik kapasitans değeri gösteren, dikdörtgen bir CV grafiği elde edilmeli, ayrıca düşük malzeme direnci sebebiyle doğrusal ve dik bir EIS grafiği elde edilmelidir [13]. Aynı zamanda, bu malzemelerin çevresel dostluğu, maliyeti ve doğada bulunma oranları elektrot materyali seçiminde göz önünde bulundurulacak parametrelerdendir. Geçiş metal oksitleri ve hidroksitleri bu bağlamda elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Ancak düşük elektriksel iletkenliğe ve yük transfer hızına sahip bu malzemelerin etkin kullanımı grafen gibi karbon materyallerle bir araya getirilmesi ile mümkündür.

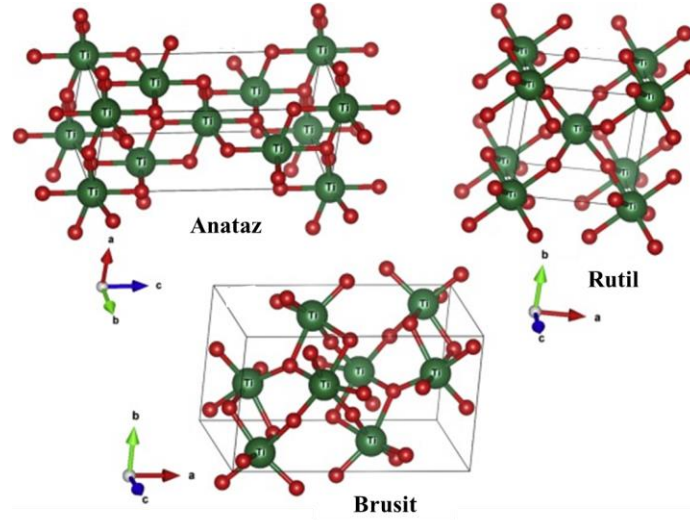
2.6. Organik Kirleticilerin Fotoelektrokimyasal Yöntemle Bozundurulması

Her yıl yaklaşık olarak 700.000 ton boya üretildiği ve kullanımdan sonra genellikle herhangi bir arıtma işlemi uygulanmadan su kaynaklarına atıldığı için atık sulardan boyaların uzaklaştırılması zor ve çevresel açıdan büyük bir endişe kaynağıdır. Fotoelektrokimyasal yöntemler, boyar maddeler gibi zararlı organik kirleticilerin atık su kütlelerinden giderilmesi için kullanılan modern ve etkili bir teknolojidir. Bu

yöntem, fotokatalitik süreçle bütünleşmiş bir şekilde çalışır ve yarı iletken materyalin ışık enerjisi ile uyarılması sonucu yüzeyinde serbest elektronlar ve pozitif boşluklar oluşturur. Oluşan serbest elektronlar, kirleticilerin bozundurulmasını hızlandıracak redoks reaksiyonlarına katılırken, boşluklar ise su ve diğer çözücü moleküllerle etkileşime girerek hidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türlerini oluşturur. Bu reaktif türler, organik kirleticilerin moleküler yapısını parçalayarak onları daha az zararlı bileşenlere, hatta tamamıyla su ve karbondioksit kadar parçalayabilmektedir. Fotoelektrokimyasal sistemlerde, fotokatalizör bir elektrot olarak işlev görür ve elektriksel potansiyel, redoks süreçlerinin kontrolü için kullanılır. Fotoelektrokimyasal süreç uygulanan harici bir potansiyel varlığında ve yokluğunda çalışabilmektedir. Elektriksel bir alan uygulandığında, ışık etkisiyle oluşturulan elektronlar ve boşluklar, ilgili elektrotlara yönlendirilir, bu da reaksiyon hızını artırır ve enerji verimliliğini yükseltir. Bu süreç, genellikle güneş ışığı gibi doğal ışık kaynakları kullanılarak gerçekleştirilir, bu da yöntemin sürdürülebilirliğini artırmakta ve enerji maliyetlerini düşürmektedir. Fotoelektrokimyasal süreçler, toksik kimyasallar kullanmadan çalışır ve böylece doğrudan çevreye zararlı emisyonlar oluşturmaz. Bu, çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltır ve doğa dostu bir arıtma yöntemi sunar. Ayrıca, fotoelektrokimyasal yöntemler, kirleticilerin tamamen bozundurulmasını sağlayarak toksik yan ürünlerin oluşumunu minimize eder. Fotoelektrokimyasal teknolojinin uygulanabilirliği, düşük maliyetli ve geniş spektrumlu ışık kaynaklarıyla, özellikle güneş ışığı ile etkin bir şekilde çalışabilme yeteneği ile desteklenmektedir. Çoğu fotokatalizör, kimyasal kararlılıkları nedeniyle uzun süre dayanıklıdır ve yeniden kullanılabilir. Bu sayede, sistemin uzun vadeli kullanımı için ekonomik bir avantaj sağlamaktadır. Sonuçta, fotoelektrokimyasal yöntemler, su arıtma ve çevre temizliği uygulamalarında umut verici bir çözüm olarak öne çıkmaktadır.

3. KAYNAK ÖZETİ

Fotokatalizörler, yüksek aktiviteleri, kararlılıkları ve toksik olmamaları sebebiyle son yıllarda birçok uygulama alanında çalışılmaktadır. Özellikle, bir yarı iletken olan TiO_2 'nin suyun parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanımının keşfinden bu yana, güneş enerjisinin etkin bir şekilde kullanımı için büyük bir ilgi görmektedir [15]. TiO_2 , uygun bant kenarı konumları, yüksek kimyasal kararlılığı, yüksek optik absorpsiyonu ve fotokorozyon direncinin yanı sıra düşük maliyetli olması sebebiyle fotoaktif malzeme çalışmalarında geniş çapta yer almaktadır [16]. TiO_2 üç ana kristal faza ayrılabilir: anataz, rutil ve brusit (Şekil 3.1). Bunlar arasında, anataz fazındaki TiO_2 nispeten daha yüksek fotoaktivite ve kimyasal kararlılık göstermektedir. TiO_2 filmleri kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, hidrotermal, elektrospinning, anodizasyon ve elektrodpozisyon gibi çok çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu tekniklerden elektrokimyasal biriktirme, kalınlık kontrolü, homojenlik, düşük maliyet ve basit bir işlem olması gibi çeşitli avantajları sebebiyle öne çıkmaktadır.

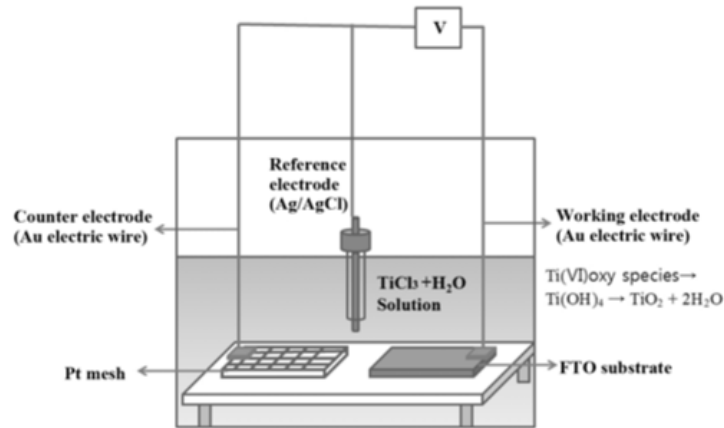


Şekil 3.1: TiO_2 'nin farklı kristal yapıları.

Tzu-Sen Su ve arkadaşları, sulu titanyum (III) klorür (TiCl_3) çözeltisi içerisinde FTO substrat yüzeyine 500 saniye boyunca uygulanan $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım ile TiO_2 'nin elektrodpozisyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan 3 elektrotlu sistemde Ag/AgCl referans elektrot, platin (Pt) karşıt elektrot, FTO ise çalışma elektrodu olarak kullanılmış. Elektrodpozisyon süresince pH 2.5'ta sabit tutulmuş ve azot gazı Ti^{3+} 'nin

yükseltgenmesini önlemek amacıyla sürekli olarak sistemden geçirilmiş. Depozit edilen film, 500°C’de 30 dakika boyunca tavllanmış ve anataz TiO₂ yapısı elde edilmiş. Hazırlanan elektrotların perovskit güneş hücrelerinde bloklayıcı tabaka oluşturmaları açısından performansı test edilmiş ve spin kaplama yöntemiyle hazırlanan TiO₂ elektrotlara göre %3 daha fazla fotovoltajik performans sergilediği öne sürülmüştür. Sebebi ise elektrodepozisyon yönteminde, kaplama kalınlığı ve morfolojik özelliklerin depozisyon parametreleri ile kontrol edilebilmesi ve uygulamaya özel optimize edilebilmesi olarak açıklamışlardır [17].

Kang-Il Jang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, FTO substrat üzerine TiO₂ elektrokimyasal yöntemle depozit edilmiş. Depozisyonun gerçekleştirildiği elektrolit sulu TiCl₃ çözeltisi olup pH’ı elektrodepozisyon boyunca 2,1-2,2 gibi asidik değerlerde sabit tutulmuş. Ag/AgCl referans elektrodu ve Pt karşıt elektrot içeren hücreye FTO çalışma elektrodu bağlanmış ve 0,1 V ile 1,0 V arasında değişen potansiyellerde ve değişen sürelerde elektrodepozisyon gerçekleştirilmiş (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Çalışmada gerçekleştirilen TiO₂ elektrodepozisyonuna ait şema.

Elektrodepozit edilen tabaka kalınlığının, biriktirme süresi ve uygulanan voltaj arttıkça arttığı sonucuna ulaşılmış. TiO₂ tabakası üzerinde çatlak oluşumunu en aza indirmek için elektrodepozisyon için uygulanabilecek voltajın sınırları gözlenmiş. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılabilecek TiO₂ yapısını elde etmek için optimum voltaj ve kalınlık yaklaşık 0,7 V ve 450 nm olarak bulunmuş. Boya duyarlı güneş pillerinde

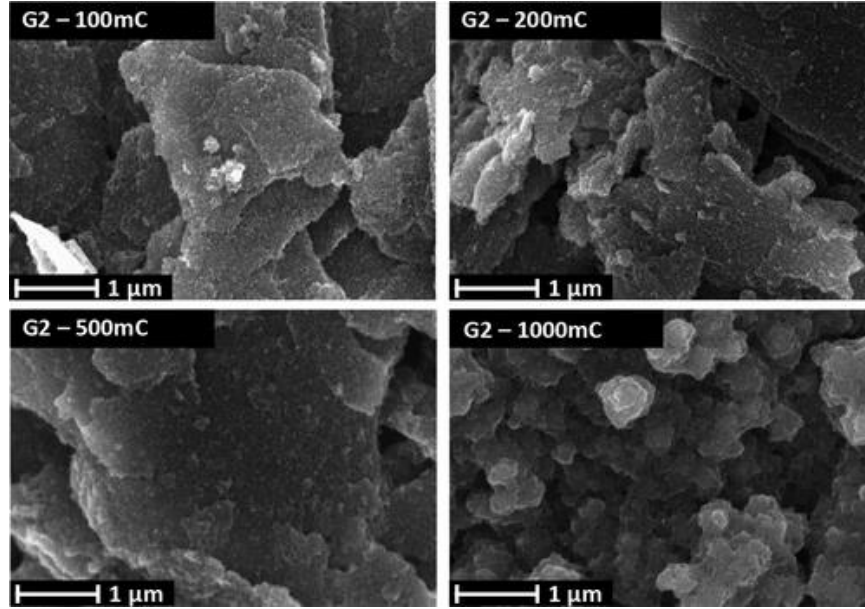
hücre verimliliği, TiO_2 'nin bloklayıcı katman olarak kullanılmadığı duruma kıyasla %59,34 oranında artarak %2,41'den %3,84'e yükseldiği raporlanmıştır [18].

Chi-Chang Hu ve arkadaşları, Ti folyo üzerine TiO_2 'nin katodik elektrodpozisyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan üç elektrotlu sistemde Ag/AgCl referans elektrot, Pt karşıt elektrot ve Ti folyo çalışma elektrodu olarak bağlanmış. Çalışmada iki farklı depozisyon çözeltisi içeriği denenmiştir. Kaydedilen CV sonuçları, H_2O_2 içeren biriktirme çözeltisinin, Ti (IV) hidroksil türlerinin oluşumu nedeniyle, sodyum nitrat (NaNO_3) içeren çözeltiye kıyasla daha yüksek bir TiO_2 biriktirme hızına sahip olduğunu göstermiştir. H_2O_2 'nin eklenmesi ile TiO_2 biriktirme hızı artmasına rağmen, depozit edilen filmlerin benzer morfolojilere ve amorf yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Saf anataz TiO_2 nanokristalleri, 400°C 'de 1 saat tavlama işlemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini raporlamışlardır [19].

TiO_2 nanoyapılarının elektrodpozisyonu ile ilgili benzer birçok çalışma literatürde bulunmaktadır [20], [21]. Ancak, TiO_2 , fotojenere edilmiş yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu ve geniş bant aralığına sahip bir malzeme olması sebebiyle güneş ışığının küçük bir kısmı olan UV bölgesinde aktif olabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, TiO_2 gibi metal oksitlerin, karbon türevi malzemelerle birleştirilmesi ya da metaller veya ametallerle doplanmasıyla sundukları fotokatalitik performanslarda iyileştirmeler yapılabilmektedir [10], [22]. Literatürde grafen ve rGO katkılı TiO_2 nanokompozit yapıların grafensiz yapılara göre daha yüksek fotoaktiviteye sahip olduğu gösterilmektedir [5], [23]. Doplanan iyonların ise, TiO_2 'nin geniş bant aralığını daraltarak görünür bölgedeki fotoaktivitesinin artmasını sağlarken aynı zamanda ara yüzeydeki yük transferini iyileştirerek rekombinasyon hızını düşürdükleri düşünülmektedir.

Endrodi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, TiO_2 elektrodpozisyonu iki kompartımanlı ve sıcaklık kontrollü bir hücrede, galvanostatik (sabit akım uygulanarak) ve potansiyostatik (sabit potansiyel uygulanarak) yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliti sulu TiCl_3 çözeltisi içeren depozisyon hücresinin pH değeri 1,5-3 değerleri arasında ayarlanmış ve Ar gazı geçirilmiştir. Hücre sıcaklığı oda sıcaklığından 80°C 'ye yükseltilmiştir. Substrat olarak camsı karbon elektrot kullanılmış ve üzerine TiO_2 elektrodpozisyonu gerçekleştirilerek fotoelektrokimyasal performansları karşılaştırılmış. Ek olarak, TiO_2 grafen tabakaları üzerine elektrodpozit edilmiş ve oluşan nanokompozitlerin yük depolama özellikleri grafen

katman kalınlığının ve TiO_2 yüklemesinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş. Farklı şartlarda gerçekleştirilen galvanostatik depozisyonun ardından kaydedilen SEM görüntüleri tutarlı, gözenekli bir kaplama oluşumunu doğrulamış (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Farklı yük altında grafen üzerine depozit edilen TiO_2 yapılarına ait SEM görüntüleri.

Aynı TiO_2 miktarlarında, nanokompozitlerin yük kapasitansı grafen katman kalınlığı ile doğru orantılı bir şekilde artmış ve bu tür kompozitler oluşturmak için yüksek iletkenliğe sahip bir karbon alt tabaka kullanmanın faydaları vurgulanmış. Genel olarak, bu zaman ve enerji tasarruflu sentez yaklaşımı, iletken alt tabakalar üzerinde TiO_2 ve diğer oksit kaplamaların hazırlanması için mevcut yöntemlere cazip bir alternatif olabileceği ve bu nedenle malzeme bilimleri topluluğu için potansiyel bir öneme sahip olduğu vurgulanmış [24].

Demir ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, rGO sentezi basit bir elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle gerçekleştirilmiş. Bu yöntem, sulu bir grafit oksit dispersiyonundan altın elektrotlar üzerinde, döngüsel voltametri ölçümleriyle belirlenen katodik potansiyellerde GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi yoluyla yapılmış. Oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılması ve kimyasal yapısında meydana gelen değişiklikler, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), XRD ve Raman spektroskopisi ile izlenmiş. Ek olarak ERGO nanoyapılarının atomik yapısı ve boyutu, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kullanılarak karakterize

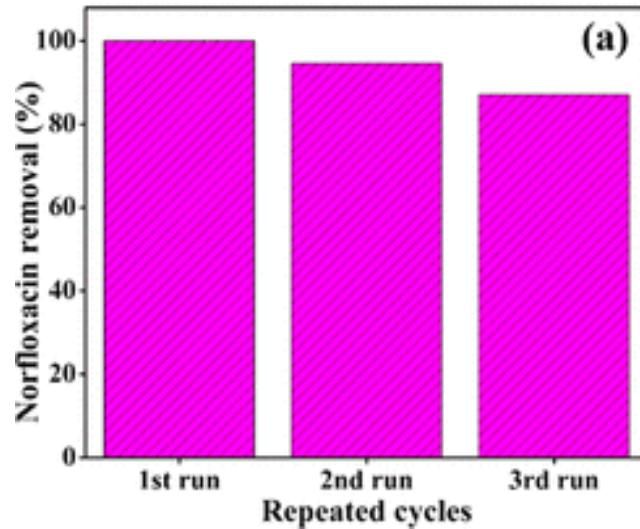
edilmiş. Yapılan bu karakterizasyonlar ile elektrokimyasal indirgeme yoluyla grafenin yüzeyde biriktirilmesine dair doğrudan kanıt sağlanmış. Sonuçlar, bu elektrokimyasal tekniğin indirgenmiş GO ve grafen tabanlı nanomalzemelerin sentezi için kolay uygulanabilir bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermiştir [25].

Literatür özetinde bahsedilen tüm parametreler incelendiğinde, bu tez çalışması kapsamında kullanılan elektrokimyasal ko-depozisyon yönteminin herhangi bir sıcaklık gerektirmeden oda koşullarında gerçekleştirilmesi, pH değerinde bir ayarlama yapılmaması, farklı solventler kullanılmaması ve herhangi bir zararlı yan ürün oluşturmaması ile öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, nanokompozit yapılar GO'nun elektrokimyasal yöntemle indirgenmesiyle ve TiO_2 ile ko-depozisyonu ile elde edilmiş olup yöntem toksik kimyasalların bulunmadığı çevre dostu bir yöntemdir. ERGO ile dekore edilmiş TiO_2 , fotonların yüzeyde saçılmasını ve daha fazla etkileşimini sağlayan, 3-boyutlu, düzenli yüzey yapıları oluşturmaktadır. Böylece yüzeyin iletkenliği artırılmakta ve rekombinasyon ihtimali azaltılmaktadır. Ayrıca; lityum, sodyum, potasyum, magnezyum ve alüminyum gibi metaller ile doplanan TiO_2 'nin elektron transfer hızının artmasıyla birlikte fotokatalitik etkisinin yükseldiği bilinmektedir [26]–[30]. TiO_2 yapısına gerçekleştirilen katkılarla Ti^{3+} kusurlarının ve oksijen boşluklarının olduğu birçok çalışmada gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda bu boşluk ve kusurların rekombinasyonu engellediği, bant aralığı enerjisini düşürdüğü ve böylece fotokatalizörün görünür bölgedeki ışık etkileşimini artırdığı bilinmektedir [9], [31], [32].

Elektroredüktif katkılama, tipik olarak bir yarı iletken veya iletken olan bir malzemenin elektrokimyasal bir indirgeme reaksiyonu yoluyla ek elektronlarla katkılандığı bir işlemdir. Bu teknik, ekstra yük taşıyıcıları (elektronlar) ekleyerek veya yapısal ve bileşimsel özelliklerini değiştirerek malzemenin elektronik özelliklerini değiştirmek için kullanılır. Özetle, elektroredüktif doplama, enerji depolama, elektrokataliz, yarı iletken cihazlar ve fotovoltaiiklerde önemli uygulamaları olan malzemelerin elektrokimyasal indirgeme yoluyla elektronik özelliklerini değiştirmek için çok yönlü ve kontrollü bir yöntemdir. Bu bağlamda alüminyum, yüksek doğada bulunma yüzdesi, yüksek hacimsel/gravimetrik kapasite ve düşük redoks potansiyeli gibi çok sayıda avantaja sahip olmasıyla öne çıkmaktadır [33].

Kaushik ve arkadaşlarının çalışmasında, su içerisindeki organik kirleticilerin giderilmesi için görünür ışıkla aktif bir fotokatalizör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu

amaçla, norfloksasin adlı farmasötik kirleticinin sulu çözeltide yüksek verimlilikle adsorpsiyon ve bozundurulmasını sağlayan, Al katkılı TiO_2 malzemesi solvothermal sentez yöntemi ile geliştirilmiş. Sentezlenen yapı XRD, XPS, SEM ve TEM ile karakterize edilmiş ve yapıda Al varlığı doğrulanmış. Alüminyumun (%1 mol) katkılanması ile TiO_2 'nin etkin bant aralığı azaltılmış ve aynı zamanda malzemenin gözenekliliği artırılarak daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş. Böylece Al katkısının, TiO_2 'yi görünür ışık altında fotokatalitik olarak aktif hale getirdiği ve katkısız TiO_2 'nin fotobozundurma süreçlerindeki yetersizliklerini giderdiği bildirilmiş. 50 ml atık suya, sentezlenen fotokatalizörden 15 mg eklenerek görünür ışık aydınlatması altında fotokatalitik norfloksasin giderimi incelenmiş. %1 Al katkılı TiO_2 nanokompozit, görünür ışık altında 2 saatte %93 norfloksasin giderimi sağlarken, katkısız TiO_2 nanoyapılara göre yaklaşık 5 kat daha yüksek hız sabitine ulaşmış. Hazırlanan örneklerin tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve üçüncü döngü sonrasında %13 azalma göstererek halen aktif kaldığı bulunmuş (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Al katkılı TiO_2 nanokompozitlerin norfloksasin gideriminde tekrar kullanılabilirliğini gösteren bar grafiği.

Sonuç olarak, norfloksasini adsorbe edebilen ve bozundurulmasını sağlayan, hiyerarşik yapı ve gözenekli Al-doplu TiO_2 nanoparçacık fotokatalizörleri sentezlenmiş ve çevresel iyileştirme için büyük potansiyele sahip sürdürülebilir bir malzeme olarak değerlendirilmiş [34].

Boya ve organik kirleticinin giderilmesi için genellikle metal ve metal oksit malzemeler kullanılmaktadır [6]. Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, metilen mavisinin giderimi için yüksek verimlilik ve maliyet etkinliği sunan fotoelektrokatalitik yöntem kullanılarak, bal peteği benzeri morfolojiye sahip F katkılı TiO_2 (F- TiO_2) fotoelektrotlar geliştirilmiş ve performansları değerlendirilmiş (**Şekil 3.5**). F- TiO_2 parçacıkları, sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve F katkısı ile görünür ışık absorpsiyonu artırılmış.

Şekil 3.5: Çalışmada geliştirilen F-TiO₂ fotoelektrotlarının kullanımını anlatan diyagram.

Murashkina ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bu çalışma, Al katkılı TiO₂ örneklerinin sol-jel yöntemiyle sentezlenmesi ve sulu süspansiyonda fenolün fotokatalitik bozundurulmasını incelemektedir. XRD ve Raman analizlerine göre, Al içeriği arttıkça partikül boyutu yaklaşık 800 nm'den 50 nm'ye düşmüş ve spesifik yüzey alanı 1.7 m²/g'dan 28 m²/g'a çıktığı söylenmiş. XRD, XPS ve EDS verileri, fotoelektrot yüzeyinde homojen bir Al³⁺ dağılımına sahip olduğu ve alüminyum oksit (Al₂O₃) oluşumunun olmadığı şeklinde yorumlanmış. Bant aralığı enerjisi 2.93 eV olarak hesaplanmış ve katkılanan Al miktarına bağlı değişmediği söylenmiş. Fotokatalitik testler sonucunda, %0.5 Al konsantrasyonunda hazırlanan fotoelektrot ile maksimum fenol bozundurma hızına ulaşılmış [36].

Wu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulması için FTO elektrot üzerine kadmiyum sülfür (CdS) katkılı TiO₂ kullanılmış. Öncelikle, TiO₂ tozu ve asetik asit kullanılarak TiO₂ filmleri doktor blade yöntemiyle kaplanmış, ardından 500°C'de tavlansak yaklaşık 20 µm kalınlığında TiO₂ filmleri elde edilmiş. CdS, kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile TiO₂ filmleri üzerine altı katman olarak biriktirilmiştir. Her bir biriktirme döngüsü, TiO₂ filminin sırasıyla kadmiyum klorür ve sodyum sülfid çözeltisine daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 6-CdS/TiO₂ filmlerinin fotoelektrokatalitik performansı, metilen mavisi çözeltisinin bozundurulması ile değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında (%82 ± 3 bozunma oranı), 3,0 V DC potansiyel uygulanmış ve 300-W Xe ark lambası ile aydınlatılmış. Ulaşılan fotoelektrokatalitik performans, CdS'nin güçlü görünür ışık absorpsiyonu, CdS/TiO₂ heteroyapısındaki yüksek yük ayrım verimliliği ve düşük elektron-boşluk rekombinasyon oranına bağlanmış. Çalışmada, CdS/TiO₂ filmlerinin güneş ışığı altında atık suyun işlenmesi için pratik ve etkili bir yöntem sunduğu gösterilmiştir [37].

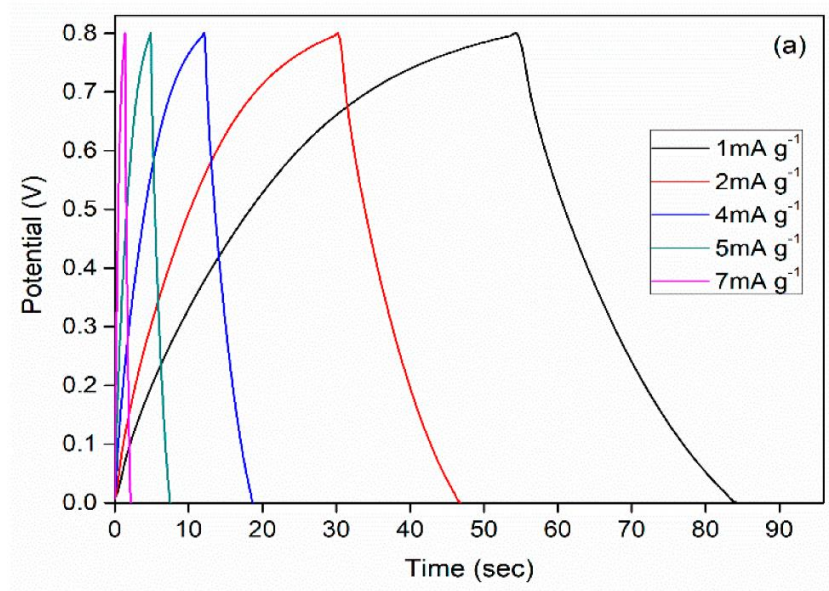
Literatürde, organik kirleticilerin fotoelektrokatalitik bozundurulmasına yönelik yapılan çalışmalarda genellikle uygulanan bir potansiyele ihtiyaç duyulması, fotoelektrotların hazırlanma aşamasının elektrokimyasal yöntemle kıyasla basit ve çevreci olmaması gibi problemler taşımaktadır. Bu tez çalışmasında geliştirilen FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrotlar, hiçbir ek güce ihtiyaç duymadan, yalnızca güneş aydınlatması altında fotoelektrokatalitik giderimi sağlamasıyla öne çıkmaktadır.

FTO-ERGO/TiO₂/Al elektrotlarının kullanılabileceği bir diğer uygulama alanı olan süperkapasitörlere ait literatür çalışmaları bu bölümde anlatılmaktadır.

