



**ZnO/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN
ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

Eftade Pınar GÜR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

2017

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZnO/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN
ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Eftade Pınar GÜR

KİMYA ANABİLİM DALI
Analitik Kimya Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ZnO/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN
ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER danışmanlığında, Eftade Pınar GÜR tarafından hazırlanan bu çalışma 31/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oyçokluğu (.../...)** kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 16.11.2017 tarih ve 45/9 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 112T791

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Eftade Pınar GÜR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

Sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/elektroindirgenmiş grafen oksit (ZnO/ERGO) nanokompozitler, oda sıcaklığında grafen oksit (GO) ve Zn^{2+} iyonlarını içeren sulu bir karışımdan elektrokimyasal ko-depozisyon metodu ile ilk kez elektrot yüzeyinde sentezlendi. Bir basamaklı katodik elektrokimyasal depozisyon ile sıra düzenli çiçek benzeri ZnO'nin oluşumu esnasında eş zamanlı olarak grafen oksitte grafene elektrokimyasal olarak indirgendii. ZnO/ERGO kompozitlerin morfolojik ve yapısal özellikleri Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX), Raman spektroskopisi ve fotoakım ölçümleri ile karakterize edildi. Kompozit materyaldeki hızlı yük iletimi ve çiçek benzeri ZnO/ERGO'nin yüksek derecedeki kristal yapısından dolayı hızlı ve tek düze fotoakım cevaplar elde edildi. ZnO/ERGO kompozit modifiye ITO elektrotun elektrokimyasal performansı amperometrik teknik ile incelendi ve sonuç elektrot 0,9962 korelasyon katsayısı ve kısa cevap süresi (<5 s) ile 3,7 ve 66,6 μM lineer cevap aralığında -700 mV'da hidrojen peroksit (H_2O_2) karşı mükemmel bir performans gösterir. Sonuçlar, bu ZnO/ERGO kompozitlerin saf ZnO çiçekleriyle karşılaştırıldığında önemli derecede yüksek bir elektrokatalitik etki gösterdi. Artan elektrokatalitik performans ZnO çiçekleri ve ERGO tabakaları arasındaki sinerji etkiye atfedilebilir.

2017, 113 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, elektrokimyasal depozisyon, metal oksit, ZnO, nanokompozit.

ABSTRACT

Master Thesis

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO/ERGO/ITO NANOCOMPOSITE ELECTRODES

Eftade Pinar GÜR

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Analytical Science

Supervisor: Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

Hierarchical flower-like ZnO/electroreduced graphene oxide (ZnO/ERGO) nanocomposites were synthesized on the ITO electrode surface for the first time through electrochemical co-deposition method from a aqueous mixture containing graphene oxide (GO) and Zn^{2+} ions at room temperature. During the formation of hierarchical flower-like ZnO nanostructures by one-step cathodic electrochemical deposition, the graphene oxide was electrochemically reduced to graphene simultaneously. The morphological and structural properties of the ZnO/ERGO composites were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Energy dispersive X-ray analysis (EDX), Raman spectroscopy and photocurrent measurement. Due to rapid charge transport in the composite materials and the highly crystalline structure of flower-like ZnO/ERGO, the photocurrent responses are exhibited fast and uniform. The electrochemical performance of the ZnO/ERGO composite modified ITO was investigated by amperometric technique, and the resulting electrode displays excellent performance towards hydrogen peroxide (H_2O_2) at -700 mV in the linear response range from 3,7 to 66,6 μM , with correlation coefficient of 0,9962 and short response time (<5 s). Results show that the ZnO/ERGO composites exhibited a remarkably enhanced electrocatalytic efficiency compared to pure ZnO flowers. The cause of the enhanced electrocatalytic performance could be ascribed to the synergistic effect between ZnO flowers and ERGO sheets.

2017, 113 pages

Keywords: Electrochemically reduced graphene oxide, electrochemical deposition, metal oxide, ZnO, nanocomposite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hep yanımda olan, benden her konuda destek, ilgi ve sabrını esirgemeyen hocam, Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, başta Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a, Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya, deneysel çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Buket UMAÇ'a, çalışma grubu arkadaşlarım Elif TEMUR'a, Mesut ERYİĞİT'e, Bingül KURT URHAN'a ve Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan değerli dostlarım Zafer EROĞLU, Dilek TEKE ve Hicran ÖNEM'e teşekkür ederim.