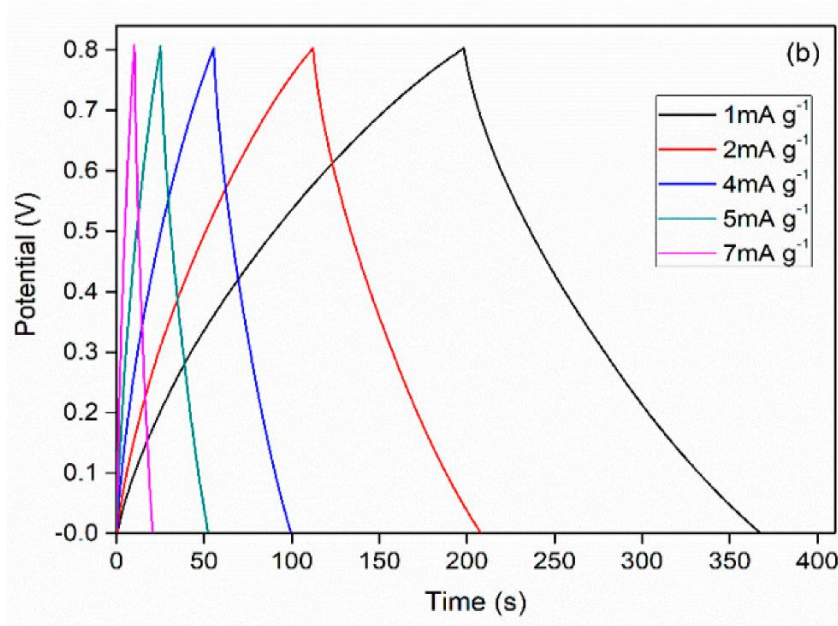
Süperkapasitörler, bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokatalitik kapasitörlerden nispeten daha yüksek elektrokimyasal performanslara sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Süperkapasitörlerin ana ve en önemli bileşenlerinden biri olan elektrotlar, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve elektrokimyasal döngüler sırasında enerji depolamanın sağlandığı yerlerdir. Bu nedenle, süperkapasitör elektrotlarının yük depolama performansını artırabilecek ve destek malzemeleri olarak kullanılabilecek birçok malzeme araştırılmaktadır. Hibrit elektrot malzemeleri, tüm farklı enerji depolama ve dönüşüm cihazları için artan bir ilgi konusu olmuştur. Çünkü hibrit malzemeler, geliştirilmiş elektrokimyasal şarj depolama özellikleri sunmaktadır. Bu malzemelerin tasarımında temel parametrelerden biri, ana malzemelerin avantajlı özelliklerini bir araya getirmektir. Örneğin, yüksek yüzey alanı sunan grafen benzeri materyallerle nanokompozit yapılarının oluşturulması maksimum temas alanını sağlayacağından elektrot yüzeyinde geliştirilmiş yük biriktirme kapasitelerine ulaşılabilir. Grafen, en yüksek teorik iletkenlik ve kapasitans değerlerine sahip olduğundan, hibrit kompozitlerin hazırlanmasında ideal bir süperkapasitör destek malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak kullanılan TiO_2 'nin yüksek bant aralığı enerjisi ve düşük elektriksel iletkenliği sebebiyle, nanokompozit yapılara karbon türevi materyallerin katılması sıklıkla çalışılan bir alan haline gelmiştir [38], [39]. Bu amaçla, nanokompozit filmlerde grafenin kullanımı oldukça ilgi görmektedir. Doğada yüksek oranlarda bulunması, yüksek elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı sebebiyle grafen oksit bu çalışmada da tercih edilmiştir.

Anandhi ve arkadaşlarının çalışmasında, TiO_2 elektrot malzemesinin süperkapasitör elektrotları için düşük iletkenlik, düşük döngüsel stabilite ve düşük kapasitans değeri nedeniyle uygun olmadığından bahsedilmiş. Bu tür elektrot malzemelerinin yüzey alanını artıracak ve yüksek elektronik iletkenlik sağlayacak malzemelerle birleştirilerek iyileştirilmesinin mümkün olabileceği vurgulanmış. Bu doğrultuda, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile kombinasyon; rGO büyük bir yüzey alanı sağlayabileceği, interkalasyon ve deinterkalasyon için kısa yol sunabileceği ve iyon transferindeki direnci azaltılabileceğinden tercih edilmiş. TiO_2 nanoparçacıklarının sentezi için sol-jel yöntemi kullanılmış, GO'nun sentezi içinse Hummer yöntemi tercih edilmiş. rGO/ TiO_2 nanokompozitlerinin sentezinin ardından yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanmış. Hazırlanan rGO/ TiO_2 nanokompozitlerinin boyutu, yüzey morfolojisi ve

kristal yapıları sırasıyla HRTEM, FESEM ve XRD ile incelenmiş. Elektrokimyasal analizlerle rGO/TiO₂ elektrot malzemelerinin tarama hızı ve akım yoğunluğu açısından kapasitif davranışları değerlendirilmiş. CV ve GCD teknikleriyle elde edilen kapasitanslar, TiO₂'ye göre daha yüksek bulunmuş. Ayrıca, sentezlenen nanokompozitler daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha iyi döngü stabilitesi sağlayabilmiş. rGO içeren ve içermeyen TiO₂ elektrotlar ile değiştirilen akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri Şekil 3.6 Ve Şekil 3.7'de sunulduğu gibidir. 1 A/g akım yoğunluğunda sergiledikleri şarj-deşarj süreleri kıyaslandığında rGO içeren elektrotta yaklaşık 4 kat iyileşme fark edilmektedir.



Şekil 3.6: TiO₂ elektrotlar ile farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri.



Şekil 3.7: rGO/TiO₂ elektrotları ile farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri.

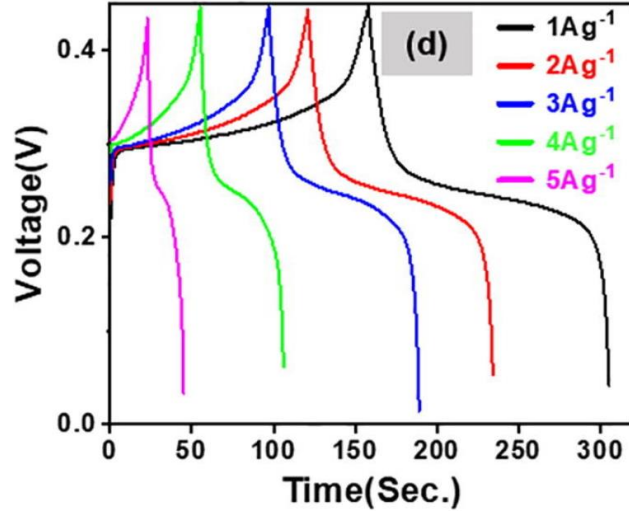
Bu çalışmada, rGO'nun TiO₂ elektrot malzemesi ile kombinasyonu ile kapasitif davranışların iyileştirilebileceği ve elde edilen nanokompozitlerin yüksek iletkenlik, daha yüksek özgül kapasitans ve enerji yoğunluğu sağladığı sonucuna varılmıştır [40].

Mendoza ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Ag-TiO₂ ve Ag ve N doplu TiO₂ nanokompozitler kullanılarak üretilen esnek grafen bazlı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Grafen elektrotlar bir döküm-kalıplama yöntemiyle ve 1 mm kalınlığında olacak şekilde üretilmiştir. Ag-TiO₂ ve Ag-N-TiO₂ nanoparçacık tozlar sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve grafen elektrotlar üzerine doktor blade yöntemi ile kaplanmış. Hazırlanan elektrotların HRTEM analizleri ile, Ag-TiO₂ ve Ag-N-TiO₂ nanokompozitlerinin sırasıyla ortalama 27 ve 24 nm boyutlarında gözenekli, küresel TiO₂ nanopartiküllerinden oluştuğu doğrulanmıştır. Gözenek boyut dağılımları, Ag-TiO₂'de %73 ve Ag-N-TiO₂'de %83 gözenek bulunduğunu, bu da azot katkılmasının Ag-TiO₂ kompozitlerinde gözenek içeriğini %10 artırdığını göstermiştir. Bu nanokompozitler ile kaplanmış grafen anot elektrotları, XPS ve FTIR kullanılarak analiz edilmiş, karboksilik gruplar, oksijen boşlukları ve çeşitli gümüş ve titanyum oksidasyon durumları bulunmuştur. Bu tür merkezlerin, Faradayik reaksiyonlar yoluyla yük depolama işlevi gördüğü düşünülmüş. Süperkapasitör uygulaması için gerçekleştirilen elektrokimyasal değerlendirmeler ile, Ag-TiO₂ ve Ag-N-TiO₂ ile yapılan cihazların, TiO₂ nanokompozitleri içermeyen

cihazlara kıyasla kapasite ve enerji yoğunluğunda 9 ila 62 kat artış gösterdiği ortaya koyulmuş. Ayrıca, Ag-N-TiO₂ nanokompozitinin süperkapasitörlerde kullanılması, 1.91 V'lik stabilize bir çıkış voltajı sağlamış, bu da şimdiye kadar bildirilen titanyum bazlı süperkapasitörler için en yüksek değer olarak kabul edilmektedir. Bu stabilize voltaj, bir pil benzeri davranışı taklit eden uzun süreli deşarj sürelerine katkıda bulunmuş, bu durumun da rekabetçi ve cazip grafen bazlı pillerin geliştirilmesi için faydalı olabileceği düşünülmüş [41].

Bunlara ek olarak, TiO₂'nin elektriksel iletkenliğinde bir artışın, bant aralığında donör veya alıcı durumlar oluşturabilen ve böylece yük taşıyıcı konsantrasyonunu artıran metallerin yapıya dahil edilmesiyle elde edilebileceği bildirilmiştir [42].

Ojha ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, sol-jel yöntemi ve ardından solvotermal yöntem kullanılarak gözenekli Mn katkılı TiO₂ (Mn-TiO₂) sentezlenmiş. Başlangıç çözeltisi, 2 mmol titanyum tetraizopropoksit (TTIP), 0,1 mmol mangan (II) sülfat monohidrat (MnSO₄·H₂O) ve 1 mmol trietanolaminin (TEOA) 20 ml etanol içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmış. Bu karışım, 1 saat boyunca şiddetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra, 50 ml etanollü çözelti içerisinde 1 ml dietilamin ve 25 ml su eklenmiş ve karışım 6 saat daha karıştırılmış. Elde edilen sol, 200°C'de 12 saat boyunca Teflon kaplı bir otoklavda işlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen mavi-beyaz çökelti, su/etanol kullanılarak santrifüjlenmiş ve 80°C'de 10 saat boyunca kurutulmuş. Elde edilen kahverengimsi beyaz toz, 40-50 nm boyutlarında yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli Mn-TiO₂ nanopartiküllerinin sentezini doğrulamak amacıyla HRTEM ve XRD ile karakterize edilmiş. Elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla, CV, GCD (Şekil 3.8) ve EIS kaydedilmiş. Sentezlenen toz Mn-TiO₂ pasta haline getirilerek nikel köpük üzerine kaplanmış ve çalışma elektrodu olarak elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmış.



Şekil 3.8: Mn-TiO₂ için farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri.

Mn katkılı TiO₂'nin katkılanmamış nanopartiküllerine kıyasla kapasitans ve taşıyıcı yük yoğunluğunda yaklaşık iki kat artış olduğu belirlenmiştir. Özellikle, ağırlıkça %1 oranında Mn katkılı TiO₂'nin, saf TiO₂ ve diğer Mn katkılı TiO₂ örneklerine kıyasla daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Bu geliştirilmiş elektrokimyasal özellikler, daha büyük yüzey alanı, mezogözenekli yapı ve geniş bant aralıklı TiO₂'nin optoelektronik özelliklerini değiştiren uygun Mn katkılama konsantrasyonuna atfedilmiştir [43].

Metal katkılanması amacıyla kullanılabilecek birçok metot bulunmakla beraber, elektrokimyasal metot; içlerinde ucuz, kolay uygulanabilir, çevreci olması nedeniyle öne çıkmaktadır. FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit yapısının optimum şartlarda Al ile elektroredüktif katkılanması sonucunda üç boyutlu düzenli yapıya sahip ve yük biriktirme özellikleri bakımından geliştirilmiş bir yüzey oluşturulmaktadır. Ek olarak, yapıya eklenen Al metallerinin elektriksel iletkenliğe katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Elektriksel iletkenliğin geliştirilmesi yük taşıyıcıların transferini kolaylaştırarak elektrotların hem kapasitif hem de fotokatalitik performansının iyileşmesini sağlamaktadır. Yük transfer kinetiğinin hızlandırılmasıyla rekombinasyon büyük oranda engellenecek ve böylece daha yüksek performanslı fotoelektrokatalitik sistemler oluşturulabilecektir. Bu sayede geliştirilen elektrotlar, hem EDLC elektrodu olarak etkin bir şekilde çalışabilecek hem de fotoelektrokimyasal organik kirleticilerin gideriminde iyi bir fotoanot malzemesi olmasıyla öne çıkmaktadır.

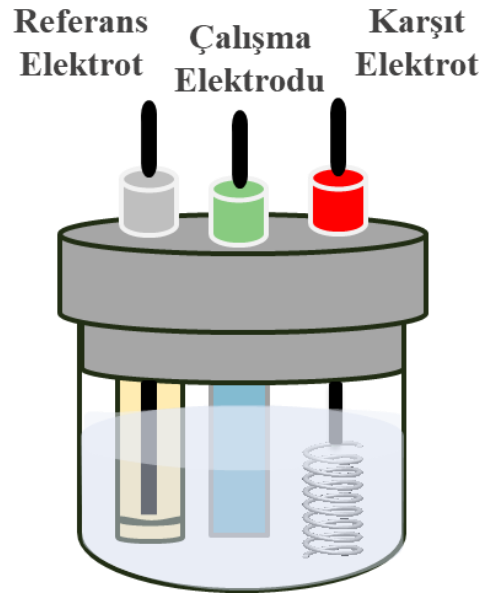
4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında kullanılan materyallere ait genel bilgiler bu bölümde verilmiştir.

4.1.1. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücreler, kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan elektron akışını kullanarak elektriksel enerji üretir veya bu elektriksel enerjiyi kimyasal reaksiyonlara yönlendirirler. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği bu cihazlar genellikle iki veya üç elektrotlu yapıya sahiptir. İki elektrotlu hücreler daha basit bir yapıya sahiptir, ancak elektrot potansiyel dalgalanmalarını yönetmede ve potansiyel kontrollü elektrolizi gerçekleştirmede sınırlamalara sahiptir. Üç elektrotlu sistemler ise **Şekil 4.1**'de görüldüğü gibi karşıt, çalışma ve referans elektrotlarını içerir ve potansiyel belirleme ve kontrolü daha hassas hale getirir. Bu sistemler, moleküler düzeydeki kimyasal reaksiyonların daha detaylı bir şekilde incelenmesine olanak sağlar. Referans elektrotları kullanılarak çalışma elektrodunun potansiyeli belirlenir ve hızla değişen bir potansiyel uygulanabilir. Aynı zamanda, sistemde üretilen akım bir potansiyostat aracılığıyla kaydedilir.



Şekil 4.1: 3-elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi.

Bu tez çalışması kapsamında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi, çalışma elektrotu olarak flor katkılı kalay oksit (FTO), karşıt elektrot olarak Pt tel ve Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot kullanılarak oluşturulmuştur. Bu sistem, elektrokimyasal ko-depozisyon, elektroredüktif Al doplama, fotoakım ölçümleri, döngüsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj gibi elektrokimyasal ölçümler için kullanılmıştır.

4.1.1.1 Çalışma Elektrodu

Elektrokimyasal hücrelerde, çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ana elektrodu temsil eder. Bu elektrot, hücre içindeki kimyasal reaksiyonların hedeflendiği yüzeydir ve genellikle analiz veya üretim amaçları için seçilir. Elektronların transferi çalışma elektrodu yüzeyi ile elektrolit arasındaki arayüzeyde gerçekleştiğinden, çalışma elektrodu, reaksiyon hızını, ürün seçiciliğini ve verimliliği etkiler. Doğru materyal seçimi, yüzeyin temizliği ve düzgünlüğü gibi faktörler, çalışma elektrodunun performansını belirler. Ayrıca, çalışma elektrodu üzerinde uygulanan potansiyel, elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. İdeal bir çalışma elektrodu, kolayca polarize olabilen ve potansiyeli kolayca değiştirilebilen bir yapıya sahip olmalıdır. Ek olarak, potansiyel çalışma aralığı, belirli bir elektrolit içinde mümkün olduğunca geniş olmalıdır. Bu elektrotun seçimi ve hazırlığı, belirli bir uygulamanın başarısı için temel bir faktördür ve elektrokimyasal çalışmalarda önemli bir odak noktasıdır. En yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasında Pt, altın, gümüş, karbon ve indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve FTO bulunmaktadır (**Şekil 4.2**). Bu elektrotlar, geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılır ve farklı elektrokimyasal çalışmalara uyum sağlarlar. Pt elektrotları genellikle yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları için elektrokimyasal araştırmalarda sıkça tercih edilir. Altın ve gümüş elektrotlar biyolojik örneklerde kullanımları ile bilinirken, karbon elektrotlar, geniş bir elektrokimyasal çalışma aralığına sahiptir ve yüksek yüzey alanları nedeniyle yüksek hassasiyetli analizler için uygundur. ITO ve FTO elektrotları ise optoelektronik ve elektrokimyasal cihazlarda iyi iletkenlik özellikleri nedeniyle tercih edilir.



Şekil 4.2: Farklı türlerdeki çalışma elektrotları.

Bu tez çalışmasında, çalışma elektrodu olarak FTO kullanılmış ve nanokompozit yapı doğrudan üzerine elektrokimyasal yöntemle depozit edilmiştir. Hazırlanan elektrotların uygulama sırasında fotoelektrokatalitik aktivitesi incelendiğinden şeffaf yapıda bir substrat kullanmak ışık etkileşimini düşürmemek adına önemlidir. ITO elektroda göre ise tavlama sırasındaki ısıl dayanıklılığının fazla olması sebebiyle FTO elektrot tercih edilmiştir.

4.1.1.2 Karşıt Elektrot

Elektrokimyasal hücrelerde karşıt elektrot, çalışma elektrodu üzerinde oluşan redoks reaksiyonlarını dengeler ve elektron akışını sağlar. Ayrıca, karşıt elektrot, elektrot yüzeyi üzerindeki kimyasal değişimleri minimize ederek istikrarlı bir çalışma ortamı sağlar. Bu nedenle, karşıt elektrodun doğru seçimi ve uygun kullanımı, elektrokimyasal ölçümlerin doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini sağlamak için önemlidir. **Şekil 4.3**'te görüldüğü gibi farklı malzemelerden ve uç şekillerinden oluşan karşıt elektrotlar genellikle platin, altın veya karbon gibi iletken ve inert malzemelerden yapılmaktadır. Ek olarak, karşıt elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleşen yarı reaksiyonu sınırlamaması adına çalışma elektrodunun yüzey alanından büyük olacak şekilde ayarlanır. Bu şekilde, elektrotlar arasındaki potansiyel farklar minimize edilir ve elektrokimyasal reaksiyonlar daha hassas bir şekilde kontrol edilebilir.

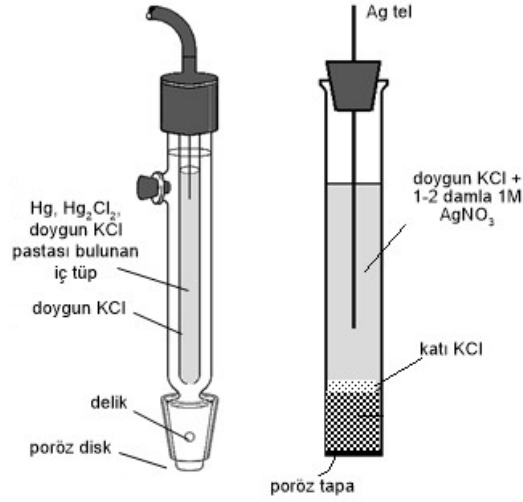


Şekil 4.3: Farklı malzemelerden ve uç türlerinden oluşan karşıt elektrotlar.

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen elektrokimyasal depozisyon ve ölçümlerde Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Ayrıca, metilen mavisinin gideriminde kurulan iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede yüksek yüzey alanı sağlaması amacıyla Pt sarmal tel kullanılmıştır.

4.1.1.3 Referans Elektrot

Referans elektrotlar, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan, reaksiyonlara katılmayan ve zaman içinde potansiyelini değiştirmeyen elektrotlardır. Elektrokimyasal ölçümlerde, çalışma elektrodundaki reaksiyonların gerçekleşebilmesi için gerekli olan potansiyel farkını doğru bir şekilde belirlemek için kullanılır. Referans elektrot, elektrokimyasal olarak geri dönüştürülebilir olmalıdır ve potansiyeli akım değişimlerinden etkilenmemelidir. Ayrıca, elektrokimyasal hücredeki diğer elektrotlarla karşılaştırılarak elektrot potansiyelindeki değişimleri izlemek için kullanılırlar. Bu nedenle, referans elektrotların istikrarlı, tekrarlanabilir ve bilinen bir potansiyel sağlaması önemlidir. En yaygın olarak kullanılan kalomel elektrot ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}$) (SCE) ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot yapıları **Şekil 4.4**'te verilmiştir.



Şekil 4.4: SCE ve Ag/AgCl referans elektrotları.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm elektrokimyasal depozisyon, doplama ve ölçümlerde Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır.

4.1.2. Kimyasallar

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan kimyasallar **Tablo 4.1**'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: 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 %2,0 wt	Sigma-Aldrich
Potasyum hidroksit (KOH)	Sigma-Aldrich
Sodyum sülfat (Na_2SO_4)	Sigma-Aldrich
Metilen mavisi	Sigma-Aldrich

Tablo 4.1 devam:

Etanol	Isolab
Sodyum hidroksit (NaOH)	Isolab
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich

4.1.3. Cihazlar

Bu tez çalışması kapsamında laboratuvar çalışmalarında ve karakterizasyonda kullanılan tüm cihazlar **Tablo 4.2**'de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Laboratuvar çalışmalarında ve karakterizasyonda kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Marka/Model	Bulunduğu Yer
Potansiyostat	Gamry 1010	GTÜ
Solar simülatör	Abet Güneş Simülatörü-10500	GTÜ
Tavlama fırını	Optosense Tüp Fırın-T1700	GTÜ
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Philips XL 30 SFEG	GTÜ
Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)	FEI TALOS F200S TEM 200 kV	BUMER
X-Işını Difraktometresi (XRD)	Rigaku X-ray Diffractometer D-MAX 2200	GTÜ
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	Thermo K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer	KUYTAM
UV-Vis Spektroskopisi	Shimadzu 2001	GTÜ

4.1.3.1. Potansiyostat

Potansiyostat, bir elektrokimyasal hücredeki çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmek ve sabit tutmak için kullanılan bir cihazdır (**Şekil 4.5**). Elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonları kontrol ederek, belirli bir potansiyelde istenen

elektrokimyasal tepkimeleri gerçekleştirmek için kullanılır. Potansiyostat, üç elektrotlu bir hücrede, çalışma elektroduna belirli bir potansiyel uygular ve bu potansiyeli sabit tutar, böylece istenen elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesini sağlar. Aynı zamanda, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu arasında oluşan akım yanıtını ölçerek, gerçekleşen redoks reaksiyonlarının kinetiğini anlamamızı sağlar.



Şekil 4.5: Potansiyostat cihazı.

Bu cihaz, elektrokimyasal araştırmalarda, pil testlerinde, kapasitans ölçümlerinde ve diğerk birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Döngüsel voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri gibi metotları kullanmamıza olanak sağlayan potansiyostat bu tez çalışmasında elektrotların üretimi ve optimum doplama şartların belirlenmesinde oldukça yüksek bir öneme sahiptir.

4.1.3.2. Solar Simülatör

Solar simülatör, güneş ışığının belirli koşullarda laboratuvar ortamında yeniden oluşturulmasını sağlayan bir cihazdır (Şekil 4.6). Bu simülatörler, fotovoltaiik (PV) cihazların performansını test etmek, güneş enerjisi sistemlerini karakterize etmek ve malzemelerin güneş radyasyonuna maruz kalma durumunu incelemek için kullanılır. Solar simülatörler, kontrol edilebilir bir ışık spektrumu ve yoğunluğu sağlayarak, güneş ışığının etkilerini laboratuvar ortamında çeşitli koşullarda taklit etmeye olanak tanır.



Şekil 4.6: Solar simülatör cihazı.

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen fotoakım yoğunluğu ölçümleri ve fotoelektrokimyasal yöntemle metilen mavisi gideriminde Abet marka Xenon 100 mW/cm² (1 Güneş ışınımı) güce sahip solar simülatör kullanılmıştır.

4.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM, yüksek çözünürlüklü yüzey görüntüleme ve karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu mikroskop, numunenin yüzeyine odaklanarak elektron demeti ile tarama yapar ve numune yüzeyinden gelen geri saçılan elektronları algılar. Bu sayede, numunenin yüzey topografisi, morfolojisi ve bileşimi hakkında detaylı bilgiler elde edilir. SEM, çeşitli örnek tiplerini incelemek için kullanılabilir, bunlar arasında metalik ve seramik malzemeler, polimerler, biyolojik örnekler ve nanomalzemeler bulunur. SEM'in avantajları arasında yüksek çözünürlük, geniş derinlik alanı, büyük ölçekli görüntüleme yeteneği ve yüzey analizi için çeşitli detektörlerle uyumluluğu yer alır. Mikroskop ayrıca, EDS tekniğiyle birleştirilerek numunenin bileşimi ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamıza olanak sağlar. Bu teknikler, tez çalışması kapsamında hazırlanan nanokompozit elektrotların yüzey özellikleri ve elektroredüktif doplama sonrası elde edilen yüzeyin morfolojisi ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır.

4.1.3.4 Transmisyon Elektron Mikroskobu

TEM, materyallerin atomik ve moleküler yapılarını incelemek için kullanılan güçlü bir araçtır. TEM, ince bir numunenin (genellikle 100 nanometreden daha ince)

üzerinden geçen elektron demetinin numuneyle etkileşimini kullanarak görüntü elde eder. Elektron demeti, numunenin içerisinden geçerken etkileşime girer ve bu etkileşim sonucunda oluşan elektronların algılanmasıyla görüntü elde edilir. Elektron demeti, numunenin atomları veya molekülleriyle çarpışırken, bir kısmı elastik saçılma adı verilen süreçte enerjisini korur ve yeni bir yöne doğru saptırılır. Bu süreç, numunenin iç yapısını görüntülemek için kullanılır ve görüntülerin oluşturulmasına katkıda bulunur. Elektronlar, numune içindeki atomlarla etkileşerek saçıldığında oluşan saçılma desenleri bir elektronik detektör tarafından kaydedilir. Bu desenler, numunenin kristal yapısını ve aynı zamanda atomlar arası mesafeyi belirlemek için kullanılabilir. TEM'in en önemli avantajlarından biri, yüksek çözünürlükle atomik düzeyde detaylı görüntüler sağlamasıdır. Bu sayede, kristal yapılar, inorganik malzemeler, biyolojik örnekler ve nanomalzemeler gibi birçok farklı örnek tipi incelenebilir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen nanokompozit elektrotların yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, kristal yapıyı ve atomlar arası mesafeyi hesaplamak için kullanılmıştır. Bunun için numune üzerindeki atomların görüntüsüne bakılarak aralarındaki mesafe ölçülmüş ve elementlerin kristal yapılarıyla eşleştirilmiştir.

4.1.3.5. X-Işınlari Kırınımı

XRD, kristal yapıların incelenmesi ve atom düzenlerinin belirlenmesinde kullanılan ve numuneye zarar vermeden analiz yapma olanağı sağlayan önemli bir tekniktir. X-ışınları, kristal yapıya çarptığında atomlar ve elektron bulutları ile etkileşir ve saçılma desenleri oluşturur. Kristaldeki atomların düzenli diziliminden kaynaklanan saçılma desenleri, bir ölçüm cihazı aracılığıyla kaydedilir. Bu desenler, kristaldeki atomların konumunu, atomlar arası mesafeleri ve kristal yapıların simetrilerini belirlemek için analiz edilir. XRD, malzemelerin yapısal özelliklerini anlamak, moleküler yapıları çözmek, kristal yapıların karakterizasyonunu yapmak ve moleküler düzeyde etkileşimleri incelemek için yaygın olarak kullanılır. Bu tez çalışmasında, nanokompozit elektrotların kristal yapıları Cu K α X-ray kaynağı ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ekipmanlı XRD ile karakterize edilmiştir.

4.1.3.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

XPS, yüzey kimyası ve malzeme karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu yöntem, bir numunenin yüzeyinden foton bombardımanı

serbest bırakılan elektronların enerjisinin ölçülmesiyle çalışır. X-ışınları numunenin yüzeyine çarptığında, bu elektronlar serbest bırakılır ve onlara özgü kinetik enerjiye sahip olurlar. XPS, bu serbest bırakılan elektronların enerji dağılımını analiz ederek numunenin kimyasal bileşimini, elementel bileşenlerini ve elektronik durumlarını belirler. Bu teknik, yüzeydeki elementel bileşimi ve kimyasal bağlanma durumunu anlamak için kullanılır. Yüzey analizinde kimyasal bağlanma durumları, yükseltgenme basamağı ve yüzey kirliliği gibi önemli bilgileri sağlar. XPS, malzeme bilimi, yüzey kimyası, kataliz, polimer bilimi ve nanoteknoloji gibi birçok alanda araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, yüzeydeki bileşenlerin miktarını, bağlanma enerjisini ve elementler arası etkileşimleri incelemek için güçlü bir araç sağlar, bu da çeşitli uygulamalarda malzeme tasarımı ve geliştirilmesi için önemli bilgiler sunar. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen elektoredüktif Al katkılamanın nanokompozit üzerindeki etkilerini anlamak amacıyla XPS tekniğinden yararlanılmıştır.

4.1.3.7. UV-Vis Spektroskopisi

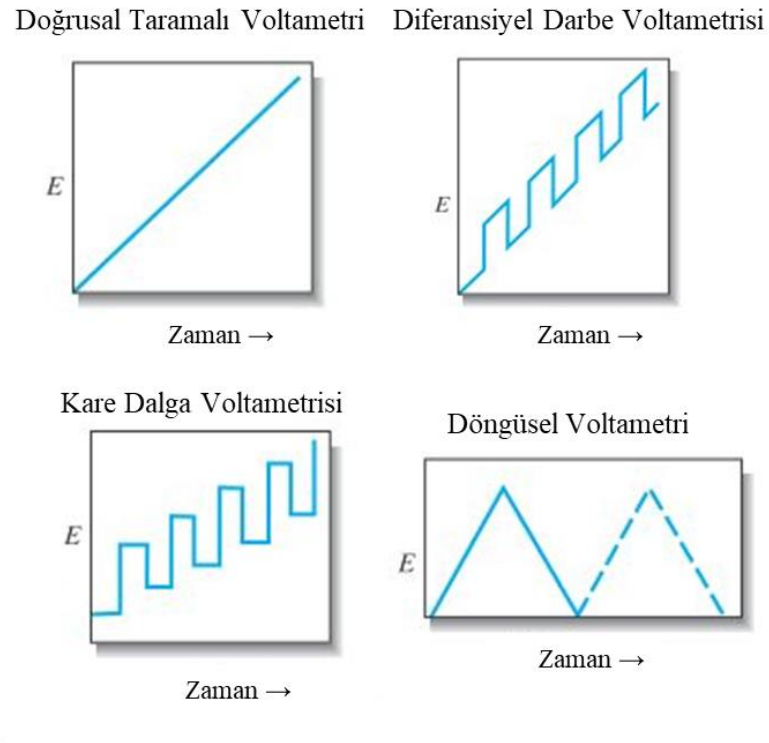
UV-Vis spektroskopisi, UV ve Vis ışık aralığında numunelerin optik özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu teknik, bir numunenin UV ve Vis bölgedeki ışığı absorbe etme veya saçma yeteneğini ölçerek çalışır. Numuneye ışık tutulduğunda, belirli dalga boylarındaki ışık numune tarafından absorbe edilir ve geçirgenlik ölçülür. UV-Vis spektroskopisi, numunenin moleküler yapısı, konsantrasyonu ve çözünürlüğü gibi birçok özelliğini belirlemek için kullanılır. Bu teknik, organik ve inorganik bileşiklerin karakterizasyonunda, konsantrasyon tayininde, reaksiyon kinetiğinin izlenmesinde ve renk analizinde, organik kimya, ilaç endüstrisi, çevre bilimi ve malzeme biliminde yaygın olarak kullanılmaktadır. UV-Vis spektroskopisi, tez çalışması doğrultusunda geliştirilen nanokompozit fotoelektrotların görünür bölge etkileşimindeki değişimi anlamak amacıyla kullanılmıştır. Aynı zamanda, metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında verimin hesaplanması için absorpsiyon şiddetinde meydana gelen azalmalar dikkate alınmıştır.

4.1.4. Yöntemler

Tez çalışması kapsamında, nanokompozit elektrotların sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan elektrokimyasal yöntemler bu bölümde açıklanmıştır.

4.1.4.1 Voltametri

Voltametri, elektrokimyasal bir analiz tekniği olup, bir elektrot yüzeyine uygulanan değişken bir potansiyelin, elektrik akımı üzerindeki etkisini inceleyerek kimyasal ve elektrokimyasal bilgiler sağlar. Bu teknik, bir elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonlarını ve elektrokimyasal tepkimelerin kinetiğini araştırmak için kullanılır. Voltametri, elektrot potansiyelinin zamana veya elektrik akımının potansiyele karşı değişimine bağlı olarak çeşitli grafiklerin oluşturulmasını sağlar. Bu grafikler, elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonlarının hızını, mekanizmasını, tersinirliğini ve denge potansiyelini belirlemede yardımcı olur. Ayrıca, çözeltideki analitik bileşenlerin konsantrasyonunu tespit etmek ve kimyasal tepkimelerin mekanizmasını anlamak için de kullanılır. Voltametri, elektrokimyasal araştırmalarda ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan güçlü bir analiz tekniğidir.



Şekil 4.7: Farklı voltametri teknikleri.

Voltametri, birçok farklı varyasyona sahiptir, ancak en yaygın olanları döngüsel voltametri, diferansiyel darbe voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve doğrusal taramalı voltametridir (LSV) (**Şekil 4.7**). Bu teknikler, elektrot potansiyeli ve akımı arasındaki ilişkiyi farklı şekillerde inceleyerek farklı bilgiler sağlar. CV, elektrot potansiyeli döngüsel olarak değiştirildiğinde değişen akımın ölçülmesiyle kaydedilir. Bu teknik, redoks reaksiyonlarının hızını, tersinirliğini ve elektrokimyasal sistemlerin kinetik özelliklerini belirlemek için kullanılır. Aynı zamanda elde edilen döngüsel voltamogram, elektrodun kapasitif davranışı hakkında bilgi sağlar. DPV’de elektrot potansiyelinin zamana göre değişimi ölçülür. Bu teknik, elektrokimyasal tepkimelerin hızını ve mekanizmasını belirlemek için kullanılır. LSV ise, elektrot potansiyelini doğrusal bir şekilde artırarak veya azaltarak çalışır ve buna karşılık gelen akımı ölçer. Potansiyel, genellikle sabit bir hızda artırılır veya azaltılır ve her potansiyeldeki akım ölçülür. Bu şekilde, elektrot potansiyeli ve akım arasındaki ilişki elektrokimyasal sistemlerin kinetik özelliklerini, reaksiyon hızlarını ve elektrot arayüzeyi özelliklerini belirlemede kullanılır. Bu voltametri teknikleri, elektrokimyasal araştırmalarda, biyolojik sistemlerde ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. LSV ve CV yöntemleri bu tez çalışmasında potansiyele bağlı akım değişimini ve elektrotların kapasitif davranışlarını incelemek amacıyla kullanılmıştır.

4.1.4.2 Kronoamperometri

Kronoamperometri, sabit bir potansiyelde çalışırken elektrot yüzeyindeki akımın zamanla nasıl değiştiğini ölçen bir elektrokimyasal tekniktir. Bu teknik, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi sağlar. Kronoamperometri ölçümlerinde, çalışma elektroduna bir sabit potansiyel uygulanır ve üretilen akım zamana karşı kaydedilir. Bu süre boyunca, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrot potansiyeli ile kontrol edilir. Bu reaksiyonlar, elektrot yüzeyine adsorbe olan türlerin elektrokimyasal dönüşümü veya elektrot ile elektrolit arasındaki difüzyon işlemleri gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanabilir. Kronoamperometri ile, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızı, yüzey kapasitesi, difüzyon katsayısı ve reaksiyon mekanizması belirlenebilir. Ayrıca, elektrot yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon veya desorpsiyon gibi yüzey fenomenlerini incelemek için de kullanılır. Bu teknik, elektrokimyasal sistemlerin karakterizasyonunda ve analizinde önemli bir araçtır ve çeşitli endüstriyel ve araştırma alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez

alışmasında ise hazırlanan fotoelektrotların güneş simülatörü ile uyarılmasıyla üretilen fotoakım yanıtlarını belirlemek ve ardından metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında kullanılacak olan fotoanoda karar vermek amacıyla kullanılmıştır.

4.1.4.3 Galvanostatik Şarj-Deşarj

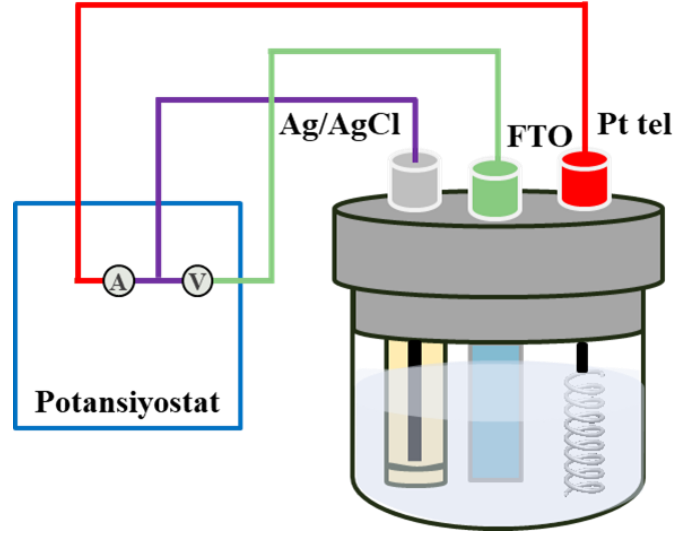
GCD, bir galvanik hücrenin, yani bir bataryanın, şarj edilmesi ve deşarj edilmesi sürecini ifade eder. Bu süreç, deşarj sırasında kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesi ve şarj sırasında bu dönüşümün tersinin gerçekleşmesi ile karakterizedir. Deşarj sırasında anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme tepkimesi gerçekleşir ve elektronlar dış devreden akarak elektrik akımı oluşturur. Şarj sırasında ise dış bir güç kaynağı kullanılarak elektronlar ters yönde akar, anotta indirgenme ve katotta yükseltgenme gerçekleşir. Bu süreç, lityum-iyon, nikel-kadmiyum ve kurşun-asit bataryaları gibi yaygın bataryalarda ve yenilenebilir enerji depolama sistemlerinde temel bir rol oynar. Galvanik şarj-deşarj sürecinin süperkapasitör çalışmalarındaki önemi, süperkapasitörlerin performansını optimize etmek ve onların etkinliğini artırmak için temel bir anlayış sağlamasından kaynaklanmaktadır. Süperkapasitörlerin performansı, kullanılan elektrot malzemelerinin özelliklerine bağlı değişkenlik gösterdiğinden malzeme geliştirilmesi oldukça önemlidir. Galvanik şarj-deşarj süreçleri, farklı malzemelerin elektrokimyasal davranışlarını anlamak ve bu malzemelerin özelliklerini geliştirmek için kritik bilgiler sağlar. Bu yöntem, yeni ve daha etkili elektrot malzemeleri geliştirilmesine olanak sağlayarak süperkapasitörlerin kapasitesinin ve verimliliğinin artırılmasına yardımcı olmaktadır.

4.2. Deneysel Çalışmalar

Tez çalışması, FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozitlerin hazırlanmasını ve Al ile doplanarak görünür bölgede daha aktif fotoelektrotların ve geliştirilmiş kapasitif özellik gösteren elektrotların üretilmesini içermektedir. Ardından, en yüksek fotoaktiviteye sahip elektrot karakterize edilerek yaygın bir organik kirletici olan metilen mavisinin güneş simülatörü altında bozundurulmasında fotoanot olarak kullanılmıştır. Yüksek kapasitif özellik gösteren elektrotların CV ve GCD eğrileri kaydedilerek spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve literatürle kıyaslanması sağlanmıştır.

4.2.1. FTO-ERGO/TiO₂ Nanokompozit Elektrotların Hazırlanması

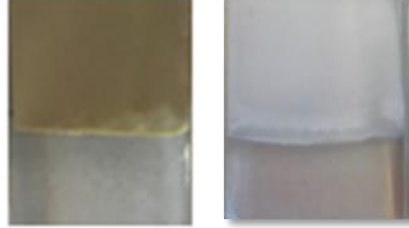
FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrotların hazırlanmasında araştırma grubumuz tarafından geliştirilen depozisyon şartları uygulanmıştır [5]. FTO elektrotlar sabunlu su, etanol ve ardından saf su kullanılarak her biri içerisinde 15'er dakika boyunca sonike edilmiş ve yüzeyin temizlenmesi sağlanmıştır. Titanyum kaynağı olarak 0,16 M TiOSO₄, 0,10 M KNO₃ ve 0,20 M H₂O₂ içeren sulu çözelti kullanılmıştır. Çözelti ek olarak, 2,0 mg/mL GO ve 0,10 M KNO₃ içeren sulu çözelti ile 1:1 oranda birleştirilmiş ve depozisyon için elektrokimyasal hücreye eklenmiştir. Elektrokimyasal depozisyonun gerçekleştirildiği hücrenin, çalışma elektrodu olarak FTO, karşıt elektrot olarak Pt tel ve Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak potansiyostat cihazına bağlanmasıyla 3-elektrotlu sistem oluşturulmuştur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Elektrokimyasal depozisyonun gerçekleştirildiği 3-elektrotlu hücrenin şematik gösterimi.

Elektrodepozisyonun gerçekleştirileceği potansiyeli belirlemek için döngüsel voltametri tekniğinden yararlanılmış ve ortak depozisyon potansiyeli -1,40 V olarak belirlenmiştir. FTO-ERGO/TiO(OH)₂ nanokompozit yapıları, mekanik karıştırma ile 60 dakika boyunca sabit -1,40 V potansiyel uygulanarak sentezlenmiştir. ERGO/TiO₂ nanokompozitlerinin sentezinde birçok farklı yöntem kullanılmasına rağmen, elektrokimyasal yöntem, basit, tek kapta, tek aşamada ve toksik kimyasallar kullanılmadan gerçekleştirilebilmesiyle öne çıkmaktadır. FTO yüzeyinde oluşturulan TiO(OH)₂ yapılarının TiO₂ kristallerine dönüşmesi ısıtma işlemi uygulanmasıyla

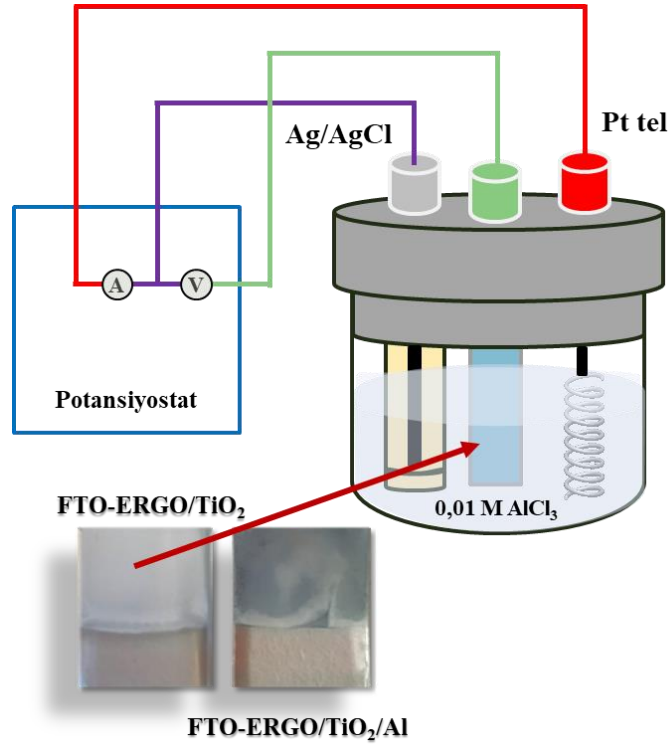
mümkündür. Bu doğrultuda, daha önce optimum süre ve sıcaklık denemesi grubumuz tarafından belirlenen şartlarda, 600°C’de 4 saat tavllanmış ve FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit fotoelektrotları elde edilmiştir. Tavlama öncesi ve sonrasına ait elektrot görüntüleri **Şekil 4.9**’da verilmiştir.



Şekil 4.9: FTO-ERGO/TiO(OH)₂ ve FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrotların görünüşleri.

4.2.2. FTO-ERGO/TiO₂ Nanokompozit Elektrotların Al ile Doplanması

Tez çalışması kapsamında, FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektrotlarının görünür bölgedeki fotoaktivitesini artırmak ve kapasitif özelliklerini geliştirmek amacıyla Al ile elektroredüktif doplama yapılmıştır. Bu katkılama, elektrotların sentezi gibi, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot içeren 3-elektrotlu sistemde elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Elektroredüktif doplama sırasında çalışma elektroduna sabit bir potansiyel uygulanmıştır. Bu doplamanın gerçekleştirileceği potansiyel aralığı belirlenirken 0,01 M AlCl₃ içeren elektrolitte alınan doğrusal taramalı voltamogramdan yararlanılmıştır. Katkılamanın gerçekleştirildiği AlCl₃ sulu çözeltisinin konsantrasyonu, doplama potansiyeli ve süresi gibi parametreler fotoakım yoğunlukları ve döngüsel voltamogramları incelenerek optimize edilmiştir. Fotoakım yoğunlukları, kromoamperometri tekniğiyle ölçülen fotoakımın fotoelektrodun yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Elektroredüktif doplanan nanokompozit fotoelektrotların rengine beyazdan siyaha bir değişim gözlemlenmiş ve bu değişim **Şekil 4.10**’da gösterilmiştir.



Şekil 4.10: FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozitlerinin Al ile elektroredüktif doplanmasının gerçekleştirildiği hücre ve elektrotların doplama öncesi ve sonrasına ait görüntüleri.

FTO-ERGO/TiO₂/Al elektrotların spesifik kapasitans değerleri Denklem 4.1’de verilen formül kullanılarak döngüsel voltamogramları üzerinden hesaplanmıştır.

$$C_s = \frac{\int I.dV}{2.v.\Delta V.m} \quad (4.1)$$

C_s , spesifik kapasitans değerini ifade eder ve birimi F/g’dir. Pay, voltamogramda elde edilen eğrinin alanı bulunarak hesaplanmaktadır. Tarama hızı (v), döngüsel voltametrinin gerçekleştirildiği hızdır ve birimi V/s’dir. ΔV , döngüsel voltamogramın kaydedildiği potansiyel aralığını ifade eder. m , ölçümü alınan elektrodun kütlesini gram cinsinden ifade etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan spesifik kapasitans hesaplamalarında kullanılan döngüsel voltamogramlar 100 mV/s tarama hızında ve 0,50 V’lik potansiyel aralığında kaydedilmiştir. FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit elektrotların kütlesi ise yaklaşık 0,90 mg olarak tartılmıştır. Optimum şartlarda Al ile elektroredüktif doplanan elektrodun GCD eğrisi kaydedilmiş ve spesifik kapasitans değeri CV’den elde edilenlerle kıyaslanmıştır. 1,0 M KOH

çözeltisi içerisinde 1 A/g’da kaydedilen GCD eğrileri üzerinden yapılan spesifik kapasitans hesabı Denklem 4.2’de verilen formülle gerçekleştirilmiştir.

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (4.2)$$

Formülde kullanılan Δt ve ΔV değerleri sırasıyla deşarj süresini (s) ve deşarj boyunca oluşan potansiyel farkı ifade etmektedir. Kaydedilen GCD eğrisi üzerinden gerçekleştirilen enerji yoğunluğu (E, Wh/g), güç yoğunluğu (P, W/g) ve enerji verimliliği hesaplamalarında sırasıyla Denklem 4.3, 4.4 ve 4.5 kullanılmıştır.

$$E = \frac{C_s \cdot (\Delta V)^2}{2} \quad (4.3)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (4.4)$$

$$\%EE = \frac{E_d}{E_c} \quad (4.5)$$

Formüllerde kullanılan ΔV deşarj sırasında değişen potansiyeli, t deşarj süresini, E_d deşarj eğrisi altında kalan alanı ve E_c şarj eğrisi altında kalan alanı ifade etmektedir.

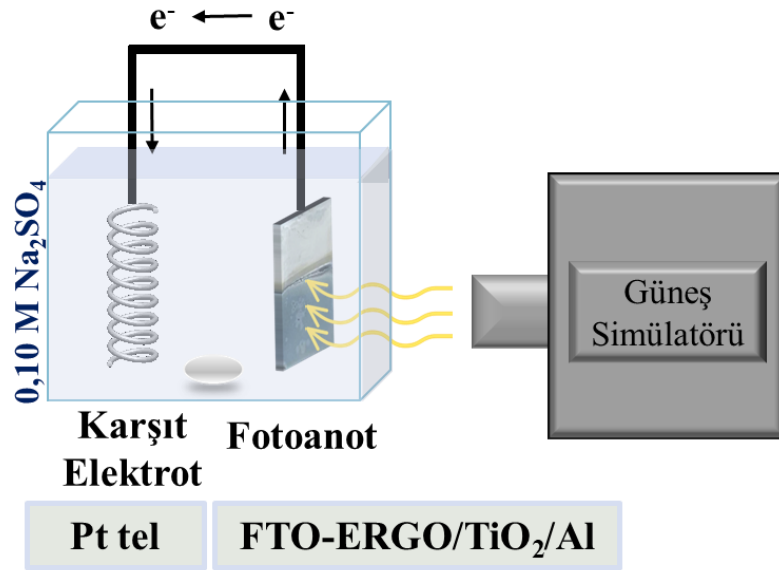
4.2.3. FTO-ERGO/TiO₂/Al Fotoelektrotlarının Metilen Mavisinin Fotoelektrokimyasal Gideriminde Kullanılması

Fotobozundurulmada kullanılan çözelti, 0,10 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisine farklı miktarlarda metilen mavisi eklenerek hazırlanmıştır. En yüksek fotoakım yoğunluğuna ulaşan FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrodu metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında kullanılarak test edilmiştir. Metilen mavisi içeren hücreye, optimize edilmiş şartlarda hazırlanan fotoanot daldırılmış ve Pt karşıt elektrot ile birbirine bağlanarak 2-elektrotlu sistem kurulmuştur (**Şekil 4.11**). Kurulan sistemde mekanik karıştırma ile fotoelektrot yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi sağlanmıştır. Değişen konsantrasyonların ve pH değerlerinin fotoelektrokatalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla metilen mavisi konsantrasyonu 1,2,5 ve 10 ppm değerlerine ayarlanarak 5 saat boyunca güneş simülatörü kullanılarak bozundurulmuştur. pH 7’de yapılan fotobozundurma

deneylerine ek olarak, pH 5, 9 ve 11’de yapılan denemelerde NaOH ve H₂SO₄ kullanılarak belirtilen pH seviyeleri ayarlanmıştır. Fotoelektrokimyasal bozundurma sonrasında metilen mavisi konsantrasyonundaki değişimi belirlemek amacıyla başlangıçta, 1, 3 ve 5. saatlerde hücreden numune çekilmiş ve metilen mavisinin 668 nm’de verdiği karakteristik absorbans değerindeki azalma UV-Vis spektrometresi ile ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerlerinden metilen mavisi konsantrasyonundaki yüzde azalma hesaplanırken Denklem 4.6’daki formül kullanılmıştır. Yüzde giderim verimleri karşılaştırılarak fotoelektrodun en yüksek performansla çalıştığı kirletici konsantrasyonu ve pH değeri belirlenmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4.6)$$

A₀, metilen mavisinin başlangıç durumundaki absorbans değerini, A_t ise t süre boyunca güneş simülatörüyle aydınlatılmasının ardından ölçülen absorbans değerini ifade etmektedir.

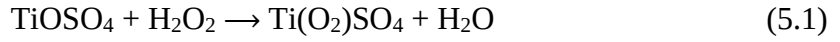


Şekil 4.11: Metilen mavisinin fotoelektrokimyasal giderimi için kurulan FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoanodu ve Pt katot içeren kuartz camlı hücre sisteminin solar simülatörle aydınlatılması.

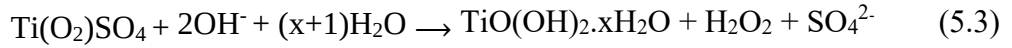
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. FTO-ERGO/TiO₂ Nanokompozit Elektrotların Sentezi

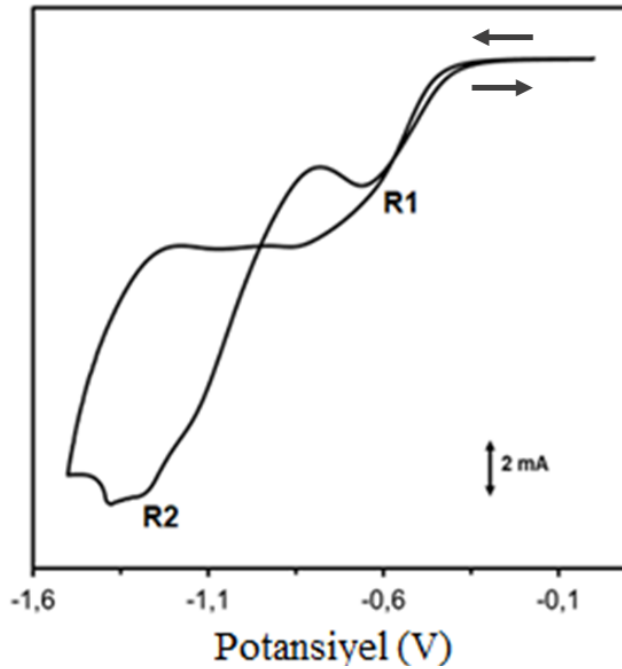
Titanyum kaynağı olarak kullanılan TiOSO₄ tuzunu, Eklenen H₂O₂ ile TiOSO₄ tuzunun yükseltgenmesi sağlanıp Ti(O₂)SO₄ ara ürünü oluşturulmuştur (Denklem 5.1).



Aynı sulu çözelti içerisinde bulunan NO₃⁻ iyonları ise indirgenerek OH⁻ iyonlarını oluşturmuştur (Denklem 5.2). Oluşan OH⁻ iyonları Ti(O₂)SO₄ ara ürünü ile reaksiyona girerek TiO(OH₂) yapısını oluşturmuştur (Denklem 5.3).

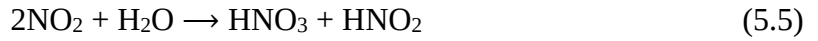
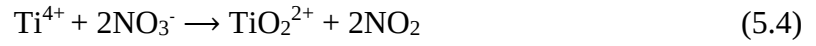


Ti kaynağı olarak kullanılan sulu çözelti, 2 mg/mL GO ve 0,10 M KNO₃ içeren sulu çözelti ile 1:1 oranda karıştırılarak elektrodpozisyonu gerçekleştirmek amacıyla elektrokimyasal hücreye eklenmiştir.

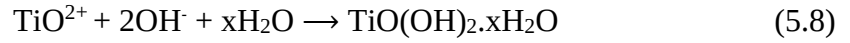
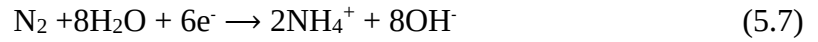
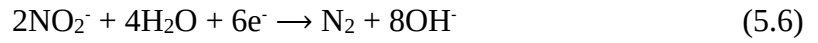


Şekil 5.1: GO + TiOSO₄ + KNO₃ içeren bir çözeltide 100 mV/s tarama hızında FTO elektrot için elde edilen döngüsel voltamogram.

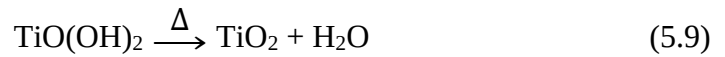
GO, TiOSO₄ ve KNO₃ sulu çözeltisini içeren elektrokimyasal hücrede kaydedilen ve **Şekil 5.1**'de sunulan döngüsel voltamogramda üç indirgenme pikine rastlanmıştır. Yaklaşık olarak -0,65 V'de yer alan R1 pikinin, çözeltideki FTO substratın yüzeyinde NO₃⁻ iyonlarının NO₂⁻ iyonlarına indirgenmesiyle ilişkilendiği görülmüştür [44]. Gerçekleşen indirgenmeye ait reaksiyonlar Denklem 5.4 ve 5.5'te verildiği gibidir.