Ve en büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen sevgili babam Nevzat GÜR'e annem Süheyla GÜR'e, ablalarım Banu DUMAN'a, Yıldız GÜR'e, abilerim Ümit GÜR'e, Erkan DUMAN'a, kardeşim Kubilay GÜR'e ve yeğenim Rüya DUMAN'a sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eftade Pınar GÜR

Ekim, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Güneş Hücreleri.....	2
1.1.1. Birinci nesil güneş hücreleri.....	5
1.1.2. İkinci nesil güneş hücreleri.....	5
1.1.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri	6
1.1.4. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi	7
1.2. Yarı İletkenler.....	9
1.3. Element Olarak Karbon, Önemi ve Allotropları	15
1.4. GO /Metal ve GO/Metal Oksit Nanokompozitler	18
2. KAYNAK ÖZETLERİ	24
2.1. Grafenin Yapısı	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	42
3.1. Materyal.....	42
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	42
3.1.2. Elektrotlar	44
3.1.2.a. Referans elektrot	44
3.1.2.b. Karşıt elektrotlar	46
3.1.2.c. Çalışma elektrotları.....	47
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit	49
3.1.4. Kimyasallar ve çözeltiler	49
3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)	50
3.2. Yöntemler.....	51
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	51

3.2.1.a. Dönüşümlü voltametri tekniği	51
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri	54
3.2.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	54
3.2.2.b. X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi.....	57
3.2.2.e. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS veya EDX).....	63
3.2.2.f. Fotoakım ölçümleri	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	65
4.1. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Elektrokimyasal Depozisyonu	67
4.2. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyonu	72
4.2.1. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin morfolojik karakterizasyonu	72
4.2.2. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin yapısal analizi	83
4.2.2.a. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XRD ile yapısal analizi	83
4.2.2.b. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XPS ve EDS ile analitik analizi	88
4.2.2.c. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin raman analizi	94
4.3. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin fotoelektrokimyasal karakterizasyonu	96
4.4. ZnO/ERGO Modifiye ITO Elektrotlar ile H ₂ O ₂ 'nin Elektrokimyasal Belirlenmesi	98
5. SONUÇLAR.....	103
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	114

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
Å	Angstrom
cm	Santimetre
d	Ortalama partikül boyutu
dk	Dakika
E	Enerji
E _f	Bantlar arası boşluk
eV	Elektron volt
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin
meV	Mili elektron volt
M	Molar
mL	Mililitre
mV	Milivolt
nm	nano metre
Vs	Voltsaniye
θ	X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
μA	Mikroamper
μM	Mikromolar
Ω	Ohm

Kısaltmalar

CNT	Karbon nanotüp
DSSC	Boya duyarlı güneş hücreleri

ERGO	Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit
ITO	İndiyum kalay oksit
PEC	Fotoelektrokimyasal hücreler
PV	Fotovoltaik teknolojisi
QD	Kuantum nokta
QDSSC	Kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	Ultra viyole
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi
XPS	X-Ray fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2. Birinci (I), ikinci (II) ve üçüncü (III) nesil PV teknolojileri için (sırasıyla, silikon esaslı, ince filmler ve gelişmiş ince filmler) verim-maliyet grafiği ...	4
Şekil 1.3. Tipik bir QDSSC'nin yapısı ve çalışma prensibi	8
Şekil 1.4. (a) İletken, (b) yarı iletken ve (c) yalıtkan maddeler için enerji bantları.....	10
Şekil 1.5. Bazı yarı iletkenlerin iletken bant pozisyonları	11
Şekil 1.6. ZnO'e ait hekzagonal würtzit yapısının gösterimi	13
Şekil 1.7. ZnO kristal yapılarının çubuk ve top gösterimi	13
Şekil 1.8. Karbon temelli yapılar	17
Şekil 1.9. Bütün grafit formların temeli.....	18
Şekil 1.10. Grafen tabanlı kompozit materyal	20
Şekil 1.11. Grafen ve metal oksitler arasındaki sinerjik etkilerle grafen/metal oksit kompozitlerinin hazırlanma şeması.....	21
Şekil 1.12. Grafit oksit veya grafen levhalar üzerine metal parçacıklarının tutturulması için önerilen bir oluşum yolunu gösteren şema	22
Şekil 2.1. Yarıiletken (n- veya p-tipi) yapılan çalışma elektrodu ve karşıt elektrottan oluşan fotoelektrokimyasal hücrelerin farklı tipleri.....	26
Şekil 2.2. Grafenin yapısı	34
Şekil 2.3. Grafen kompozit malzemelerinin farklı yapılarının şematik gösterimi.....	35
Şekil 2.4. (a) Grafit (b) GO (c) ERGO numunelerinin XRD verileri.....	36
Şekil 2.5. (a) G-ZnO ve ZnO'in XRD ve (b) G-ZnO hibridinin Raman spektrumları....	37
Şekil 2.6. (a) ZnO ve (b) G-ZnO hibridinin SEM görüntüleri	38
Şekil 2.7. (a) GO (b) ZnO Nano kristalleri ve (c) ZnO/GO nanokompozitin XRD verileri	39
Şekil 2.8. Elektrodpozisyon ile hazırlanan (a) Zn filminin, (b) GO ve (c) Zn/rGO filminin Raman spektrumu.....	40
Şekil 2.9. (a) Zn filmi ve (b) Zn/rGO filminin SEM görüntüleri	41
Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre standları	42

Şekil 3.2. Çalışmalarımızda kullanılan elektrokimyasal hücre sisteminin şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.3. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları	44
Şekil 3.4. Bir Ag/AgCl referans elektrot	46
Şekil 3.5. Platin tel karşıt elektrotlar.....	47
Şekil 3.6. İndium kalay oksit (ITO) çalışma elektrotları	48
Şekil 3.7. Elektroanalitik cihazlar için genel şema	51
Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı potansiyel değişimi	53
Şekil 3.9. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) yarı dönüşümlü voltamogramlar	53
Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi	55
Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobunda, örnek yüzeyden alınan sinyallerin şematik gösterimi	56
Şekil 3.12. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi	58
Şekil 3.13. X ışınları emisyon spektroskopisinin şematik gösterimi	59
Şekil 3.14. XPS spektrumu oluşumunun şematik gösterimi.....	60
Şekil 3.15. XPS yönteminin temel prensibi	61
Şekil 3.17. Fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.....	64
Şekil 4.1. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide (pH:4) ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	69
Şekil 4.2. GO ve 0,1 M KNO_3 içeren pH'ı 4 olana asetat tamponu içerisinde ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	70
Şekil 4.3. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -500 mV'da 20 dakika boyunca depozit edilen ZnO 'e ait a) düşük büyütme (5000x) b) yüksek büyütme (30000x) SEM görüntüleri	75
Şekil 4.4. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 20 dakika boyunca depozit edilen ZnO 'e ait a) düşük büyütme (5000x) b) yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüleri	76