FTO elektrodu yüzeyinde, GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi -1,30 V'de (R2 piki) gözlenmiştir, bu da GO yapısının ERGO'ya indirgenebileceğini işaret etmektedir. Eş zamanlı gerçekleşen reaksiyonlar Denklem 5.6, 5.7 ve 5.8'de gösterilmiştir.



Döngüsel voltamogramdan elde edilen bilgilere dayanarak, TiO(OH)₂/ERGO'nun sabit -1,40 V potansiyelde 60 dakika boyunca elektrokimyasal ko-depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemin uygulanmasıyla TiO(OH)₂ yapısından su molekülleri ayrılarak TiO₂ kristallerinin oluşması sağlanmıştır. Gerçekleşen reaksiyon Denklem 5.9'da verilmiştir.



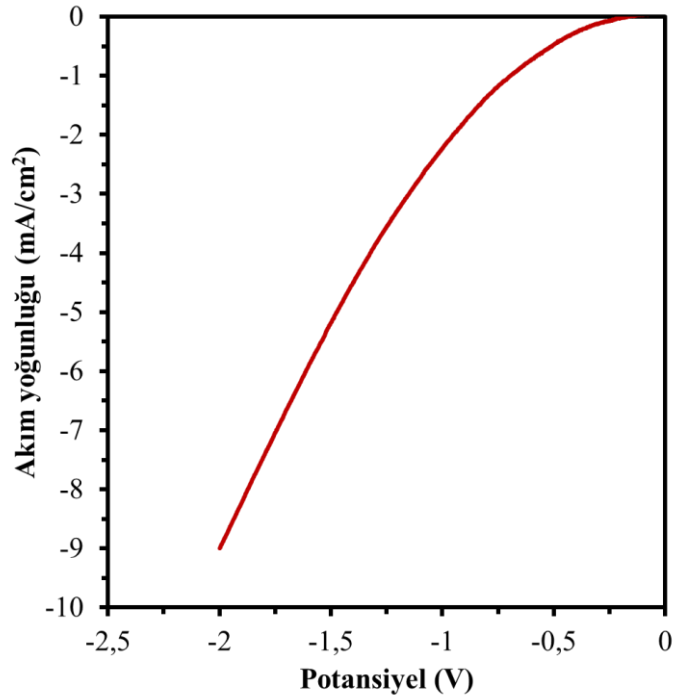
Elektrodepozisyonu gerçekleştirilen FTO-ERGO/TiO(OH)₂ nanokompozitleri 600°C'de 4 saat boyunca tavlanmış ve FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrotları elde edilmiştir. Ayrıca, uygulanan ısıl işlemde GO yapısından oksijen gruplarının ayrılmasıyla yeniden indirgendiği bilinmektedir [45].

5.2. FTO-ERGO/TiO₂ Nanokompozit Elektrotların Al ile Elektroredüktif Doplanması

FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrotların Al ile elektroredüktif doplanmasının ardından kapasitif özellikleri ve fotoaktiviteleri bakımından incelenmiş ve optimum doplama şartları belirlenmiştir. Optimizasyonlar sırasında elde edilen sonuçlara göre, kapasitif özellik ve fotoaktivite bakımından en iyi yanıtları veren elektrotlarda çözelti konsantrasyonu ve doplama potansiyelinin ortak olduğu ancak doplama süresinin her iki özellik için farklı çalışılması gerektiği görülmüştür. Bu doğrultuda, fotoaktivite ve kapasitif özellikleri bakımından geliştirilen elektrotlar kısa ve uzun doplama sürelerine bağlı olarak incelenmiş ve farklı optimum doplama süreleri belirlenmiştir.

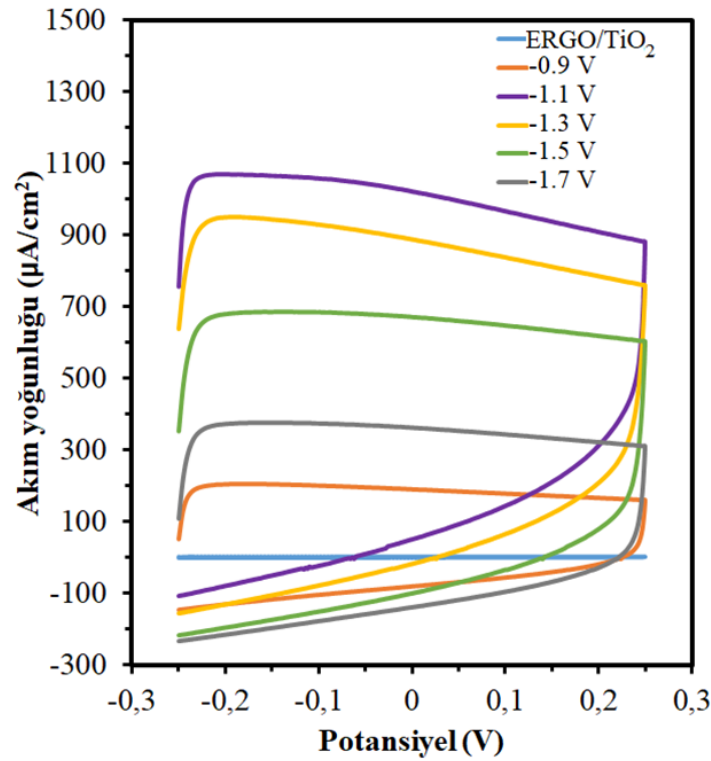
5.2.1. FTO-ERGO/TiO₂/Al Nanokompozit Elektrotların Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Kapasitif özellikleri bakımından geliştirilmesi amaçlanan FTO-ERGO/TiO₂ elektrodun 0,01 M AlCl₃ sulu çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında doğrusal taramalı voltamogramı kaydedilmiş ve **Şekil 5.2**'de verilmiştir. Üretilen akım yoğunluğundaki lineer artış baz alınarak yüksek potansiyellere doğru yapılan denemelerde en uygun elektroredüktif doplama potansiyeli belirlenmiştir.



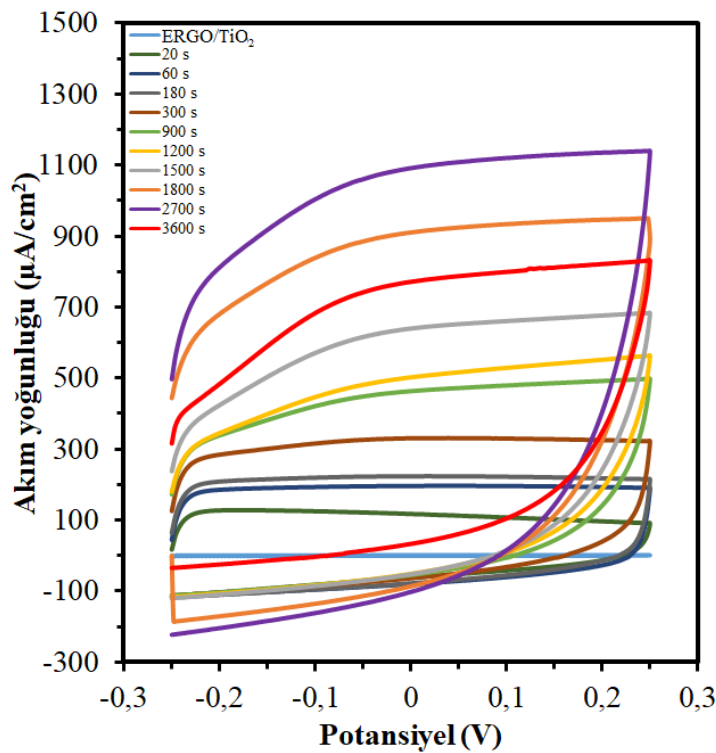
Şekil 5.2: 0,01 M AlCl₃ çözeltisi içerisinde FTO-ERGO/TiO₂ ile kaydedilen doğrusal taramalı voltamogram.

Optimum doplama potansiyelini belirlemek amacıyla -0,90, -1,10, -1,30, -1,50 ve -1,70 V uygulanmıştır. FTO-ERGO/TiO₂ elektrotlara 0,01 M AlCl₃ sulu çözeltisi içerisinde 2700 saniye boyunca seçilen potansiyeller sabit olarak uygulanmış ve yüzeyin Al ile doplanması sağlanmıştır. Farklı doplama potansiyellerinde hazırlanan elektrotların kapasitif özelliklerinin kıyaslanabilmesi amacıyla 0,50 M KOH çözeltisi içerisinde döngüsel voltamogramları 100 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir (**Şekil 5.3**). Kaydedilen döngüsel voltamogramlarda kullanılacak elektrolit, sulu çözeltisinde anyon ve katyonlarının diğer elektrolitlere göre daha küçük atom yarıçaplarına sahip olması sebebiyle KOH olarak belirlenmiştir. Atom yarıçapının küçük olması, iyonların elektrot yüzeyine daha kolay difüze olmasını sağladığından kapasitif özelliği geliştirdiği bilinmektedir [46]. Taramanın yapılacağı potansiyel aralığında faradayik pik bulunmaması ve yalnızca kapasitif akımın gözlenmesi gerektiğinden döngüsel voltametri -0,25 V ile 0,25 V aralığında kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, üretilen kapasitif akım yoğunluğunun en yüksek değerine -1,10 V'ye ulaştığı görülmüştür. Bu potansiyelden daha düşük negatif ve daha yüksek negatif potansiyeller uygulandığında ise üretilen kapasitif akım yoğunluğu giderek azaldığından optimum doplama potansiyeli -1,10 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3: Değişen doplama potansiyellerine göre hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al ve FTO-ERGO/TiO₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisindeki döngüsel voltamogramları.

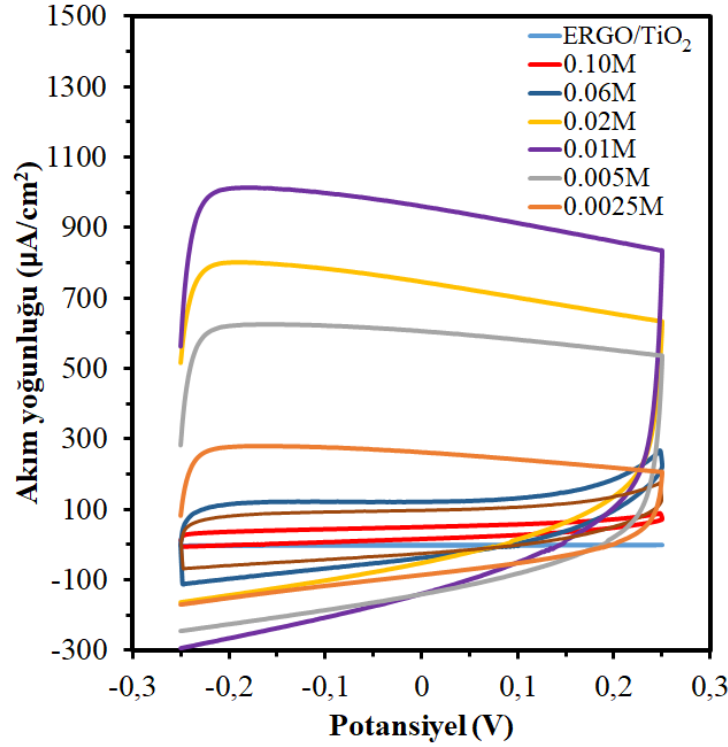
Optimum doplama potansiyelinin belirlenmesinin ardından doplama süresinin kapasitif özelliğe etkisini incelemek amacıyla, 0,01 M AlCl_3 çözeltisi içerisinde -1,10 V uygulanarak, 20 saniyeden başlayıp 3600 saniyeye kadar belirli aralıklarla denemeler yapılmıştır. Hazırlanan Al doplu elektrotların 0,50 M KOH çözeltisi içerisinde döngüsel voltamogramları 100 mV/s tarama hızında kaydedilmiş (**Şekil 5.4**) ve en yüksek kapasitif özellik gösteren elektrodun 2700 saniye doplama süresinde hazırlanan elektrot olduğu görülmüştür. Daha uzun süre doplama yapıldığında kapasitif özelliğin azalması sebebiyle optimum doplama süresi 2700 saniye olarak seçilmiştir.



Şekil 5.4: Değişen doplama sürelerine göre hazırlanan FTO-ERGO/ TiO_2 /Al ve FTO-ERGO/ TiO_2 elektrotlarının 0,50 M KOH içerisindeki döngüsel voltamogramları.

Kapasitif özelliğin geliştirilmesinde belirlenen optimum potansiyel ve doplama süresinin ardından doplama çözeltisi konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda, doplama çözeltisi konsantrasyonu 0,10 M AlCl_3 stok çözeltisinden belirli oranlarda seyreltme yapılarak azaltılmıştır. Elektrotların kıyaslanabilmesi için 0,50 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV/s hızda kaydedilen döngüsel voltamogramdan yararlanılmıştır (**Şekil 5.5**). En yüksek kapasitif özelliği gösteren elektrodun 0,01 M AlCl_3 çözeltisi içerisinde doplanan elektrot olduğu görülmüştür. En yüksek kapasitif

aktiviteye ulaşmak için optimize edilen doplama şartları, elektroda 0,01 M AlCl_3 çözeltisinde, -1,10 V sabit potansiyelin 2700 saniye boyunca uygulanması olarak belirlenmiştir.



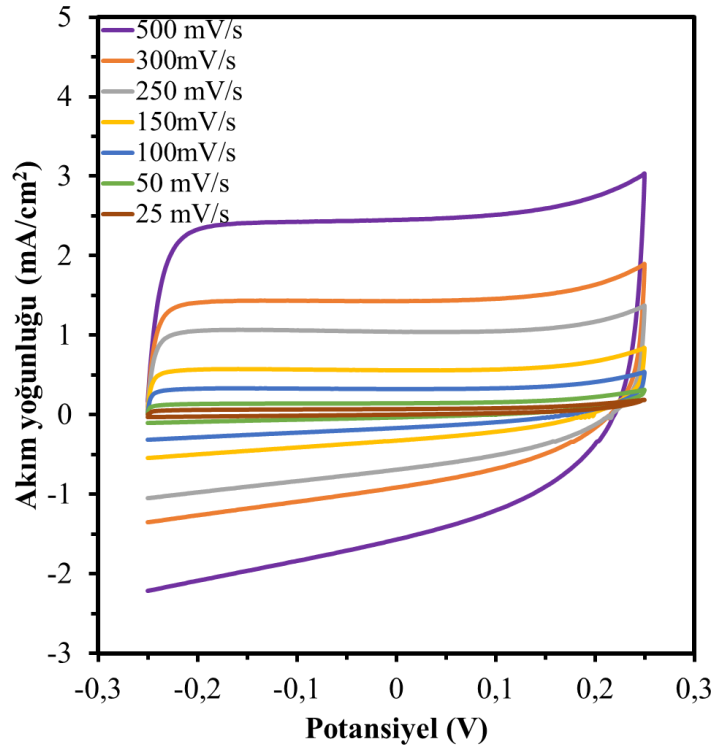
Şekil 5.5: Farklı doplama çözeltisi konsantrasyonlarında hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al ve FTO-ERGO/TiO₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisindeki döngüsel voltamogramları.

Optimum şartlar uygulanarak hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) nanokompozit elektrodunun 100 mV/s tarama hızında ve -0,25 V 0,25 V aralığında kaydedilen döngüsel voltamogramlarından yararlanarak Bölüm 4.2.2 Denklem 4.1’de belirtilen formülle spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Sentezlenen elektrotların kütlesi 0,90 mg olarak ölçülmüş ve hesaplamada F/g cinsinden spesifik kapasitans değerini elde etmek için kullanılmıştır. En yüksek spesifik kapasitans değerine FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) elektrot ile ulaşılmış ve 5,656 F/g olarak hesaplanmıştır. Artan ve azalan doplama sürelerinde hazırlanan elektrotlar ve doplanmayan elektrot için de spesifik kapasitans hesaplamaları yapılmış ve tüm değerler **Tablo 5.1**’de verilmiştir. Buna göre, 2700 saniye Al ile elektro-redüktif doplanan elektrot doplanmayana göre yaklaşık 950 kat yüksek bir spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır.

Tablo 5.1: FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) elektrodu için farklı doplama sürelerinde ulaşılan spesifik kapasitans değerleri.

Elektrot	FTO-ERGO/TiO ₂	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (20)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (60)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (180)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (300)
Spesifik Kapasitans (F/g)	0,006	0,952	1,453	1,570	1,997
FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (900)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (1200)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (1500)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (1800)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (2700)	FTO-ERGO/TiO ₂ /Al (3600)
2,497	2,629	3,223	4,754	5,656	3,375

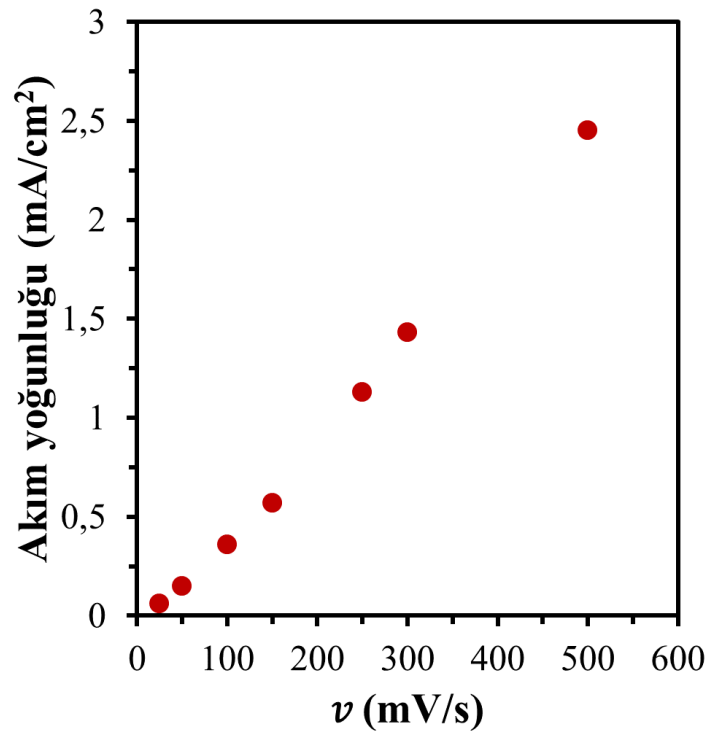
Optimum doplama şartları belirlenen FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) elektrodunun 0,50 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarına karşı döngüsel voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 5.6). Tarama hızı arttıkça üretilen kapasitif akım yoğunluğunun arttığı ve en yüksek değerine 500 mV/s tarama hızında ulaştığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.6: FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) nanokompozit elektrodunun farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramları.

Döngüsel voltametri analizlerinde, tarama hızı arttıkça kapasitif akımda belirgin bir artış gözlemlenir. Bu fenomen, elektroda uygulanan potansiyelin değişim hızının, çift tabaka kapasitesinde biriken yük miktarını doğrudan etkilemesinden kaynaklanır.

Tarama hızı arttıkça, elektrot yüzeyinde daha hızlı bir potansiyel değişimi gerçekleşir ve bu da çift tabaka kapasitesinde daha hızlı bir yük birikimine yol açar. Bu süreç, elektrot yüzeyindeki elektriksel çift tabakanın daha hızlı şarj ve deşarj olmasını sağlar, böylece kapasitif akım da artar. Kapasitif akım ve tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki vardır (Şekil 5.7). Bu doğrusal ilişki, yüksek tarama hızlarında kapasitif akımın artmasına yönelik gözlemleri destekler ve bu artış, kapasitör benzeri davranış gösteren elektrot materyallerinin hızlı yük transfer kapasiteleri ile ilişkilidir. Dolayısıyla, döngüsel voltamogramlarda tarama hızının artırılması, kapasitif akımın belirgin bir şekilde artmasına neden olur, bu da elektrot malzemesinin yüksek kapasitans ve hızlı kinetik özelliklerini yansıtmaktadır. Tüm elektrokimyasal hücreler için elde edilen CV eğrileri, tarama hızları düşük olduğunda yaklaşık olarak dikdörtgen şeklindedir. Bu da elektrot-elektrolit arayüzündeki kapasitif depolama mekanizması nedeniyle ideale yakın kapasitif bir yapıya işaret etmektedir. Tüm hücreler için taranan potansiyel bölgesinde redoks piklerinin gözlemlenmemesi de EDLC hücrelerinde Faradayik olmayan reaksiyonların göstergesi olarak yorumlanmıştır.



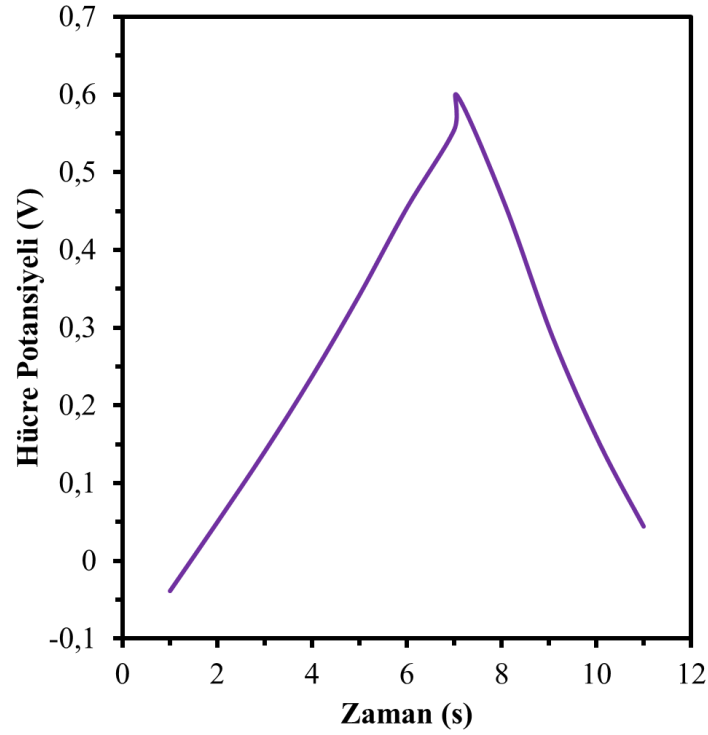
Şekil 5.7: Kapasitif akım yoğunluğunun tarama hızına bağlı doğrusal değişimi.

Akım yoğunluğunun tarama hızına bağlı değişimini sunan grafikte görülen doğrusal artış, yük depolama mekanizmasının yüzey sınırlı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu özellik EDLC elektrotları için karakteristiktir. Değişen tarama hızlarında kaydedilen döngüsel taramalı voltamogramlar üzerinden spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve **Tablo 5.2**'de sunulmuştur.

Tablo 5.2: Tarama hızıyla değişen spesifik kapasitans değerleri.

Tarama Hızı mV/s	Spesifik Kapasitans (F/g)
25	1,511
50	1,911
100	2,651
150	3,177
250	3,720
300	4,170
500	4,236

Buna göre, artan tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramlarda, elektrodun kapasitif özelliklerinde artma gözlenmiştir. Bir EDLC için kaydedilen GCD eğrileri kapasitörün özelliklerini ve performansını değerlendirmek adına önemli bilgiler sunmaktadır. Bu amaçla, 1 A/g akım yoğunluğunda kaydedilen GCD **Şekil 5.8**'de sunulmuştur.



Şekil 5.8: Optimum şartlarda hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al elektrodun kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

Üç elektrotlu hücrede kaydedilen GCD eğrisinde, yaklaşık 7 saniyede şarj olup 11'inci saniyeye kadardeşarj olmaktadır. GCD eğrisinde elde edilen üçgen, EDLC'lerin karakteristik bir göstergesidir ve kapasitörün ideal davranış sergilediğini gösterir. İdeal bir EDLC elektrodu, şarj vedeşarj sırasında doğrusal bir potansiyel-zaman eğrisi sunar, bu da sabit bir akım altında voltajın doğrusal olarak arttığı ve azaldığı anlamına gelmektedir. Üçgenin alanı, kapasitörün şarj vedeşarj sırasında depoladığı ve geri verdiği enerji miktarını temsil etmektedir. Kapasitörün spesifik kapasitans değeri GCD eğrisi üzerinden Denklem 4.2'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Kapasitörün ulaştığı spesifik yük depolama kapasitesi 7,07 F/g bulunduğundan CV üzerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ile örtüşmektedir. GCD eğrisi üzerinden Denklem 4.3 ve 4.4'te sunulan formüller kullanılarak enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla 1,09 Wh/g ve 0,28 W/g olarak hesaplanmıştır. Şarj vedeşarj eğrilerinin alanlarının oranı ile hesaplanan enerji verimliliği ise %67,24 olarak bulunmuştur (Denklem 4.5). Kapasitif özellikleri bakımından incelenen FTO-ERGO/TiO₂/Al elektrodu literatürde ulaşılan değerlerle kıyaslanmış ve **Tablo 5.3**'te sunulmuştur.

Tablo 5.3: Kapasitif özelliklerin literatürle kıyaslanması.

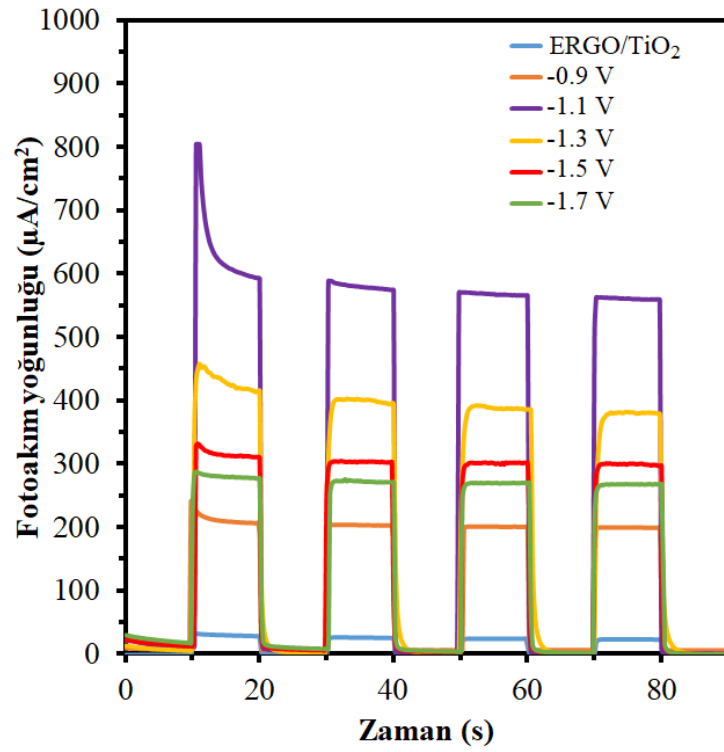
Elektrot	Elektrolit	Uygulama Şartları	Spesifik Kapasitans (F/g)	Kaynak
Co-TiO ₂ NT/rGO	0,5 M Na ₂ SO ₄	5 mVs ⁻¹	38.4	[47]
Ta-doped TiO ₂	1 M H ₂ SO ₄	0.14 Ag ⁻¹	133	[48]
Graphene-TiO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	5 mVs	165	[49]
N doped TiO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	1 mVs ⁻¹	205.1	[50]
TiO ₂ -rGO	6 M KOH	1 Ag ⁻¹	202.5	[51]
rGO-TiO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	0.125 Ag ⁻¹	225	[52]
ERGO/TiO₂/Al	0,5 M KOH	1 Ag⁻¹	7,07	Bu çalışma

Al katkısı ile hazırlanan elektrot literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslandığında, diğer malzemelerin sentez aşamasında toksik kimyasallar, yüksek sıcaklık veya çeşitli çözücüler gerektirmeleri ile ayrılmaktadır. Bu çalışmada, hem ERGO/TiO₂ nanokompozitlerinin sentezi hem de Al katkısı oldukça çevreci olan elektrokimyasal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta elde edilen spesifik kapasitans değeri katkılanmamış elektroda göre 950 kat artırılmış olmasıyla öne çıkmaktadır.

5.2.2. FTO-ERGO/TiO₂/Al Nanokompozit Elektrotların Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Elektrokimyasal yöntem, uygulama potansiyeli ve süresinin değiştirilmesiyle yüzeyde biriktirilen partikül boyutu ve yoğunluğunun kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır [53]. Farklı doplama çözeltisi konsantrasyonlarında, farklı sürelerde ve potansiyellerde Al ile doplanan FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektrotların ürettikleri fotoakım yanıtları kronoamperometri tekniğiyle incelenerek optimum doplama şartları

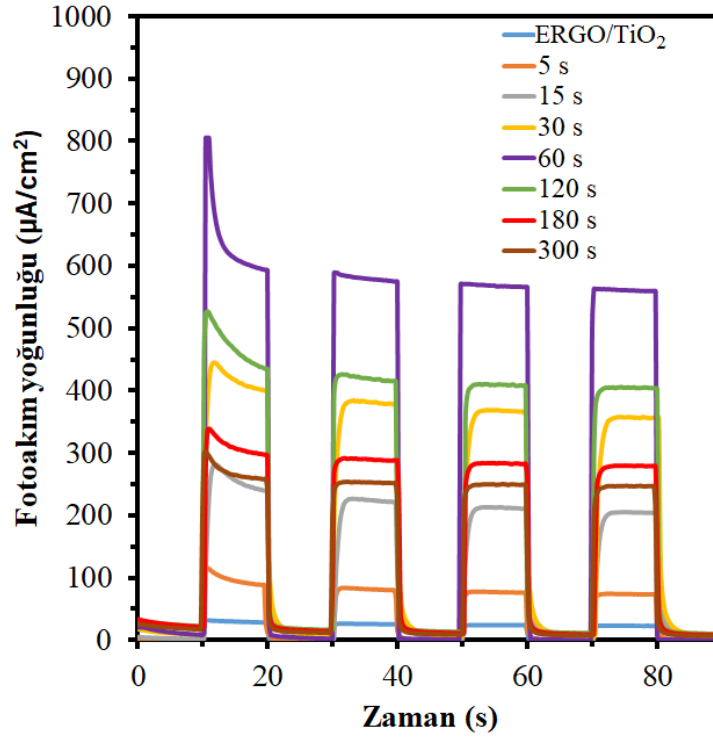
belirlenmiştir. İlk olarak doplama potansiyeli -0,90 V ile -1,70 V aralığında çalışılmış ve bu denemelerde çözelti konsantrasyonu (0,01 M) ve doplama süresi (60 saniye) sabit tutulmuştur. Doplanan elektrotlar güneş simülatörü ile 10 saniye aydınlatılıp 10 saniye karanlıkta tutularak 90 saniye boyunca ürettikleri fotoakım yanıtları kaydedilmiştir (Şekil 5.9). Elde edilen sonuçlara göre, -1,10 V sabit potansiyeli uygulanarak doplanan fotoelektrot doplanmamış elektroda göre yaklaşık 24 kat artış göstererek $559 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ fotoakım yoğunluğuna ulaşmıştır. Uygulanan doplama potansiyeli -1,10 V değerinden uzaklaştıkça fotoelektrotların ulaştığı fotoakım yoğunlukları azaldığından optimum potansiyel olarak belirlenmiştir. Büyük negatif katkılama potansiyellerinde ulaşılan yüksek elektrokimyasal biriktirme hızı çekirdeklenmeyi artırdığından elektroredüktif katkılama hızının düşmesine sebep olduğu bilinmektedir [53].



Şekil 5.9: Farklı doplama potansiyelleri uygulanarak hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al ve FTO-ERGO/TiO₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisinde ürettikleri fotoakım yanıtları.

Optimum doplama potansiyelinin ardından doplama süresini belirlemek amacıyla 0,01 M AlCl₃ sulu çözeltisi içerisinde farklı sürelerde -1,10 V sabit potansiyel uygulanarak doplama gerçekleştirilmiştir. Değiştirilen sürelerde doplanan fotoelektrotların ürettiği

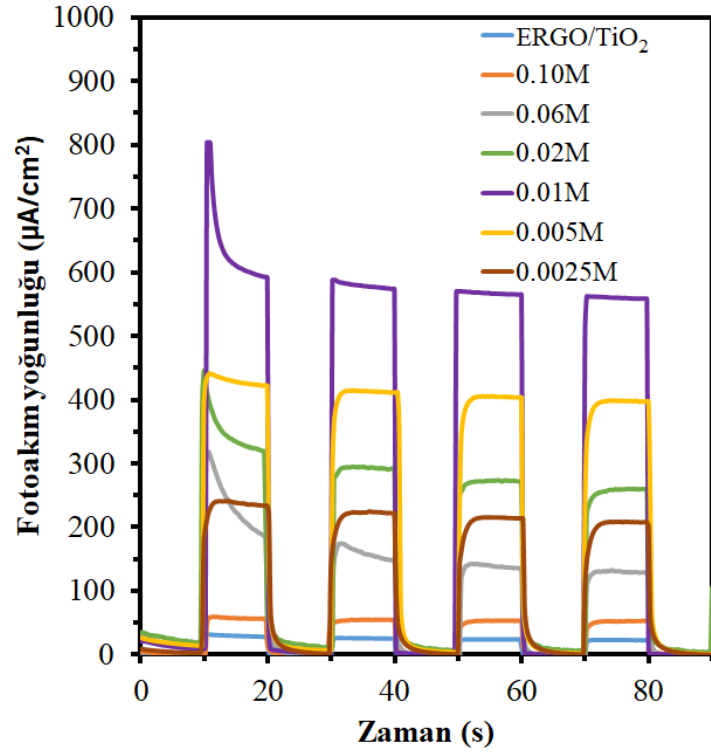
fotoakım yoğunlukları **Şekil 5.10**'da gösterilmiştir. Kısa doplama süreleriyle başlayan deneyler, üretilen fotoakım yoğunluğunun giderek azalmasıyla 300 saniyede sonlandırılmıştır. En yüksek fotoakım yoğunluğunu 60 saniye elektroredüktif doplama ile hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu göstermiştir. Daha uzun veya daha kısa sürelerde doplanan fotoelektrotların verdiği fotoakım yanıtlarının giderek azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.10: Farklı doplama sürelerinde hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al ve FTO-ERGO/TiO₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisinde ürettikleri fotoakım yanıtları.

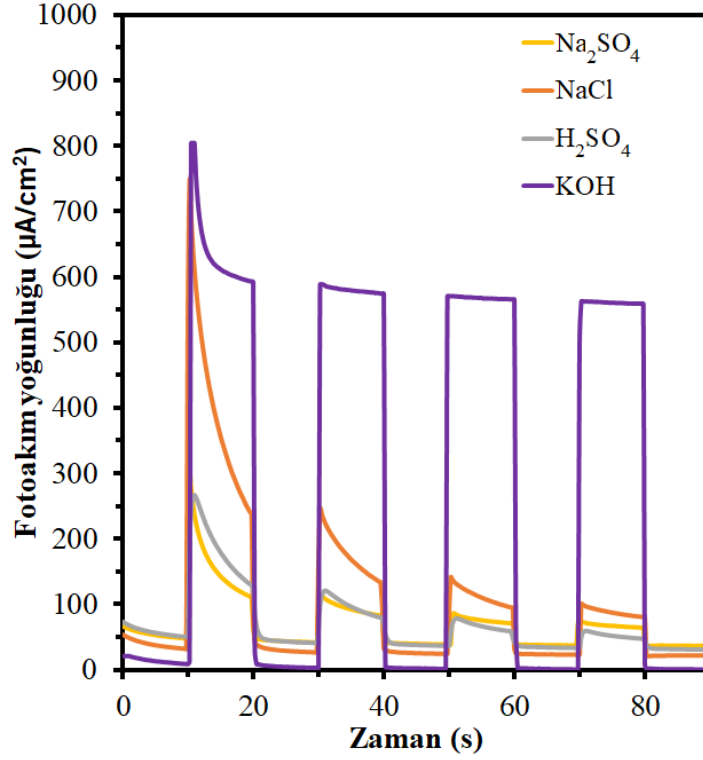
60 saniye süresince -1,10 V sabit potansiyel uygulanan fotoelektrotlara doplama çözeltisi konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 0,10 M AlCl₃ sulu çözeltisinden başlayarak azalan farklı konsantrasyonlarda doplama denenmiştir. Hazırlanan fotoelektrotların verdiği fotoakım yanıtları **Şekil 5.11**'de gösterilmiştir. Buna göre, çözelti konsantrasyonu 0,10 M'dan başlayıp 0,01 M'a azaldıkça üretilen fotoakım yanıtlarında bir artış gözlenirken daha seyreltik konsantrasyonlarda azalma meydana gelmiştir. Sonuç olarak, fotoaktiviteleri bakımından kıyaslanan fotoelektrotlardan 0,01 M AlCl₃ çözeltisi içerisinde 60 saniye boyunca -1,10 V sabit

potansiyeli uygulanarak hazırlananın en yüksek fotoaktiviteyi göstereceği düşünülmüştür.



Şekil 5.11: Farklı doplama çözeltisi konsantrasyonlarında hazırlanan FTO-ERGO/TiO₂/Al ve FTO-ERGO/TiO₂ elektrotlarının 0,50 M KOH içerisinde ürettikleri fotoakım yanıtları.

FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodunun en yüksek fotoakım yanıtını vereceği elektroliti bulmak amacıyla nötr, asidik ve bazik pH değerlerine sahip sulu elektrolitler denenmiştir. Bu elektrolitler içerisinde üretilen fotoakım yoğunluklarını gösteren grafik Şekil 5.12'de verilmiştir.

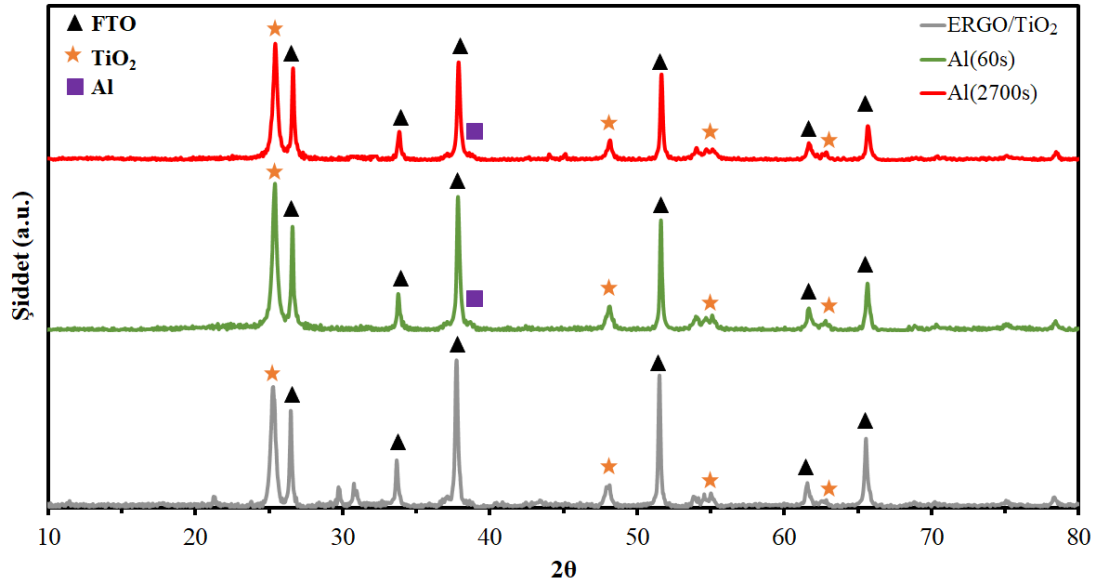


Şekil 5.12: FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodunun çeşitli elektrolitlerde ürettiği fotoakım yoğunlukları.

Buna göre, 0,50 M KOH elektrolit içerisinde üretilen fotoakım yanıtı diğer elektrolitlere kıyasla hem daha yüksek hem de daha kararlı bir şekilde ilerlemektedir. Bu nedenle, optimizasyonda kullanılan fotoakım ölçümleri 0,50 M KOH sulu çözeltisi içerisinde kaydedilmiştir.

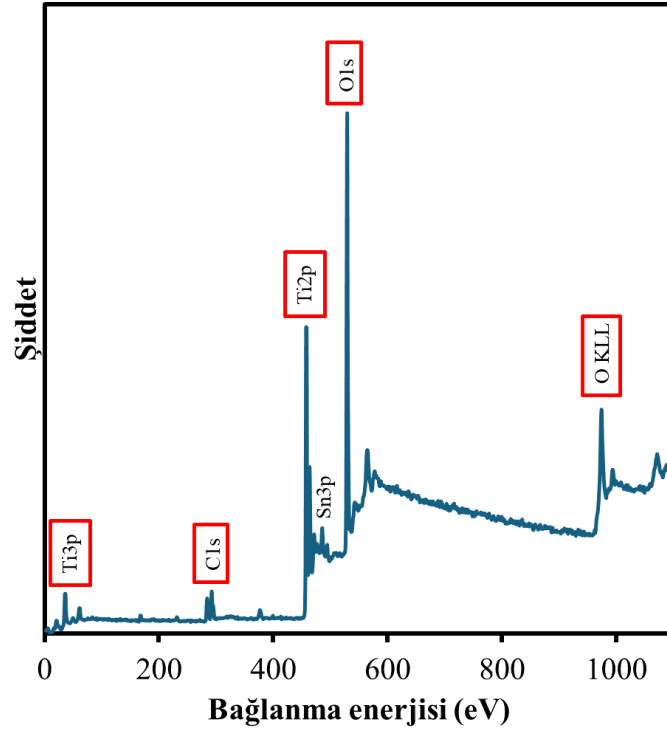
5.3. FTO-ERGO/TiO₂ ve FTO-ERGO/TiO₂/Al Nanokompozit Elektrotların Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

Optimum şartları belirlenerek hazırlanan nanokompozit fotoelektrotların kristal yapıları ve katkılamanın etkilerini incelemek amacıyla XRD spektrumlarından yararlanılmıştır. Katkısız ve farklı sürelerde Al ile katkılanan nanokompozit elektrotların oluşturduğu XRD desenleri **Şekil 5.13**'te verilmiştir.



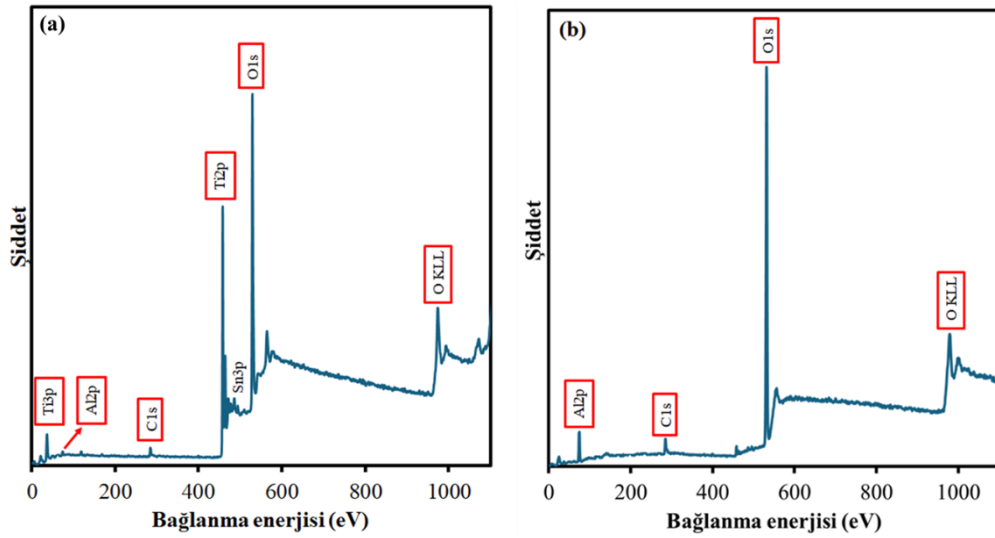
Şekil 5.13: FTO-ERGO/TiO₂, FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) ve FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) nanokompozit elektrotların XRD desenleri.

Al ile elektroredüktif doplamayan, FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrodun XRD deseni, 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 (110), (101), (200), (211), (310) ve (301) kristal yapılarına karşılık gelmektedir (JCPDS Kart No. 41-1445). Bununla birlikte, Al (111) düzlemine ait olan 38°'deki pik (JCPDS Kart No. 04-0787), aynı derecede bulunan FTO pikiyle çakıştığından ayırt edilememiştir. Aynı zamanda 12° civarında GO yapısına ait kırınım pikinin gözlenmemesi elektrokimyasal indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. ERGO'nun 25°'de bulunan piki de gözlenmemiştir. Bu durum ERGO yapısının TiO₂ ile birleştirilmesinin ardından düzenli yapısının kaybolması ile ilişkilendirilmiştir [54].



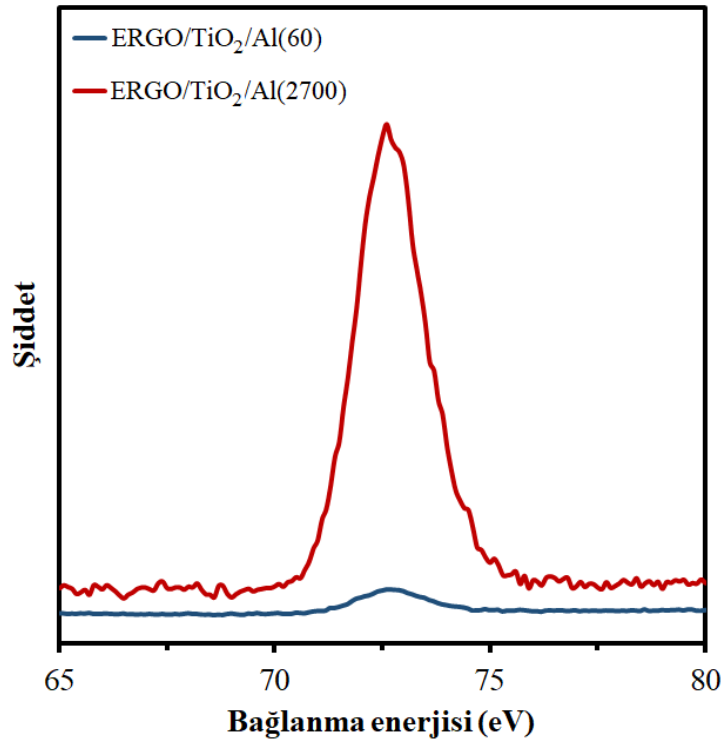
Şekil 5.14: FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozitinin XPS spektrumu.

FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrodunun kaydedilen genel taramalı XPS spektrumunda Ti, O, C ve Sn elementlerinin varlığı gözlenmektedir (Şekil 5.14).



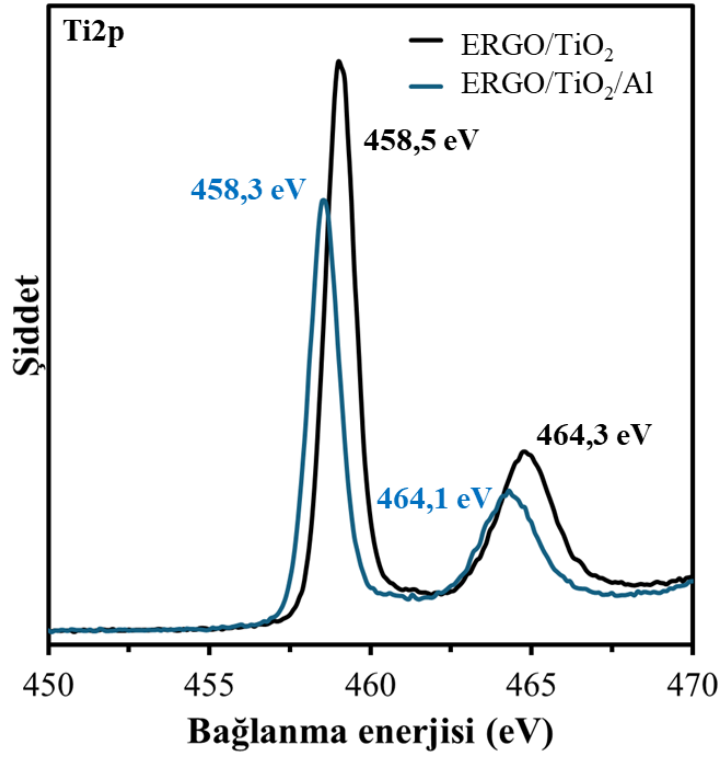
Şekil 5.15: FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) (a) ve FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) (b) nanokompozitlerinin genel taramalı XPS spektrumları.

FTO-ERGO/TiO₂ elektrodunun 60 ve 2700 saniye Al ile doplanmasıyla hazırlanan elektrotların genel taramalı XPS spektrumları **Şekil 5.15**'te verilmiştir. Spektrumlar kıyaslandığında, Al2p pikinin doplama süresi arttıkça şiddetlendiği, Sn3p ve Ti2p'ye ait piklerin şiddetinde ise azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu azalmalar, doplama süresinin artmasıyla birlikte yüzeyde biriken Al miktarının artması ve bu nedenle FTO ve TiO₂ yüzeylerinin kapanması ile ilişkilendirilmiştir. Al2p'ye ait pikler yakından incelendiğinde, 60 saniye ve 2700 saniye boyunca Al ile elektoredüktif doplanan nanokompozitlerin XPS spektrumunda gösterdikleri pik şiddetleri **Şekil 5.16**'da karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.16: FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) ve FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) nanokompozit yapılarına ait Al2p XPS spektrumları.

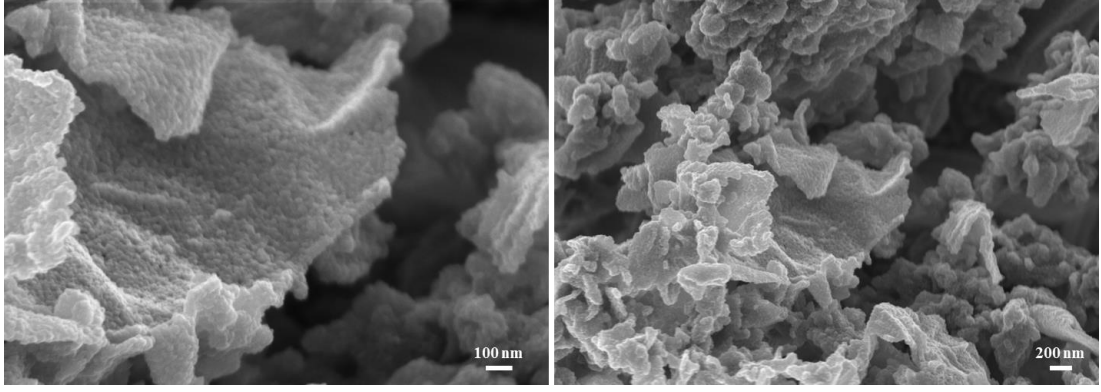
Bağlanma enerjisi 72,6 eV değerine karşılık gelen pik elektoredüktif doplama sonucunda metalik Al oluşumundan kaynaklanmaktadır [55]. Buna göre, 60 ve 2700 saniye boyunca aynı şartlarda, Al ile doplanarak hazırlanan nanokompozit elektrotların Al2p pik şiddetlerinde yaklaşık 9,5 kat fark olduğu anlaşılmıştır. ERGO/TiO₂ elektrotlarının elektoredüktif katkılamaadan önce ve sonra yüksek çözünürlüklü kaydedilen Ti2p XPS spektrumları **Şekil 5.17**'de gösterilmektedir.



Şekil 5.17: Elektoredüktif doplama öncesi ve sonrasına ait Ti2p XPS spektrumları.

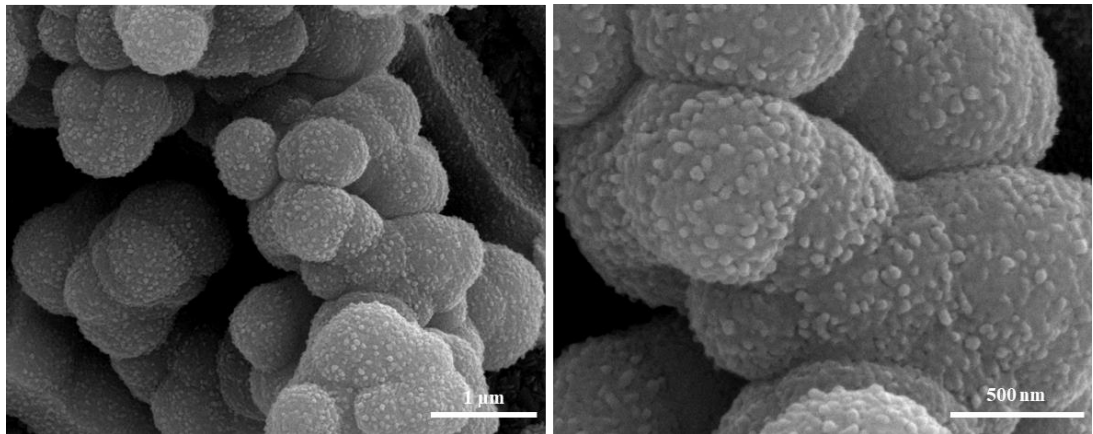
Elektoredüktif doplamadan önce ERGO/TiO₂ elektrodu için bağlanma enerjileri 458,5 eV ve 464,3 olan iki tepe, Ti⁴⁺ durumundaki Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} fotoelektronlarına atanmış ve kıyaslama için gösterilmiştir. Spektrum, FTO-ERGO/TiO₂/Al elektrodunda Ti2p için daha düşük bağlanma enerjisine 0,2 eV'lik bir kayma gerçekleştiğini göstermektedir. Bu kayma yapının oksidasyon basamağının değiştiğine, Ti⁴⁺ iyonlarının Ti³⁺'ya indirgendiğine işaret etmektedir [56].

SEM görüntüleri, TiO₂/ERGO nanokompozitlerinin morfolojik özelliklerini ayrıntılı bir şekilde ortaya koymuştur. Kaydedilen SEM görüntüleri, FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrodu için **Şekil 5.18**'de, FTO- ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu için **Şekil 5.19**'da, FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) nanokompozit elektrodu için **Şekil 5.20**'de sunulduğu gibidir.



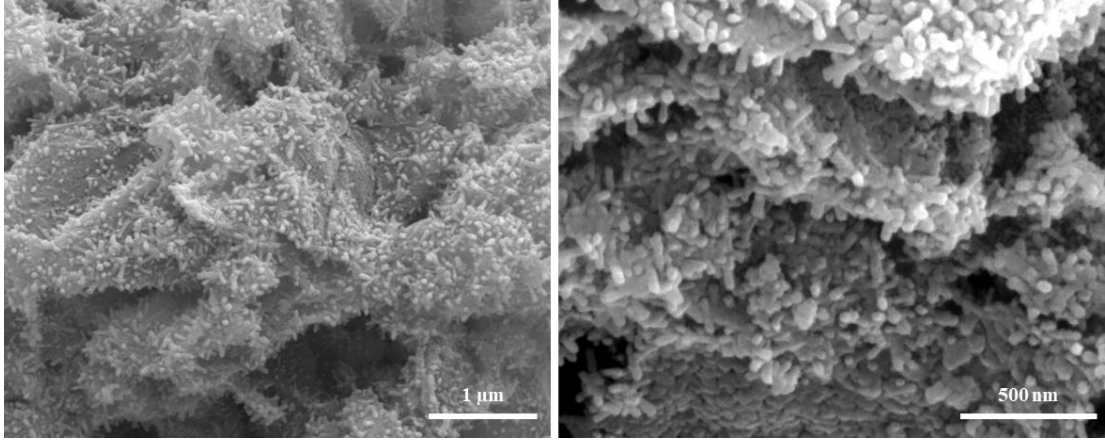
Şekil 5.18: FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozitlerinin farklı büyütmelerde kaydedilen SEM görüntüleri.

Görüntülerde, ERGO'nun tek tabakalı, kıvrımlı yapılar şeklinde olduğu ve bu tabakaların TiO₂ nanoparçacıkları ile yoğun bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu kaplanma durumu, GO ve Ti⁴⁺'nin FTO yüzeyinde eş zamanlı olarak indirgenmesi sonucu oluşmaktadır. Ayrıca, TiO₂/ERGO nanokompozitinin 3-boyutlu hiyerarşik bir yapıya sahip olduğu ve bu yapının yaklaşık 40 nm boyutlarında TiO₂ nanoparçacıkları ile zenginleştirildiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, nanokompozitin yüksek yüzey alanı ve etkin elektrokimyasal özellikler sunan kompleks bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Elektroredüktif olarak Al katkılanmasının nanokompozit morfolojisinde meydana getirdiği değişimleri incelemek amacıyla FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) ve FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700) nanokompozit elektrotlarının SEM görüntüleri kaydedilmiş ve sunulmuştur.