Şekil 4.5. 0,1 M KNO ₃ ve GO (1 mg/ml) çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde - 1100 mV'da 1 saat boyunca depozit edilen ERGO tabakasına ait a) düşük büyütme (8000x) b) yüksek büyütme (27000x) SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.6. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve GO içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 2 saat boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri	80
Şekil 4.7. ZnO'nin üç farklı doğal kristal yönelimine ait birim hücre gösterimleri	84
Şekil 4.8. GO içeren ve içermeyen 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M KNO ₃ çözeltilerinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da 2 saat boyunca depozit edilen ZnO ve ZnO/ERGO filmlerine ait XRD difraktogramları.....	87
Şekil 4.9. ITO elektrot üzerinde 0,3 M Zn ²⁺ iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO ₃ içeren çözeltiden -1100 mV'da elektrodepozit edilen ZnO/ERGO ince filmine ait a) Genel tarama b) C 1s'nin c) Zn 2p'nin d) O 1s'in XPS spektrumları ..	91
Şekil 4.10. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait EDS spektrumu.....	93
Şekil 4.11. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait Raman spektrumu	94
Şekil 4.12. Kesikli yapay güneş ışığı altında sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO kompozit filminin fotoakım geçişi	96
Şekil 4.13. 1 µM H ₂ O ₂ içeren pH 7 tamponunda, a) boş ITO, b) ZnO-, c) ERGO- ve d) ZnO/ERGO modifiye edilmiş ITO elektrotların voltamogramları	100
Şekil 4.14. pH 7 fosfat tamponu içerisinde ZnO/ERGO modifiye ITO elektrotun H ₂ O ₂ 'in farklı konsantrasyonlarda eklenmesine ait amperometrik cevaplar	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. ZnO’ın fiziksel özellikleri.....	14
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanış yöntemleri	50
Çizelge 4.1. GO, ERGO ve ZnO/ERGO’nun C _{1s} XPS spektrumları ve bağlanma enerjilerinin yüzde dağılımları	89



1. GİRİŞ

Fosil yakıtların aşırı kullanımına dayalı küresel ısınma ve bununla ilişkili iklim değişikliği geleceğimiz için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmemize sebep olmuştur. Büyük ölçekli talebi karşılamak için birkaç enerji kaynağı araştırılmaktadır. Bu kaynaklar; rüzgâr türbinleri, hidroelektrik, dalga ve gelgit enerjisi, güneş pilleri ve güneş enerjisini içermektedir. Bu kaynaklar arasında güneş enerjisi kullanan fotovoltaiik (PV) teknolojisi artan enerji talebine çözüm olarak büyük ilgi görmektedir. Güneş, gezegenimizin enerji ihtiyacını önemli miktarda sağlamaktadır. Yılda 3×10^{24} J olmak üzere güneş tarafından sağlanan enerji küresel talepten yaklaşık olarak 10.000 kat daha fazladır. Diğer bir deyişle, %10 verime sahip güneş pilleri ile dünya yüzeyinin %0,1'ini örtmek, bugün ki ihtiyacın tamamını karşılamaktadır.

PV hücreler kullanılarak güneş enerjisi, elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve bir bataryada kimyasal enerji halinde depolanabilir. Bu sırada fotoaktif elektrotlar ile suyun elektrolizi gerçekleşir. Sudan H_2 elde edilir ve bilinen en temiz enerji kaynağı olarak saklanabilir. Bu konudaki araştırmaların çoğu suyu yüksek verimlilikle parçalayabilecek, uygun bant enerjisine sahip, suyla temas halinde kararlı olan yarıiletken elektrotların geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Kabul edilebilir güneş enerjisi dönüşüm verimi için, yarıiletkenin bant aralığı enerjisi 2,2 eV'dan daha küçük olmalıdır. Fakat bu aralıkta enerjiye sahip çoğu yarıiletken sulu ortamda fotokimyasal olarak kararlı değildir ve fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan bazı bileşik yarıiletkenlerin (GaAs, InAs, InP, Cd ve Pb bileşikleri vs.) toksik özelliklerinden dolayı kullanımları sınırlıdır. Fotokimyasal olarak kararlı olan yarıiletkenlerin çoğu ise ZnO, Cu_2O ve Fe_2O_3 gibi metal oksitlerdir. Yarıiletken özelliğe sahip metal oksitler, toksik özellik göstermemeleri ve kimyasal kararlılıklarından dolayı en ideal malzeme olarak bilinmektedir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların temel amacı; metal oksitlerin band enerjilerini ve yük transfer özelliklerini iyileştirmek için elektrokimyasal metot