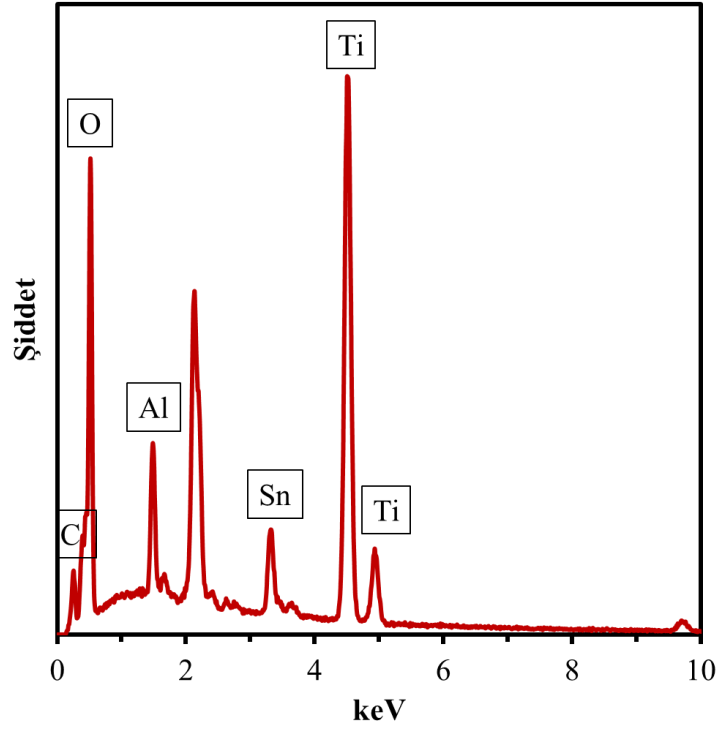
Şekil 5.19: FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) nanokompozit elektrotlarının farklı büyütmelerde kaydedilen SEM görüntüleri.

Al ile 60 saniye boyunca elektroredüktif katkılanmış elektrot yüzeyinde, TiO_2 nanoparçacıkları üzerinde küresel olarak büyüyen Al nanoparçacıklarına rastlanmıştır. Katkılama süresi uzadıkça bu küresel yapılar büyüyerek **Şekil 5.20**'de görülen iğne görünümlü, daha uzun yapıları oluşturmuştur.



Şekil 5.20: FTO-ERGO/ TiO_2 /Al(2700) nanokompozit elektrotlarının farklı büyütme ölçeklerinde kaydedilen SEM görüntüleri.

FTO-ERGO/ TiO_2 nanokompozit elektroduna elektroredüktif Al doplama yapılmasının ardından elementel bileşiminin incelenmesi amacıyla EDS tekniğinden yararlanılmıştır. Kaydedilen EDS spektrumu **Şekil 5.21**'de, nanokompozitin elementel bileşimi **Tablo 5.4**'te sunulmuştur.

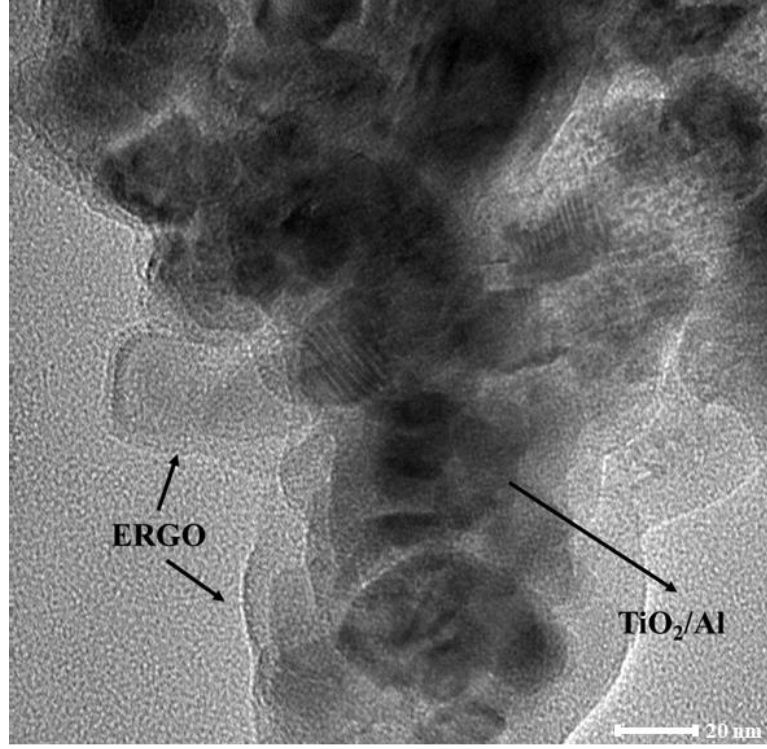


Şekil 5.21: FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit elektrodunun EDS spektrumu.

EDS spektrumunda, TiO₂ nanoparçacıklarından kaynaklanan Ti ve O element piklerinin yanı sıra ERGO yapısından kaynaklanan C pikleri gözlenmiştir. Ek olarak spektrumda görülen Sn pikleri ise substrat olarak kullanılan FTO'dan kaynaklanmaktadır. 2 keV değerinde görülen pik, görüntüleme amacıyla kaplanan altın elementine aittir. Yapıda olması beklenen elementler dışında bir elemente ait pik olmaması herhangi bir kirlilik içermediğini göstermektedir.

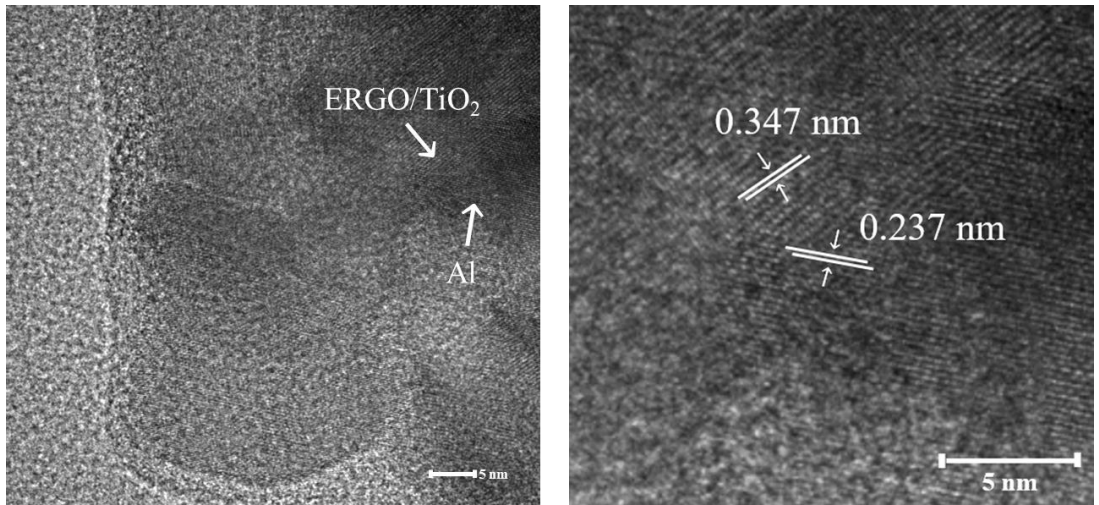
Tablo 5.4: FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit elektrodunun elementel bileşimi.

Element	Kütle %	Atomik %	Net Int.
C K	5,8	11,57	109,97
O K	41,48	62,06	630,25
Ti K	44	21,99	1665,62
Al K	3,83	3,4	316,28
Sn L	4,89	0,99	161,14



Şekil 5.22: FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit elektrotların TEM görüntüsü.

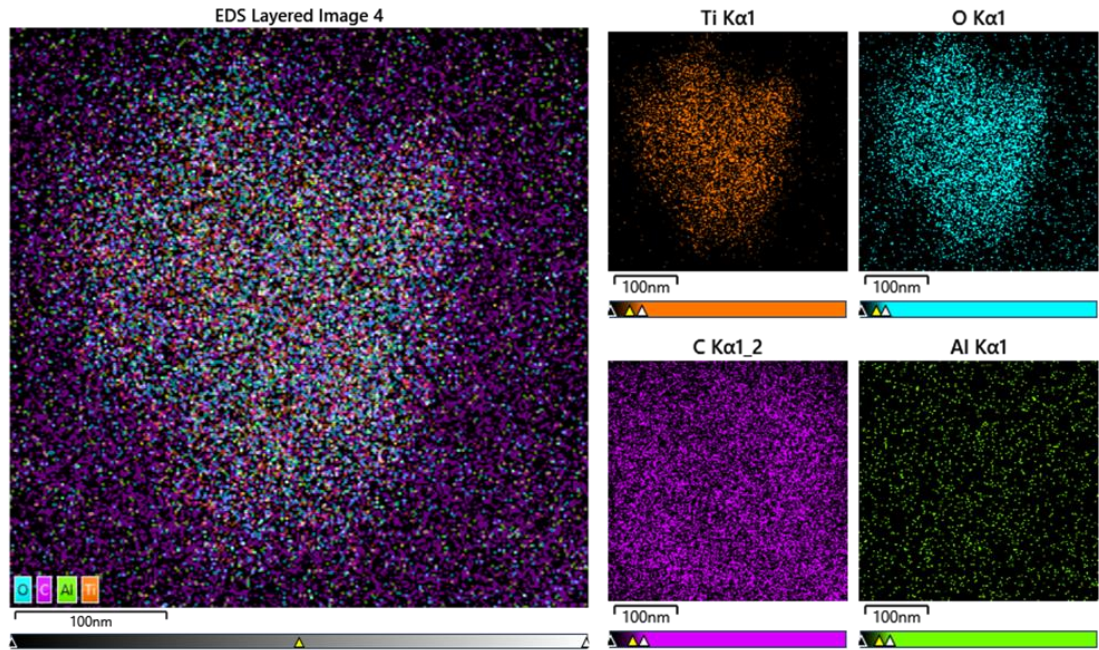
Şekil 5.22’de sunulan FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozitinin TEM görüntüsü, ERGO yüzeyinde TiO₂ ve Al’nin bir arada bulunduğunu göstermektedir. Daha yakından incelenen HR-TEM sonuçları ile elde edilen TiO₂ ve Al’nin bir arada bulunduğu yüzey görüntüsünden kafes aralıkları ölçülmüş ve sonuçları Şekil 5.23’te gösterilmiştir.



Şekil 5.23: FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit elektrotların HR-TEM görüntüleri.

HR-TEM görüntülerinden kafes aralıkları yaklaşık 0,237 nm ve 0,347 olarak hesaplanmış, sırasıyla Al (111) düzlemine ve anataz TiO_2 (101) düzlemine karşılık gelmektedir [55], [57]. Bu düzlemler XRD sonuçlarında gösterilen pikler ve literatürle uyushmaktadır.

Elementel haritalama, malzemenin üretim sürecinin etkinliği ve elde edilen nanokompozit yapıların istenen özelliklere sahip olup olmadığı hakkında önemli bilgiler sunar. Harita üzerindeki farklı renk tonları, farklı elementlerin yoğunluklarını veya konsantrasyonlarını gösterir. Daha parlak veya daha yoğun renkler, daha yüksek element konsantrasyonlarını işaret ederken, daha soluk renkler daha düşük konsantrasyonları gösterir. FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit fotoelektroda ait elementel haritalama sonuçları Şekil 5.24'te sunulmuştur.



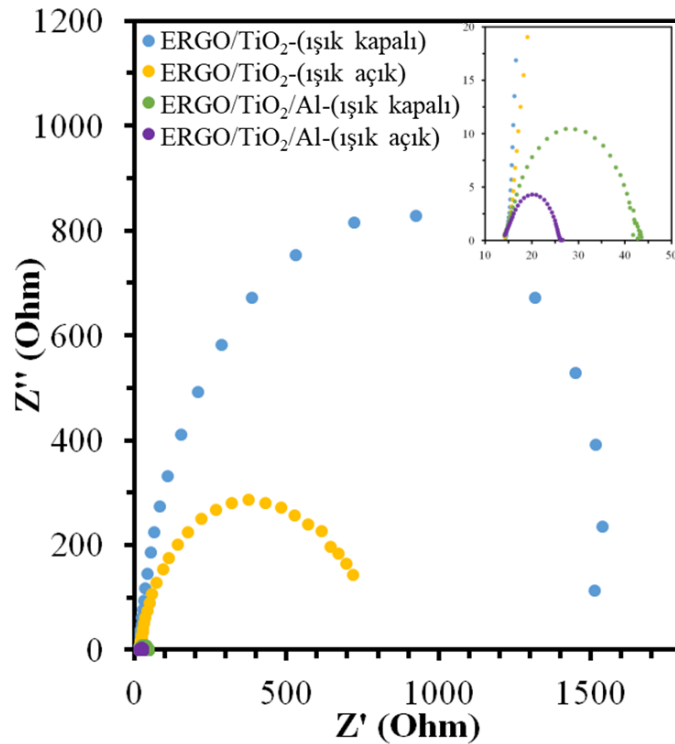
Şekil 5.24: FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit fotoelektroduna ait elementel haritalama görüntüleri.

Elemental haritalama sonuçlarında, FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit fotoelektrotlarında, Ti elementinin homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Buradan, TiO_2 'nin yüzeye düzgün bir şekilde kaplandığı sonucuna varılmaktadır. O elementinin dağılımı, TiO_2 ve ERGO'nun varlığını doğrulamaktadır. Oksijenin yoğun bulunduğu bölgeler, oksitlerin iyi bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. C elementinin ERGO'nun bulunduğu bölgelerde yoğunlaşması, indirgenmiş grafen

oksitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve homojen bir dağılım gösterdiğini işaret etmektedir. Al elementinin belirli bölgelerde yoğunlaşmamış olması ile, nanokompozit yüzeyinde homojen bir dağılım sergilediğini ve Al katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

EIS, elektrotlar ve çözeltiler arasındaki arayüzey özelliklerini incelemek için oldukça yaygın kullanılan bir araçtır. Nyquist grafikleri fotokatalizör içindeki yük transfer direnci, elektron ömrü, yük ayrımı ve taşıma verimliliği hakkında değerli bilgiler sağlar [58]. 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 [59]. Bu amaçla kaydedilen EIS ölçümleri 0,1-100 KHz frekans aralığında ve 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.25, karanlıkta ve aydınlatma altında FTO-ERGO/TiO₂ ve FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrotlar için kaydedilmiş Nyquist grafiklerini sunmaktadır.



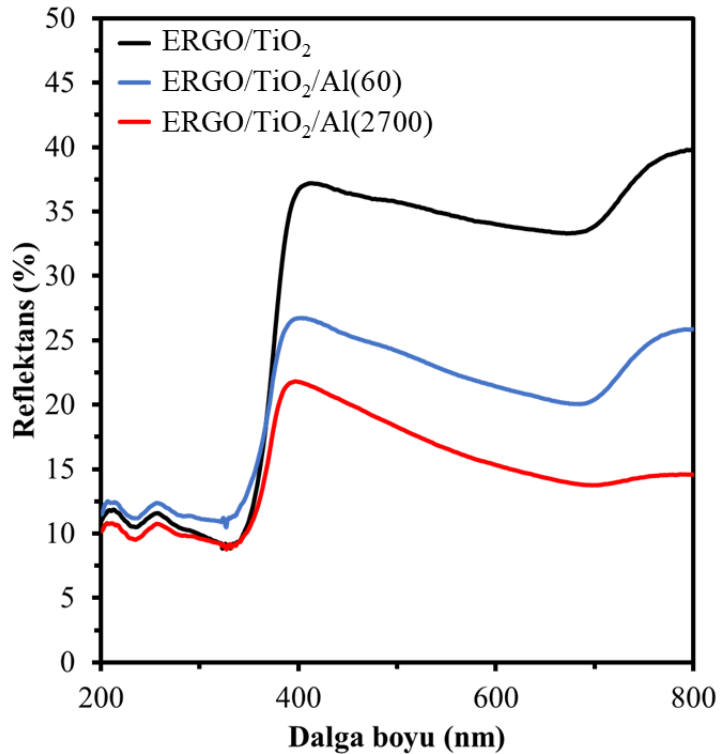
Şekil 5.25: FTO-ERGO/TiO₂ ve FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrotlarının ışık altında ve karanlıkta kaydedilen elektrokimyasal empedans ölçümleri.

Yüksek frekanslardaki yarım daire, yük aktarım sürecinin karakteristiğidir ve yarım dairenin çapı yük aktarım direncine eşittir. Aydınlatma altında FTO-ERGO/TiO₂/Al

fotoelektrot için elde edilen en küçük yük aktarım direnci değeri, FTO ve ERGO/TiO₂/Al arasındaki gelişmiş arayüzey temasının elektron transferine karşı direnci azalttığını ve daha hızlı yük transfer kinetiği sağladığını göstermektedir.

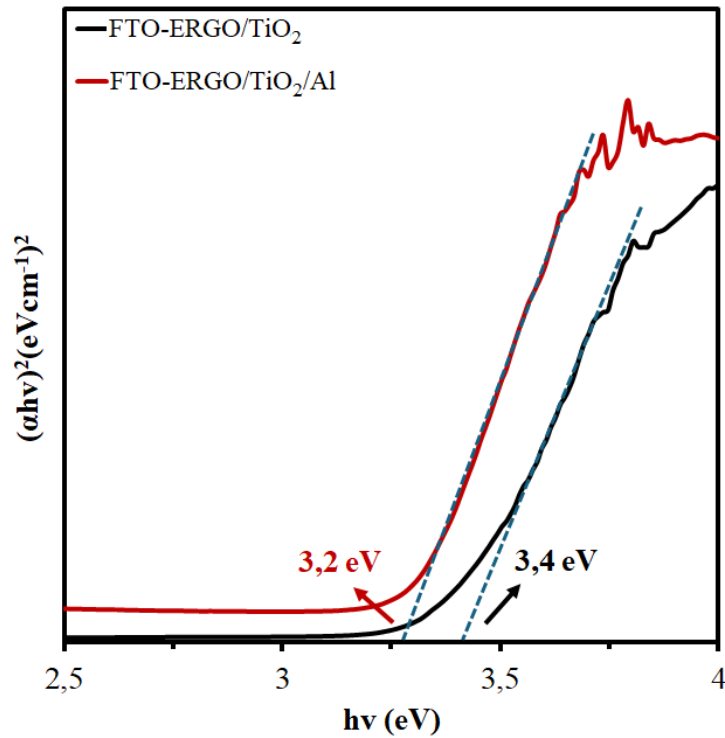
5.4. FTO-ERGO/TiO₂ ve FTO-ERGO/TiO₂/Al Nanokompozit Elektrotların Optik Karakterizasyonu

Difüze reflektans ölçümü, bir malzemenin yüzeyinin ışığı ne kadar dağıttığını veya geri yansıttığını değerlendirmek amacıyla yapılan bir ölçümdür. Malzemenin optik özelliklerini anlamak, birçok uygulama alanında önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu bağlamda, hazırlanan nanokompozit fotoelektrotların görünür bölgede ışık absorpsiyonunu incelemek amacıyla difüz reflektans spektrumları, Shimadzu 2001 UV Spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 5.26'da FTO, FTO-ERGO/TiO₂ ve farklı sürelerde Al ile doplanmış fotoelektrotların difüze reflektans spektrumları karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.26: FTO-ERGO/TiO₂, FTO-ERGO/TiO₂/Al(60s) ve FTO-ERGO/TiO₂/Al(2700s) elektrotların difüze reflektans spektrumları.

Al ile elektoredüktif doplanmış nanokompozit fotoelektrotların, doplanmamış olanlara göre daha düşük reflektansa sahip olması, çeşitli optik ve yüzey özelliklerinden kaynaklanan etkileşimlerle açıklanabilmektedir. Bu durum, doplanmış fotoelektrotun görünür bölgede ışığı ERGO/TiO₂ nanokompozit fotoelektroductan daha etkili bir şekilde absorbe ettiğini göstermektedir. Yanı sıra, alüminyumun yüzeydeki mikro boyutta geometriyi değiştirmesi, yansımanın azalmasına ve dolayısıyla düşük reflektansa katkıda bulunabilmektedir. Son olarak, alüminyumun fotoelektrodun yüzeyine eklenmesi, yüzeydeki elektriksel iletkenliği artırabilmektedir. Bu da ışığın yüzeyden daha etkili bir şekilde absorbe edilmesine ve dolayısıyla daha düşük reflektans göstermesine neden olmaktadır.

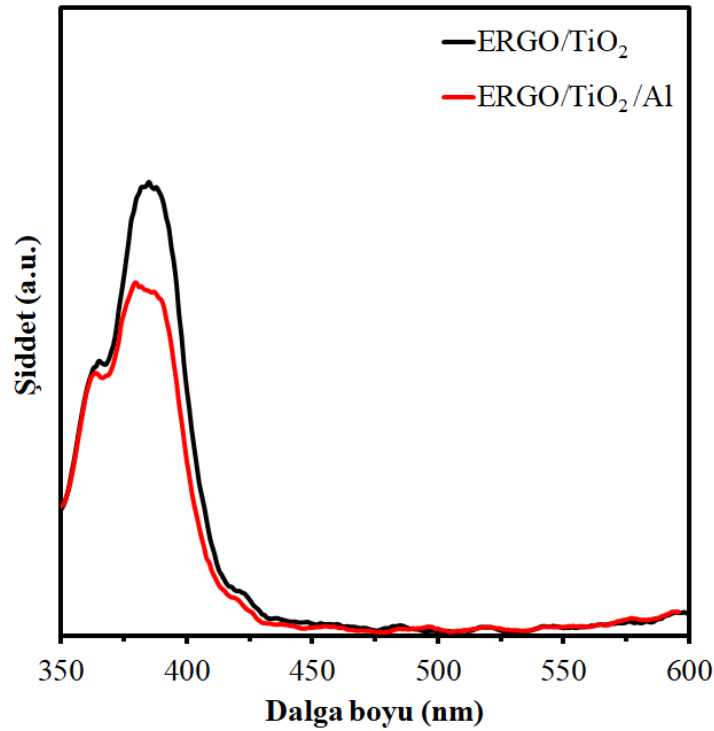


Şekil 5.27: Elektoredüktif katkılama öncesi ve sonrasına ait Tauc eğrileri.

Şekil 5.27’de gösterilen Tauc eğrilerine göre, FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozit elektrodunun bant aralığı enerjisi 3,4 eV değerine sahipken Al ile elektoredüktif katılanmasının ardından 3,2 eV’ye düşmüştür. Bant aralığındaki bu daralma, elektoredüktif katkılama sırasında Ti³⁺ kusurları ve oksijen boşluklarının oluşmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ti³⁺ kusurlarının değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bir ara boşluk oluşturduğu bilinmektedir. Bu ara boşluk görünür ışığın absorpsiyonunu

artırmakta ve fotojenere elektron-boşluk çiftlerinin transferini kolaylaştırmaktadır [60].

Uyarılmış molekülün temel enerji düzeyine dönerken ışık yaymasına genel olarak fotolüminesans denmektedir. Molekül, kısa dalga boyuna sahip ışığı emer ve moleküler düzeydeki enerji transferi nedeniyle daha yüksek bir dalga boyunda emisyon yapar. Bu çalışmada, Al doplanarak oluşturulan ve en yüksek fotoaktiviteye sahip olan fotoelektrot ile doplanmamış ERGO/TiO₂ nanokompozitleri 325 nm dalga boyunda uyarılarak fotolüminesans spektrumları kaydedilmiş ve **Şekil 5.28**'de sunulmuştur.



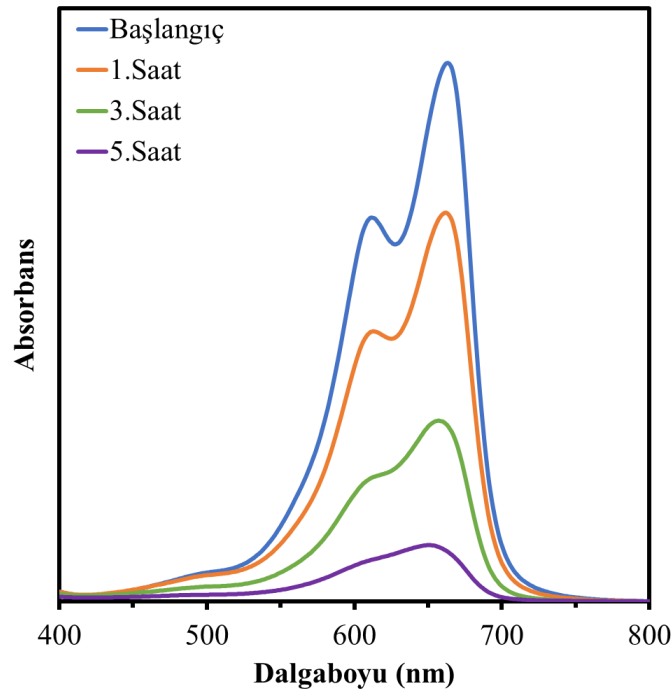
Şekil 5.28: FTO-ERGO/TiO₂ ve FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit fotoelektrotların fotolüminesans spektrumları.

Sonuçlar karşılaştırıldığında, Al ile elektoredüktif doplanarak ışık etkileşimi artırılmış fotoelektrodun fotolüminesans şiddetinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu durum, elektriksel iletkenliğin doplama ile geliştirilmesiyle birlikte nanokompozit yapıda yük taşıyıcılarının etkili bir biçimde transfer edilebilmesi ve rekombinasyon hızının düşürülmesi ile ilişkilendirilmiştir. Böylece, fotoelektrokimyasal reaksiyonların verimliliğini artmakta ve fotoelektrodun performansı iyileşmektedir.

5.5. FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) Nanokompozit Elektrodunun Metilen Mavisinin Fotoelektrokimyasal Gideriminde Fotoanot Olarak Kullanılması

En yüksek fotoaktiviteye sahip olduğu belirlenen, Al ile 60 saniye elektroredüktif doplanmış elektrotlar metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında fotoanot olarak kullanılmıştır. İki elektrotlu hücre sistemi fotoanodun dış devreden Pt tel ile bağlanmasıyla oluşturulmuş ve güneş simülatörü ile 5 saat boyunca aydınlatılmıştır. Ek olarak, farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi içeren ve farklı pH değerlerine sahip elektrolitler içerisinde fotoelektrokimyasal bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisinin içerdiği boya konsantrasyonundaki değişim 1, 3 ve 5'inci saatlerde hücreden alınan numunelerin 668 nm'deki absorbans şiddetlerinde görülen azalma ile hesaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal giderim yüzdesi hesaplamalarında Denklem 4.6 kullanılmıştır.

İlk olarak, pH 7 değerine sahip 0,10 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisine 10 ppm metilen mavisi eklenerek fotobozundurma gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, 1, 3 ve 5'inci saatlerde alınan örneklere ait UV-Vis absorbans spektrumu Şekil 5.29'daki gibidir.



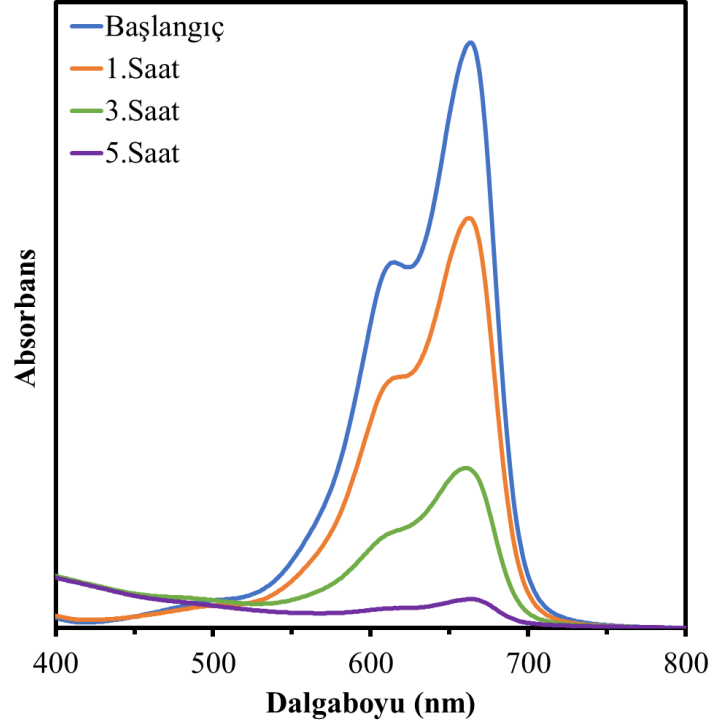
Şekil 5.29: 10 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

UV-Vis spektrumundan elde edilen bilgiye göre, FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoanodunun 1 saat güneş simülatörü ile aydınlatılması sonucu, metilen mavisinde %28,00 giderim gerçekleştirildiği hesaplanmıştır. Bu verim 3'üncü saatte %66,50'ye ve 5'inci saat sonunda %91,11'e ulaşmıştır. Belirtilen sürelerde alınan örneklerin renk değişimleri **Şekil 5.30**'da gösterildiği gibidir.



Şekil 5.30: 10 ppm metilen mavisini içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.

Daha düşük metilen mavisini konsantrasyonunun fotoelektrokimyasal bozundurma hızına etkisini incelemek amacıyla 5, 2 ve 1 ppm boyar madde içeren çözeltiler hazırlanmış ve aynı şartlarda test edilmiştir. pH değeri 7 olan ve 5 ppm metilen mavisini içeren elektrolitte gerçekleştirilen fotobozundurma sonucunda ulaşılan absorpsiyon şiddetindeki azalma **Şekil 5.31**'de sunulduğu gibidir.



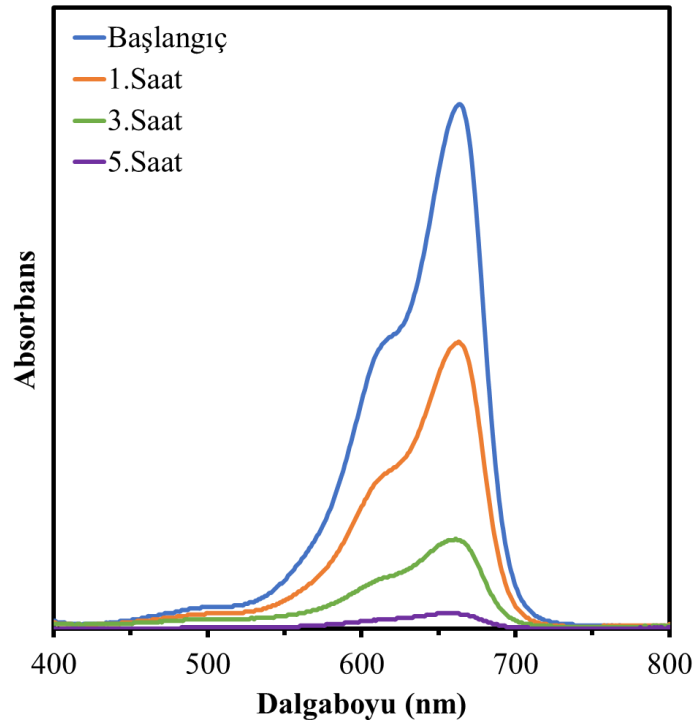
Şekil 5.31: 5 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Kaydedilen UV-Vis spektrumuna göre, 5 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte 1 saatte ulaşılan fotoelektrokimyasal bozundurma verimi %30,42'dir. Bu sonuç, 10 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte gerçekleştirilen 1 saatlik giderim ile yaklaşık aynı değerdedir. Fotobozundurmanın 3 ve 5'inci saatlerinde ise giderim veriminde bir artış gözlenmiş ve sırasıyla %72,81 ve %95,14 değerlerine ulaşmıştır. Absorpsiyonları ölçülen elektrolit örneklerinin görüntüsü **Şekil 5.32**'de sunulmuştur.



Şekil 5.32: 5 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.

2 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte gerçekleştirilen fotoelektrokimyasal bozundurma sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu **Şekil 5.33**'te verilmiştir.



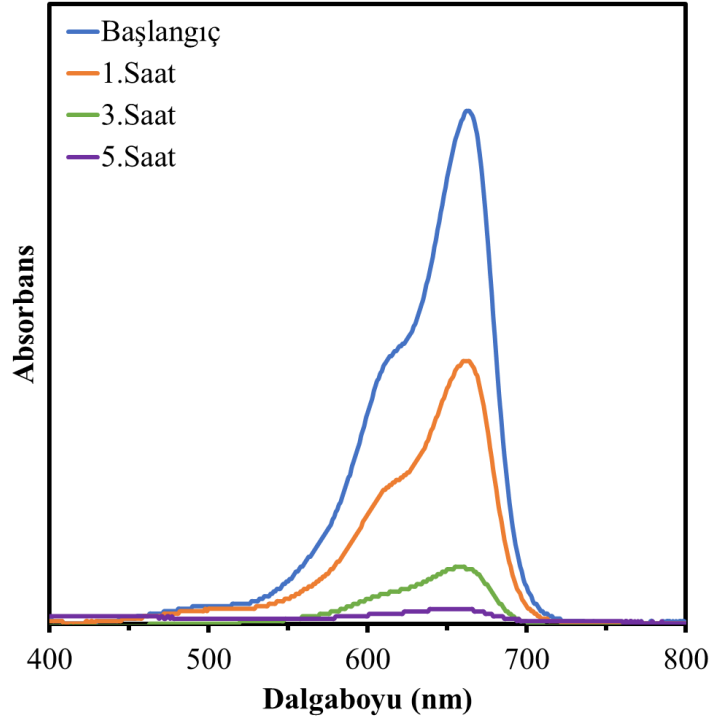
Şekil 5.33: 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Kaydedilen absorpsiyon şiddetlerine göre, 1'inci saatte ulaşılan %45,99'luk bir giderime ve 3 ve 5'inci saatlerde %83,38 ve %97,32 verimlerine ulaşılmıştır. Metilen mavisi konsantrasyonu azaldıkça fotoanodun ışık etkileşiminin artması dolayısıyla aynı sürelerde ulaşılan giderim verimlerinin yükseldiği görülmektedir. 2 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte fotoelektrokimyasal bozundurma sonucu gözlenen renk değişimi **Şekil 5.34**'te verilmiştir.



Şekil 5.34: 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.

Son olarak 1 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte gerçekleştirilen fotoelektrokimyasal bozundurma sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu **Şekil 5.35**'te verilmiştir.



Şekil 5.35: 1 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Kaydedilen absorpsiyon şiddetlerine göre, 1'inci saatte ulaşılan %49,26'lık giderim 3 ve 5'inci saatlerde sırasıyla %89,75 ve %97,56 verimlerine ulaşmıştır. 1 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte fotoelektrokimyasal bozundurma sonucu gözlenen renk değişimi **Şekil 5.36**'da verildiği gibidir.



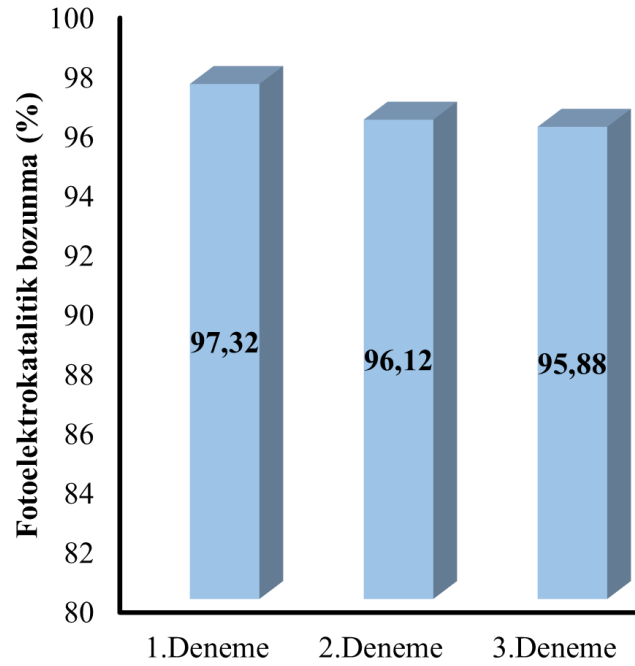
Şekil 5.36: 1 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimi.

Organik kirleticinin başlangıç konsantrasyonunun fotoelektrokimyasal bozundurmaya etkisi incelenmiş olup sonuçlar literatürle uyumlu bir şekilde değişmektedir [61]–[63]. Giderimi gerçekleştirilen boya konsantrasyonu azaldıkça fotobozundurma hızı artmakta ve bu da boyar maddenin fotokatalizör yüzeyinde adsorbe olarak fotoanot-ışık etkileşimini engellemesine bağlanmaktadır [62]. Dört farklı konsantrasyonda gerçekleştirilen fotobozundurmalarla ait tüm sonuçlar **Tablo 5.5**'te sunulmuştur.

Tablo 5.5: Farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi içeren çözeltinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında ulaşılan 1, 3 ve 5. saatlerdeki giderim yüzdeleri.

	1 ppm	2 ppm	5 ppm	10 ppm
1.Saat	%49,26	%45,99	%30,42	%28,00
3.Saat	%89,75	%83,38	%72,81	%66,50
5.Saat	%97,56	%97,32	%95,14	%91,11

Daha önce fotoelektrokimyasal bozundurmada kullanılmış olan FTO-ERGO/TiO₂/Al elektrot, yeniden bir elektroredüktif katkılama tabi tutulmadan fotobozundurmada kullanılmış ve geliştirilen fotoanodun tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu bağlamda, üçüncü kez gerçekleştirilen 5 saatlik fotoelektrokimyasal giderim deneyinde, FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrot %95,88 oranında giderim sağlamıştır. Ardışık üç kullanımın ardından, fotoanodun sağladığı giderim yüzdesinde yalnızca %1,44'lük bir azalma tespit edilmiştir. 3 kullanımda ulaşılan giderim yüzdelerini kıyaslayan bar grafiği **Şekil 5.37**'de verilmiştir.

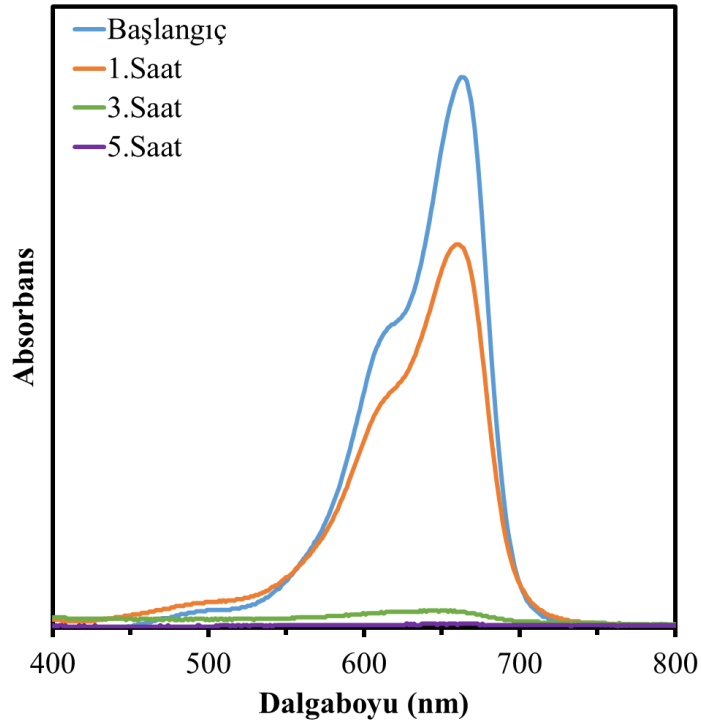


Şekil 5.37: Aynı elektrodun art arda 3 kez kullanılmasıyla gerçekleştirilen metilen mavisi fotoelektrokimyasal bozundurulmasında ulaşılan giderim yüzdeleri.

Bu sonuçlar, geliştirilen FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrotların, tekrar kullanılabilirlik açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

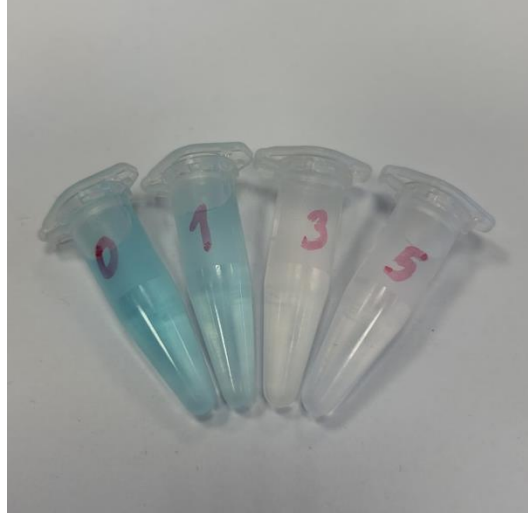
Metilen mavisinin fotoelektrokatalitik bozundurulmasında pH değerinin etkisi, bozundurma verimliliği ve mekanizması üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Çözeltinin pH değeri, fotokatalizörün yüzey yükünü, boya moleküllerinin iyonizasyon durumunu ve hidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türlerinin reaktivitesini etkileyebilir. Asidik pH seviyelerinde, protonların yüksek konsantrasyonu hidroksil radikallerinin oluşumunu artırabilir ve bu da metilen mavisinin bozundurulmasını hızlandırabilir. Buna karşın, alkali koşullarda, fotokatalizör yüzeyi daha negatif yüklü hale gelebilir, bu da pozitif yüklü metilen mavisi moleküllerinin adsorpsiyonunu artırarak bozundurma verimliliğini yükseltebilir. Ancak, aşırı yüksek veya düşük pH değerleri, daha az reaktif türlerin oluşumuna veya fotokatalizör yüzeyinin deaktivasyonuna yol açabilir. Dolayısıyla, pH değerinin çalışılan sisteme göre optimize edilmesi, fotoelektrokatalitik performansın maksimize edilmesi ve metilen mavisinin etkin bir şekilde bozundurulması için kritik öneme sahiptir. Deneysel çalışmalar, nötrden hafif alkalın pH'ların, fotokatalizörün kararlılığını ve aktivitesini

korurken, etkili bozundurma için dengeli bir ortam sağladığını göstermiştir [64]–[66]. Bu amaçla, pH değeri 7 olan elektrolitte gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik giderim çalışmalarına ek olarak pH 5, 9 ve 11 değerleri için denemeler yapılmıştır. Yapılan denemelerde pH değeri hariç diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. **Şekil 5.38**'de verilen UV-Vis spektrumu, H₂SO₄ yardımıyla pH 5 değerine ayarlanmış elektrolitte gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik metilen mavisi giderimine aittir.



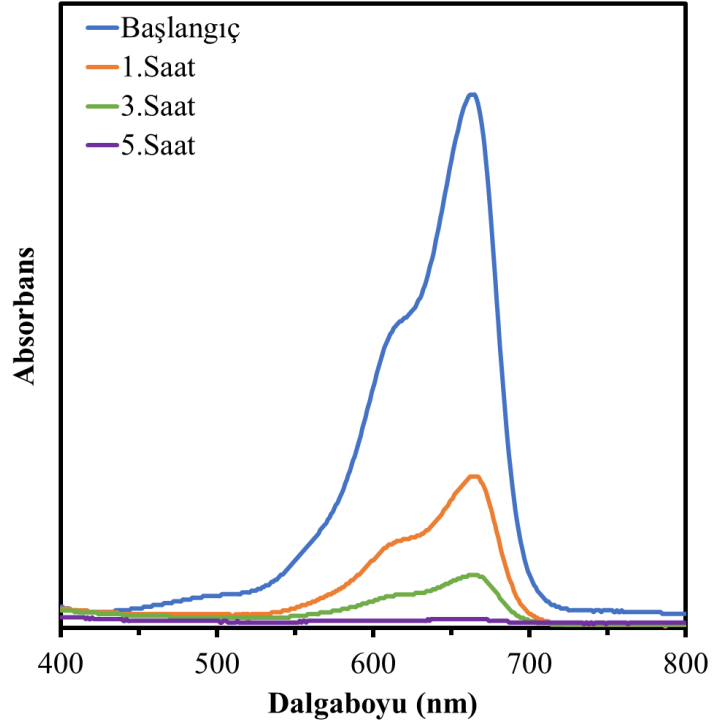
Şekil 5.38: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 5 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

UV-Vis spektrumunda kaydedilen absorbans şiddetindeki azalmaya göre, 5'inci saatte %100'e yakın bir fotoelektrokatalitik giderim verimine ulaşılmıştır. Metilen mavisi konsantrasyonundaki azalma net bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Zamana bağlı azalan mavi renk **Şekil 5.39**'da açıkça görülmektedir. 1, 3 ve 5'inci saatler için hesaplanan giderim yüzdeleri **Tablo 5.6**'da sunulmuştur.



Şekil 5.39: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 5 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimleri.

Nötr pH değerinde gerçekleştirilmiş olan önceki çalışmaların ardından bazik pH değerlerine örnek teşkil etmesi amacıyla 9 ve 11 pH değerleri NaOH ile ayarlanmıştır. pH 9 değerine sabitlenmiş 2 ppm metilen mavisi içeren elektrolitte gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik bozundurma sonucunda kaydedilen UV-Vis spektrumu **Şekil 5.40**'taki gibidir.



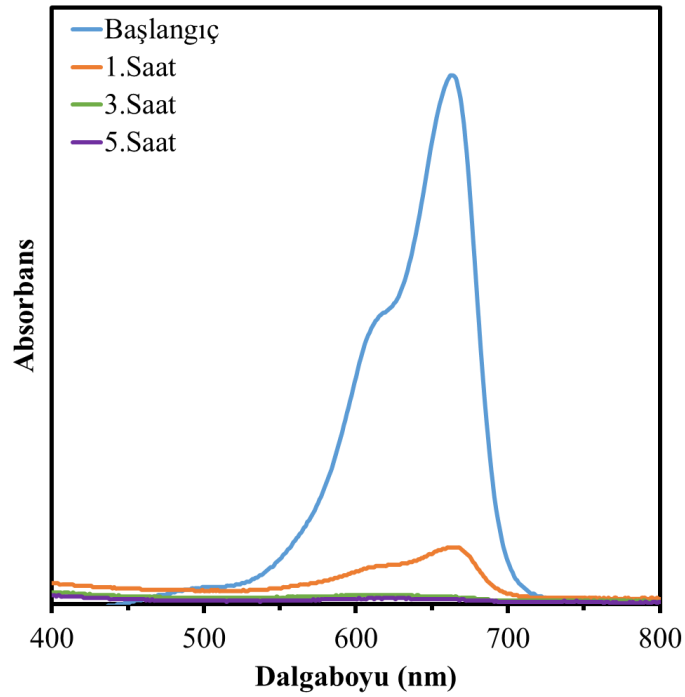
Şekil 5.40: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 9 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Metilen mavisinin karakteristik absorbansına ait olan pik şiddetindeki azalmalar hesaplandığında, 5'inci saatte %98,31 giderim verimine ulaşıldığı anlaşılmıştır. 1 ve 3'üncü saatlerde ulaşılan giderim yüzdeleri **Tablo 5.6**'da sunulduğu gibidir. Fotoelektrokatalitik giderimin başlangıcında, 1, 3 ve 5'inci saatlerinde çekilen numunelerin renk değişimleri **Şekil 5.41**'de açıkça görülmektedir.



Şekil 5.41: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 9 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimleri.

Daha bazik karakterdeki elektrolitin performansa etkisini incelemek amacıyla pH 11 değerinde gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik bozundurma çalışmaları sonucunda kaydedilen UV-Vis spektrumları **Şekil 5.42**'de sunulmuştur.



Şekil 5.42: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 11 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Kaydedilen absorbans şiddetleri incelendiğinde 1'inci saatte ulaşılan en yüksek giderim değeri %90,12 ile pH değerinin 11 olduğu elektrolitte gerçekleştirilen fotoelektrokimyasal metilen mavisi bozundurulmasına aittir. Organik kirleticinin karakteristik mavi renge gözlenen berraklaşma giderimin ilk saatinden itibaren açıkça belli olmaktadır (**Şekil 5.43**). 3 ve 5'inci saatlerde %100'e yakın giderim verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 5.43: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 11 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile gerçekleştirilen giderimi sonucu gözlemlenen renk değişimleri.

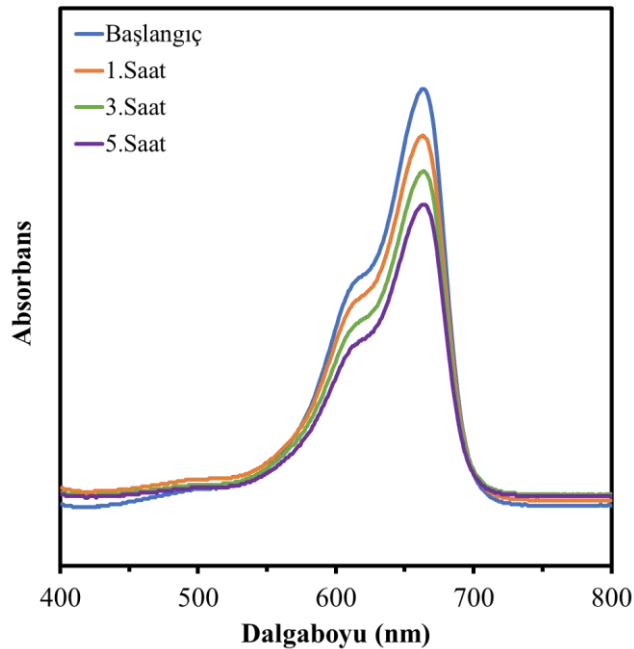
Denenen tüm pH değerlerine ait fotobozundurma verimlerinin karşılaştırması **Tablo 5.6**'da sunulmuştur.

Tablo 5.6: Farklı pH değerlerindeki elektrolit içersinde gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik metilen mavisi gideriminde ulaşılan giderim yüzdeleri.

	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
1.Saat	%30,27	%45,99	%72,39	%90,12
3.Saat	%97,71	%83,38	%90,23	%99,49
5.Saat	%99,74	%97,32	%98,31	%99,75

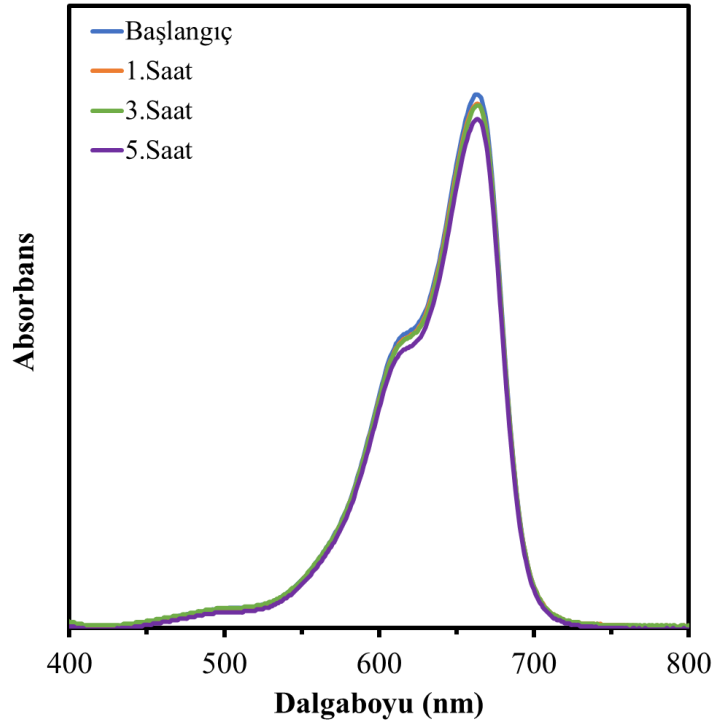
Elde edilen sonuçlara göre, pH değeri nötrden uzaklaştıkça üretilen reaktif türlerin ve dolayısıyla katyonik bir boya olan metilen mavisinin fotoelektrokatalitik bozundurulma veriminin arttığı gözlenmiştir. Ancak, geliştirilen FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrodunun atık sularda kullanılabilirliği düşünüldüğünde, pH değerinin büyük miktarlarda ayarlanmasının daha zor olduğu, önemli olanın nötr pH değerlerinde sergilenen fotoelektrokatalitik performans olduğu düşünülmüştür.

Al ile elektroredüktif doplamanın fotoelektroda katkısını incelemek amacıyla, doplanmayan FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektrot aynı şartlarda, güneş simülatörü ile aydınlatılarak metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasında 5 saat boyunca test edilmiştir. UV-Vis spektrumunda gözlenen azalma **Şekil 5.44**'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 5 saatin sonunda ulaşılan giderim miktarı %28,37'dir. 1 ve 3'üncü saatlerde ulaşılan giderim yüzdeleri ise **Tablo 5.7**'de sunulduğu gibidir. Bu sonuçlar, tez çalışması kapsamında geliştirilen elektroredüktif Al doplamanın metilen mavisi gideriminde yaklaşık 3,4 kat artışa neden olduğunu göstermektedir. Al ile doplanmamış fotoelektroda göre gözlenen bu artış elektroredüktif katkılamının fotoelektrodun görünür bölgedeki ışık etkileşimini artırdığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.44: 2 ppm metilen mavisi içeren ve pH değeri 7 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Işık kaynağının metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozundurulmasına etkisinin incelenmesi amacıyla, FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoelektrodu karanlık bir ortamda test edilmiştir. Gerçekleştirilen giderim denemesi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu Şekil 5.45'te sunulmuştur.



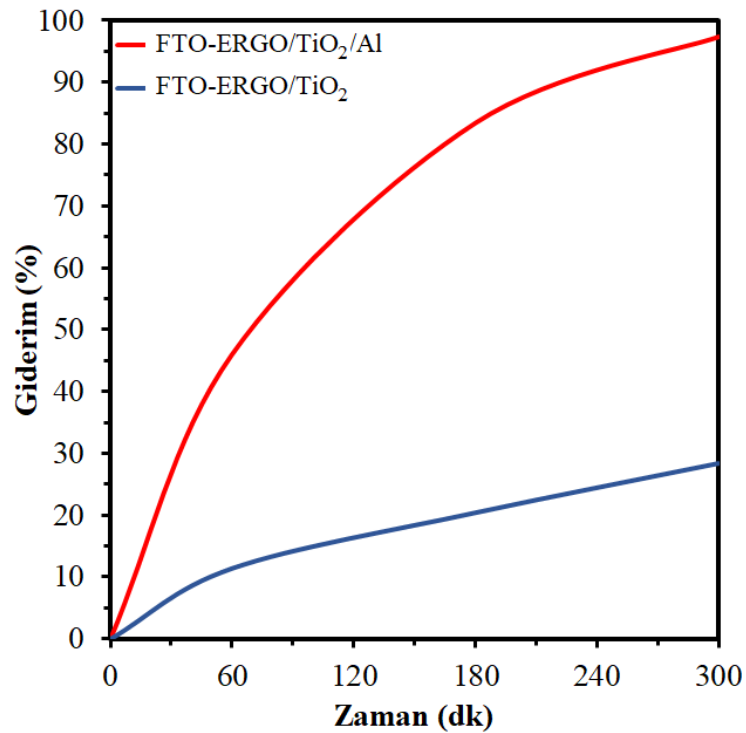
Şekil 5.45: 2 ppm metilen mavisini içeren ve pH değeri 7 olan çözeltinin FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile karanlıkta gerçekleştirilen giderimi sonucu kaydedilen UV-Vis spektrumu.

Diğer tüm konsantrasyon, elektrolit ortamı ve karıştırma gibi şartların sabit tutulduğu bu deneyde 5 saatin sonunda ulaşılan giderim verimi %5,24'tür. Bu sonuç, karanlık ortamda fotoanodun etkili bir biçimde çalışmadığını ve dolayısıyla anlamlı bir giderim sağlanamadığını açıkça göstermektedir. Bozundurma'nın 1 ve 3'üncü saatlerinde ulaşılan giderim yüzdeleri **Tablo 5.7**'de sunulmuştur.

Tablo 5.7: Metilen mavisinin FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektrodu ile güneş simülatörü altında fotobozundurulması ve FTO-ERGO/TiO₂/Al(60) fotoelektrodu ile karanlıkta bozundurulmasına ait 1, 3 ve 5. Saatlerde ulaşılan giderim yüzdeleri.

	1.Saat	3.Saat	5.Saat
ERGO/TiO₂ (Aydınlık)	%11,41	%20,41	%28,37
ERGO/TiO₂/Al(60) (Karanlık)	%2,04	%2,62	%5,24

Al ile elektroredüktif katkılamanın FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektroduna etkisinin daha net bir şekilde görülmesi amacıyla, her iki fotoelektrotla ulaşılan yüzde giderim verimleri **Şekil 5.46**'da kıyaslanmıştır. Buna göre, 300 dakikalık fotoelektrokatalitik giderim süresince FTO-ERGO/TiO₂/Al fotoanodu ile ulaşılan yüzde giderim miktarları hızla artıp %100'e yaklaşırken, katkılanmamış fotoanotta bu değer %30'ları geçememiştir.



Şekil 5.46: FTO-ERGO/TiO₂/Al ve FTO-ERGO/TiO₂ fotoelektrotları ile yapılan giderim çalışmalarının yüzde verim karşılaştırması.

Bu tez çalışmasında ulaşılan fotoelektrokimyasal yöntemle organik kirleticilerin giderilmesi verimleri literatürde ulaşılan verimlerle kıyaslanmış ve **Tablo 5.8**'de sunulmuştur.

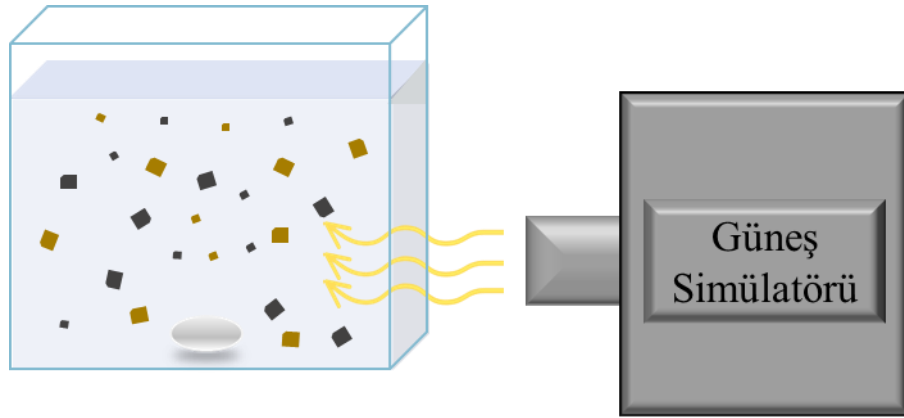
Tablo 5.8: Organik kirleticilerin fotoelektrokimyasal yöntemle giderilmesinde ulaşılan literatür değerlerinin bu çalışmayla karşılaştırılması.

Elektrot	Uygulanan Potansiyel/ Akım	Fotoakım Yoğunluğu	Işık Kaynağı	Organik Kirletici	Süre	Yüzde Giderim Miktarı	Kaynak
Co ₂ P/Ti O ₂ NTA s	0,5 V _{SCE}	0,386 mA. cm ⁻²	300 W Xenon lamba	5 ppm MB	90 dk	%88,73	[67]
F-TiO ₂ (50 cm ²)	1,4 V	-	450 W Metal halojen lamba	10 ppm MB	4 sa	%97,8	[35]
g- C ₃ N ₄ /Ti O ₂ NTA s	1,0 V _{SCE}	0,83 mA.cm ⁻²	500 W Xenon lamba	Fenol	150 dk	%90,0	[68]
TiO ₂ /Cu O _x	-	-	150 W Xenon lamba	5 ppm MB	2 sa	%80,0	[69]
O _v -TiO ₂	0,5 V _{SCE}	2,5 mA.cm ⁻²	300 W Xenon lamba	BPA + Ph	1 sa	%39,2	[70]
Bi ₂ O ₃ o ver TiO ₂ @F TO	8 mA.cm ⁻²	60 µA. cm ⁻²	150 W Vis lamba	10 ppm	40 dk	%99,9	[71]
ERGO/ TiO₂/Al	YOK	0,6 mA.cm⁻²	100 mW.cm⁻² Xenon lamba	2 ppm	5 sa	%97,32	Bu çalışma

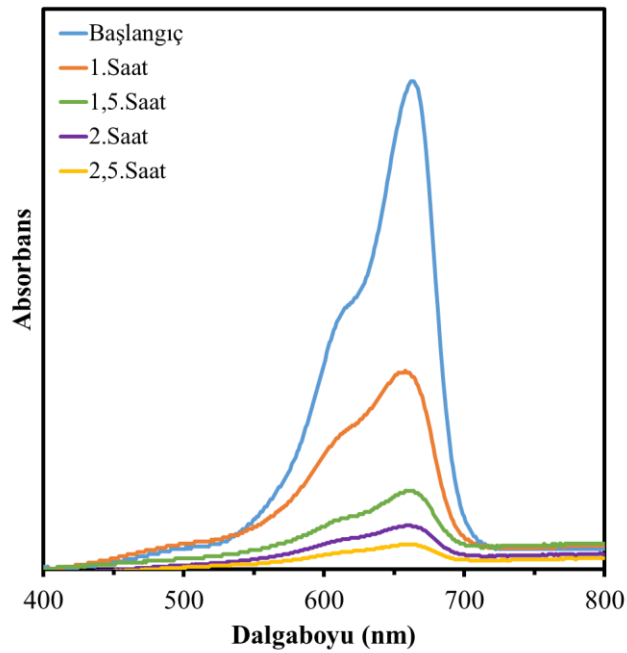
Literatürde ulaşılan yüzde giderim verimleriyle kıyaslandığında bu çalışma, harici bir potansiyel veya akım uygulanmadan yaklaşık aynı giderim verimlerine ulaşılmasıyla özgünlük kazanmaktadır. FTO-ERGO/TiO₂/Al nanokompozit fotoelektrodu için harici bir potansiyel uygulanmadan ulaşılan fotoakım yoğunluğu literatürdeki değerlerle yarış içindedir. Ek olarak, fotoelektrotların üretim aşamasında toksik

kimyasallar kullanılmamakta ve herhangi bir yan ürün oluşmamaktadır. Gerek üretim gerek uygulama aşamasının çevreci yollarla gerçekleştirilmesi bu çalışmayı öne çıkarmaktadır.

FTO-ERGO/TiO₂ nanokompozitleri Al ile elektroredüktif doplanmasının ardından FTO yüzeyinden kazınmış ve 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltiye karıştırılmıştır (Şekil 5.47). Manyetik karıştırma ve güneş simülatörü altında gerçekleştirilen fotokatalitik bozundurma esnasında 30 dakikalık aralarla çekilen numunelerin UV-Vis spektrumu Şekil 5.48’de sunulmuştur.



Şekil 5.47: Fotokatalitik bozundurma için kurulan sistemin şematik gösterimi.



Şekil 5.48: 2 ppm metilen mavisi içeren çözeltinin ERGO/TiO₂/Al ile fotokatalitik bozundurulması sonrası kaydedilen UV-Vis spektrumu.

2,5 saat boyunca gerçekleştirilen fotokatalitik bozundurma sonucunda metilen mavisi konsantrasyonunda %95,13'lük bir azalma meydana gelmiştir. Bu sayede, hazırlanan nanokompozitin fotokatalitik sistemdeki performansı da değerlendirilmiş ve ulaşılan en ylıksek giderim yzdesi için sreyi yaklaşık olarak yarıya dışırdığı görülmüştür. Ancak, toz halde ortama eklenen fotokatalizörün ayrıştırılması ve tekrar kullanılması sreyi zorlaştıracağından tercih edilmemiştir. Ek olarak, fotoelektrokimyasal yöntem, flow sistemlerde kullanılabilir olması, kullanılan fotokatalizrlerin kararlı yapılara sahip olmaları ve fotokatalizörü üretiminde toksik kimyasallar kullanılmaması ile öne çıkmaktadır. Bu sayede ekonomik ve yeşil bir arıtma olanağı sunmaktadır.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, FTO yüzeyine TiO_2 ve ERGO katmanlarının eş zamanlı elektrodpozisyonu ve ardından Al ile katkılanması yoluyla elde edilen nanokompozit yapılarının fotoelektrokatalitik ve kapasitif özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, hazırlanan nanokompozit elektrotların performansını artırarak, enerji depolama ve sudaki kirliliklerin giderilmesi gibi uygulamalarda kullanılabilecek etkin bir malzeme geliştirmektir. Elde edilen sonuçlar bu bölümde özetlenmiştir.

ERGO/ TiO_2 yapısına Al katkılanması ile TiO_2 'nin geniş bant aralığı daraltılarak görünür bölgedeki ışık etkileşimi artırılmıştır. TiO_2 nanoyapılarının ERGO ile elektrokimyasal ko-depozisyonunun ardından, Al ile elektroredüktif katkılanması hem görünür bölgedeki foton absorpsiyonu için ideal bir morfolojik yapı hem de Al ve ERGO katkısının yapıya kazandırdığı yüksek elektriksel iletkenlik ve elektron hareketliliği sayesinde etkin elektron iletim hızı sağlanmıştır. Oluşturulan fotoelektrot yüzeyleri, fotoelektrokatalitik ve kapasitif özellikleri açısından ayrı ayrı değerlendirilmiş ve belirlenen optimum şartlarda (çözelti konsantrasyonu, doplama potansiyeli, doplama süresi) elektroredüktif olarak Al ile katkılanmıştır. FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozitlerin fotoelektrokatalitik etkisinin incelenmesi amacıyla, kirleticilerin parçalanmasına bir örnek teşkil eden ve tekstil atık sularında oldukça yüksek oranda bulunan metilen mavisinin fotoelektrokatalitik bozundurulması gerçekleştirilmiştir. 5 saatlik süreçte yalnızca güneş aydınlatması altında gerçekleştirilen çalışmada FTO-ERGO/ TiO_2 /Al fotoanodu ile %100'e yakın giderim elde edilirken, katkılanmamış fotoanotta bu değer %30 seviyelerinden yukarıya çıkamamıştır.

Kapasitif özellikleri bakımından geliştirilen FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit elektrotlar, CV ve GCD yöntemleri ile test edilmiştir. Yapılan ölçümler üzerinden spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. Elde edilen spesifik kapasitans değerleri literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında, bu nanokompozitlerin yüksek kapasitif özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Al katkısının, elektrot yüzeyinde kontrollü büyüme sağlayarak kapasitif performansı önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.

XRD, XPS, SEM ve TEM analizleri ile nanokompozit elektrotların yapısal ve morfolojik özellikleri detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Al katkısının, TiO_2 nanoyapılarının yüzey özelliklerini iyileştirdiği ve homojen bir dağılım sağladığı tespit edilmiştir. Bu karakterizasyon teknikleri, nanokompozit yapının hedeflenen fotokatalitik ve kapasitif performansı sağlayacak şekilde başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır. Elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilen sentez ve katkılama işlemleri, çevre dostu ve ekonomik olup, üretim sürecinde herhangi bir yan ürün veya zararlı atık oluşturmamaktadır. Geliştirilen yöntemlerin basit ve ucuz olması, endüstriyel uygulamalar için de uygun olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen FTO-ERGO/ TiO_2 /Al nanokompozit yapılar hem fotoelektrokatalitik hem de kapasitif uygulamalarda yüksek performans sergilemiştir. Yüksek fotokatalitik aktivite, mükemmel elektriksel iletkenlik ve optimize edilmiş morfolojik yapıları sayesinde bu nanokompozitler, ilgili alanlarda üstün verimlilik ve etkinlik göstermiştir. Bu nanokompozitlerin çevre dostu ve ekonomik üretim süreçleri ile endüstriyel uygulamalar için uygun malzemeler olduğu görülmüştür. Ayrıca, metilen mavisi gibi organik kirleticilerin ek bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmadan yalnızca güneş ışınması altında bozundurulmasında yüksek verimler sağlamış ve bu uygulamada güçlü bir aday olarak ortaya çıkmıştır. Yapıya kazandırılan yüksek spesifik kapasitans değerleri ile enerji depolama uygulamalarında potansiyel kullanım alanları genişletilmiştir. Bu çalışmanın bulguları, nanoteknoloji ve malzeme bilimi alanlarında gelecekteki araştırmalar ve uygulamalar için önemli bir temel oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Chiam S., Pung S., Yeoh F., (2020), “Recent developments in MnO₂-based photocatalysts for organic dye removal: a review”, *ESPR*, 27 (6), 5759–5778.
- [2] Yusuf T. L., Orimolade B. O., Masekela D., Mamba B., Mabuba N., (2022), “The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review”, *RSC Adv.*, 12 (40), 26176–26191.
- [3] Kurniawan T. A., Mengting Z., Fu D., Yeap S. K., Othman M. H. D., Avtar R., Ouyang T., (2020), “Functionalizing TiO₂ with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater”, *J. Environ. Manage.*, 270 (November 2019), 110871.
- [4] Zhang G., Wu H., Chen C., Wang T., Yue J., Liu C., (2015), “Transparent and flexible capacitors based on nanolaminate Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃”, *Nanoscale Res. Lett.*, 10 (1), .
- [5] 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”, *Appl. Surf. Sci.*, 581 (August 2021), .
- [6] Saravanan A., Kumar P. S., Vo D.-V. N., Yaashikaa P. R., Karishma S., Jeevanantham S., Gayathri B., Bharathi V. D., (2021), “Photocatalysis for removal of environmental pollutants and fuel production: a review”, *Environ. Chem. Lett.*, 19 (1), 441–463.
- [7] Jabbar Z. H., Graimed B. H., (2022), “Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study”, *JWPE*, 47 102671.
- [8] Wang H., Li X., Zhao X., Li C., Song X., Zhang P., Huo P., Li X., (2022), “A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies”, *Chinese J. Catal.*, 43 (2), 178–214.
- [9] 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”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 63 (12), 5135–5147.
- [10] Dharma H. N. C. vd., (2022), “A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment”, *Membranes*, 12 (3), 345.
- [11] Padmanabhan N. T., Thomas N., Louis J., Mathew D. T., Ganguly P., John H.,

- Pillai S. C., (2021), "Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review", *Chemosphere*, 271 129506.
- [12] Hou Y. *vd.*, (2017), "Integrated Hierarchical Cobalt Sulfide/Nickel Selenide Hybrid Nanosheets as an Efficient Three-dimensional Electrode for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting", *Nano Letters*, 17 (7), 4202–4209.
- [13] Lazarte J. P. L., Dipasupil R. C., Pasco G. Y. S., Eusebio R. C. P., Orbecido A. H., Doong R. A., Bautista-Patacsil L., (2018), "Synthesis of reduced graphene oxide/titanium dioxide nanotubes (rGO/TNT) composites as an electrical double layer capacitor", *Nanomater.*, 8 (11), 1–15.
- [14] Leclerc, Mario; Gauvin R., "Functional Materials", içinde For energy, sustainable development, and biomedical sciences, Berlin/Boston, 2014, 246.
- [15] Yang L., Feng N., Deng F., (2022), "Aluminum-Doped TiO₂ with Dominant {001} Facets: Microstructure and Property Evolution and Photocatalytic Activity", *J. Phys. Chem. C*, 126 (12), 5555–5563.
- [16] Brillas E., Garcia-Segura S., (2023), "Recent progress of applied TiO₂ photoelectrocatalysis for the degradation of organic pollutants in wastewaters", *J. Environ. Chem. Eng.*, 11 (3), 109635.
- [17] Su T.-S., Hsieh T.-Y., Hong C.-Y., Wei T.-C., (2015), "Electrodeposited Ultrathin TiO₂ Blocking Layers for Efficient Perovskite Solar Cells", *Sci. Rep.*, 5 (1), 16098.
- [18] Jang K.-I., Hong E., Kim J. H., (2012), "Effect of an electrodeposited TiO₂ blocking layer on efficiency improvement of dye-sensitized solar cell", *Korean J. Chem. Eng.*, 29 (3), 356–361.
- [19] Hu C.-C., Hsu H.-C., Chang K.-H., (2012), "Cathodic Deposition of TiO₂ : Effects of H₂O₂ and Deposition Modes", *JES*, 159 (7), D418–D424.
- [20] Wu M.-S., Tsai C.-H., Jow J.-J., Wei T.-C., (2011), "Enhanced performance of dye-sensitized solar cell via surface modification of mesoporous TiO₂ photoanode with electrodeposited thin TiO₂ layer", *Electrochim. Acta*, 56 (24), 8906–8911.
- [21] Anuratha K. S., Peng H.-S., Xiao Y., Su T.-S., Wei T.-C., Lin J.-Y., (2019), "Electrodeposition of nanostructured TiO₂ thin film as an efficient bifunctional layer for perovskite solar cells", *Electrochim. Acta*, 295 662–667.
- [22] Rajaraman T. S., Parikh S. P., Gandhi V. G., (2020), "Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends", *J. Chem. Eng.*, 389 (December 2019), 123918.
- [23] Chen D. *vd.*, (2020), "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review", *J. Clean. Prod.*, 268 121725.

- [24] Endrődi B., Kecsenvity E., Rajeshwar K., Janáky C., (2018), “One-Step Electrodeposition of Nanocrystalline TiO₂ Films with Enhanced Photoelectrochemical Performance and Charge Storage”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1 (2), 851–858.
- [25] Doğan H. Ö., Ekinçi D., Demir Ü., (2013), “Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide”, *Surf. Sci.*, 611 54–59.
- [26] Teimouri R., Heydari Z., Ghaziani M. P., Madani M., Abdy H., Kolaheidou M., Asl-Soleimani E., (2020), “Synthesizing Li doped TiO₂ electron transport layers for highly efficient planar perovskite solar cell”, *Superlattices Microstruct.*, 145 (May), 106627.
- [27] Duan B., Zhou Y., Huang C., Huang Q., Chen Y., Xu H., Shen S., (2018), “Impact of Zr-Doped TiO₂ Photocatalyst on Formaldehyde Degradation by Na Addition”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (42), 14044–14051.
- [28] Shin E., Jin S., Kim J., Chang S. J., Jun B. H., Park K. W., Hong J., (2016), “Preparation of K-doped TiO₂ nanostructures by wet corrosion and their sunlight-driven photocatalytic performance”, *Appl. Surf. Sci.*, 379 33–38.
- [29] Athira K., Merin K. T., Raguram T., Rajni K. S., (2020), “Synthesis and characterization of Mg doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications”, *Mater. Today Proc.*, 33 2321–2327.
- [30] Murashkina A. A., Murzin P. D., Rudakova A. V., Ryabchuk V. K., Emeline A. V., Bahnemann D. W., (2015), “Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO₂”, *J. Phys. Chem. C*, 119 (44), 24695–24703.
- [31] 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 Appl. Nano Mater.*, 7 (3), 3012–3023.
- [32] Ai M., Zhang J., Wu Y., Pan L., Shi C., Zou J., (2020), “Role of Vacancies in Photocatalysis: A Review of Recent Progress”, *Chem. Asian J.*, 15 (22), 3599–3619.
- [33] Wang S. vd., (2019), “Anatase TiO₂ Nanorods as Cathode Materials for Aluminum-Ion Batteries”, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2 (10), 6428–6435.
- [34] Kaushik R., Samal P. K., Halder A., (2019), “Degradation of Fluoroquinolone-Based Pollutants and Bacterial Inactivation by Visible-Light-Active Aluminum-Doped TiO₂ Nanoflakes”, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2 (12), 7898–7909.
- [35] Liu D., Tian R., Wang J., Nie E., Piao X., Li X., Sun Z., (2017),

- “Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation”, *Chemosphere*, 185 574–581.
- [36] Murashkina A. A., Murzin P. D., Rudakova A. V., Ryabchuk V. K., Emeline A. V., Bahnemann D. W., (2015), “Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO₂”, *J. Phys. Chem. C*, 119 (44), 24695–24703.
- [37] Wu Y.-H., Wu T., Lin Y.-W., (2019), “Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide–sensitized titanium dioxide film”, *Mater. Res. Bull.*, 118 110500.
- [38] Bokhari S. W., Siddique A. H., Yue X., Singh H., Hayat M. D., Gao W., (2020), “A hybrid composite of rGO/TiO as a double layer electrode with improved capacitance performance”, *Int. J. Energy Res.*, 44 (14), 12197–12203.
- [39] Ramanathan S., Moorthy S., Ramasundaram S., Rajan H. K., Vishwanath S., Selvinsimpson S., Durairaj A., Kim B., Vasanthkumar S., (2021), “Grape Seed Extract Assisted Synthesis of Dual-Functional Anatase TiO₂ Decorated Reduced Graphene Oxide Composite for Supercapacitor Electrode Material and Visible Light Photocatalytic Degradation of Bromophenol Blue Dye”, *ACS Omega*, 6 (23), 14734–14747.
- [40] Anandhi P., Harikrishnan S., Senthil Kumar V. J., Lai W.-C., Mahmoud A. E. D., (2022), “The Enhanced Energy Density of rGO/TiO₂ Based Nanocomposite as Electrode Material for Supercapacitor”, *Electronics*, 11 (11), 1792.
- [41] Mendoza R., Rodriguez-Gonzalez V., Oliva A. I., Mtz-Enriquez A. I., Oliva J., (2020), “Stabilizing the output voltage of flexible graphene supercapacitors by adding porous Ag/N-doped TiO₂ nanocomposites on their anodes”, *Mater. Chem. Phys.*, 255 123602.
- [42] Wu L., Cao S., Ying Z., Huang W., Xu D., Zhu X., Song Y., (2019), “Al-Doped TiO₂ Nanotube Arrays Achieved by Using Low Boiling AlCl₃ as a Dopant Source for Supercapacitors”, *JES*, 166 (16), A3889–A3895.
- [43] Prashad Ojha D., Babu Poudel M., Joo Kim H., (2020), “Investigation of electrochemical performance of a high surface area mesoporous Mn doped TiO₂ nanoparticle for a supercapacitor”, *Mater. Lett.*, 264 127363.
- [44] Karuppuchamy S., Nonomura K., Yoshida T., Sugiura T., Minoura H., (2002), “Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells”, *Solid State Ion.*, 151 (1–4), 19–27.
- [45] Dağcı K., Alanyalıoğlu M., (2016), “Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 8 (4), 2713–2722.
- [46] Pholaupyphon W., Bulakhe R. N., Manyam J., In I., Paoprasert P., (2022),

- “Enhancing Supercapacitor Performance Using Carbon Dots as Versatile Additives in Both Titanium Dioxide-Based Electrodes and Sodium Sulfate Electrolytes”, *Energy & Fuels*, 36 (8), 4564–4576.
- [47] Xiao H., Guo W., Sun B., Pei M., Zhou G., (2016), “Mesoporous TiO₂ and Co-doped TiO₂ Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites as Electrodes for Supercapacitors”, *Electrochim. Acta*, 190 104–117.
- [48] Tyagi A., Singh N., Sharma Y., Gupta R. K., (2019), “Improved supercapacitive performance in electrospun TiO₂ nanofibers through Ta-doping for electrochemical capacitor applications”, *Catal. Today*, 325 33–40.
- [49] Ramadoss A., Kim S. J., (2013), “Improved activity of a graphene–TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor”, *Carbon*, 63 434–445.
- [50] Sharavath V., Sarkar S., Ghosh S., (2018), “One-pot hydrothermal synthesis of TiO₂/graphene nanocomposite with simultaneous nitrogen-doping for energy storage application”, *JEAC*, 829 208–216.
- [51] Yue H. Y., Guan E. H., Gao X., Yao F., Wang W. Q., Zhang T., Wang Z., Song S. S., Zhang H. J., (2018), “Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanowires-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite to Enhance Electrochemical Performance in Supercapacitor”, *ChemistrySelect*, 3 (44), 12455–12460.
- [52] Xiang C., Li M., Zhi M., Manivannan A., Wu N., (2012), “Reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for supercapacitor electrodes: shape and coupling effects”, *J. Mater. Chem.*, 22 (36), 19161.
- [53] Kale M. B., Borse R. A., Gomaa Abdelkader Mohamed A., Wang Y., (2021), “Electrocatalysts by Electrodeposition: Recent Advances, Synthesis Methods, and Applications in Energy Conversion”, *Adv. Funct. Mater.*, 31 (25), .
- [54] 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 Appl. Mater. Interfaces*, 4 (8), 3944–3950.
- [55] Li Z., Shi L., Franklin D., Koul S., Kushima A., Yang Y., (2018), “Drastic enhancement of photoelectrochemical water splitting performance over plasmonic Al@TiO₂ heterostructured nanocavity arrays”, *Nano Energy*, 51 400–407.
- [56] 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”, *Chem. Phys.*, 285 (1), 157–165.
- [57] Li Z., Wang S., Wu J., Zhou W., (2022), “Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 156 111980.

- [58] Zhang Z., Yu Y., Wang P., (2012), “Hierarchical Top-Porous/Bottom-Tubular TiO₂ Nanostructures Decorated with Pd Nanoparticles for Efficient Photoelectrocatalytic Decomposition of Synergistic Pollutants”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 4 (2), 990–996.
- [59] 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”, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 45 (4), 2729–2744.
- [60] 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”, *J. Chem. Eng.*, 382 123011.
- [61] Sambaza S. S., Maity A., Pillay K., (2020), “Polyaniline-coated TiO₂ nanorods for photocatalytic degradation of bisphenol A in water”, *ACS Omega*, 5 (46), 29642–29656.
- [62] Vasiljevic Z. Z., Dojcinovic M. P., Vujancevic J. D., Jankovic-Castvan I., Ognjanovic M., Tadic N. B., Stojadinovic S., Brankovic G. O., Nikolic M. V., (2020), “Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol–gel method”, *R. Soc. Open Sci.*, 7 (9), 200708.
- [63] Alkaykh S., Mbarek A., Ali-Shattle E. E., (2020), “Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation”, *Heliyon*, 6 (4), e03663.
- [64] Tichapondwa S. M., Newman J. P., Kubheka O., (2020), “Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye”, *Phys. Chem. Earth. Parts A/B/C*, 118–119 102900.
- [65] Peiris S., de Silva H. B., Ranasinghe K. N., Bandara S. V., Perera I. R., (2021), “Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis”, *JCCS*, 68 (5), 738–769.
- [66] Oladoye P. O., Ajiboye T. O., Omotola E. O., Oyewola O. J., (2022), “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater”, *RINENG*, 16 100678.
- [67] Zhang X., Fan X., Wang X., Deng T., Liu E., Chen B., (2020), “Facile fabrication of Co₂P/TiO₂ nanotube arrays photoelectrode for efficient methylene blue degradation”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 599 124875.
- [68] Wang H., Liang Y., Liu L., Hu J., Cui W., (2018), “Highly ordered TiO₂ nanotube arrays wrapped with g-C₃N₄ nanoparticles for efficient charge separation and increased photoelectrocatalytic degradation of phenol”, *J. Hazard. Mater.*, 344 369–380.

- [69] Yoo H., Hyeun Kim J., (2021), “Photoactive TiO₂/Cu₂O composite films for photocatalytic degradation of methylene blue pollutant molecules”, *Adv. Powder Technol.*, 32 (4), 1287–1293.
- [70] Wu J., Tao Y., Zhang C., Zhu Q., Zhang D., Li G., (2023), “Activation of chloride by oxygen vacancies-enriched TiO₂ photoanode for efficient photoelectrochemical treatment of persistent organic pollutants and simultaneous H₂ generation”, *J. Hazard. Mater.*, 443 130363.
- [71] Kaushik R., Gandhi S., Halder A., (2023), “Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants Coupled with Molecular Hydrogen Generation Using Bi₂O₃/TiO₂ Nanoparticle Arrays”, *ACS Appl. Nano Mater.*, 6 (6), 4297–4308.

ÖZGEÇMİŞ

Ebru TURGUT HİM 2021 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini bölüm derecesi ile tamamladı. 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve aynı zamanda yüksek lisans eğitimini Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında yapmaya başladı. 2022 yılından bu yana lisansüstü eğitime ve görevine Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde devam etmektedir.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Turgut Him E., Demir Ü., (2023) ‘Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit/Titanyum Dioksit’in Alüminyum ile Doplanması ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi’, 7. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Gebze, Kocaeli, Türkiye, 31 Mayıs-1 Haziran.

Turgut Him E., Demir Ü., (2023) ‘Investigation of Capacitive and Photocatalytic Properties of FTO-ERGO/TiO₂/Al Nanocomposites for Energy Applications’, 7th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Muğla, Türkiye, 17-21 Temmuz.