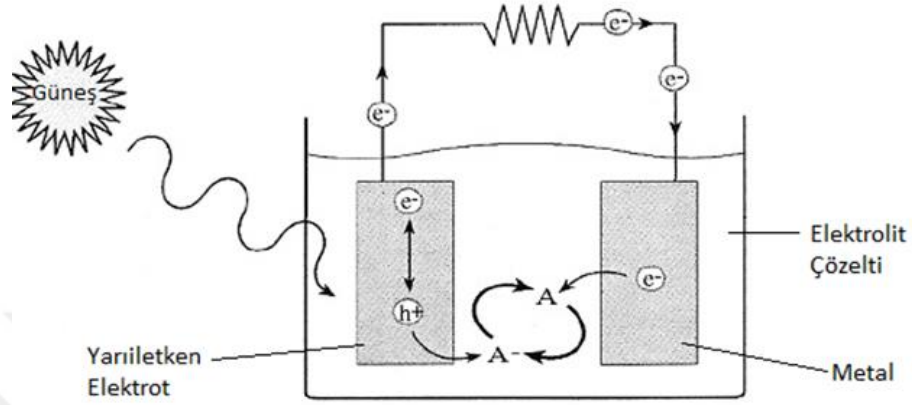
kullanarak nano boyutta malzeme hazırlamak ve böylece görünür bölge spektrumunun büyük bir kısmını absorplama kapasiteleri hususundaki zayıflıklarını gidermektir.

1.1. Güneş Hücreleri

Canlılığın en temel gereksinimi enerjidir ve canlı nüfusunun artışıyla birlikte bu enerji gereksinimi hızlı bir şekilde artmaya devam etmektedir. Fosil yakıtların enerji ihtiyacını karşılama amacıyla aşırı kullanımına dayalı küresel ısınma ve buna bağlı iklim değişikliği geleceğimiz için bir tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca her geçen gün endüstrileşmenin hızla artması ve teknolojinin gelişimi enerji kaynaklarının tüketimini de artırmaktadır. Büyük ölçekli enerji talebi, alternatif enerji kaynağı olarak temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmemize neden olmuştur. Doğadaki enerji potansiyelleri genellikle insanların hizmetine elektrik enerjisine çevrilerek sunulmaktadır. Yeryüzündeki ekolojik ve biyolojik sistemlerin enerji kaynağı da Güneş'tir. Güneş, gezegenimizin enerji ihtiyacını önemli miktarda karşılamaktadır. Dünya yüzeyi, mevcut enerji kaynaklarının 10 katı kadar güneş enerjisi almaktadır. Yalnız bir saatte Dünya'ya ulaşan güneş ışığından gelen enerji ($4,3 \times 10^{20}$ J), bir yıl içinde gezegendeki enerji tüketimini yerine getirmek için yeterlidir ($4,1 \times 10^{20}$ J) (Jun *et al.* 2013).

İnsanoğlu sahip olduğu bugünkü teknolojiye, çoğu zaman doğayı gözlemleyip onu taklit etme çabaları sonucu ulaşmıştır. Yapay fotosentezle elektrik enerjisinin üretilmesini sağlayan fotovoltaiik hücreler bunun en güzel örneğidir. Bilindiği gibi, fotosentezde yeşil yapraklardaki klorofil molekülleri güneş ışınlarını absorplayarak elektronları oluştururlar ve bu elektronlar su ve karbondioksitin kullanıldığı karbonhidrat ve oksijen oluşum mekanizmasında rol alırlar. Fotovoltaiik hücrelerde ise güneşten gelen ışınlar doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu bağlamda güvenilir, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş pilleri, enerji problemlerini çözecek güçlü bir alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir. Bir solar güç teknolojisi olan fotovoltaiik hücreler yarı iletken malzemelerden üretilen elektronik aygıtlardır (Şekil

1.1). Hidrojen, en uygun ve yapay fotosentez ile H_2O 'dan elde edilebilecek çevre dostu en önemli yakıt kaynağı olarak görülmektedir.



Şekil 1.1. Fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

PV etki ilk defa 1839 yılında Fransız fizikçi Edmond Becquerel tarafından gözlenmiştir ve 1883 yılında Charles Fritts tarafından selenyum yarıiletkeni üzerine çok ince altın tabaka kaplanmasıyla güneş pilleri elde edilmiştir. PV endüstrisi geçen birkaç yıldır teknolojik ve ekonomik avantajları sebebiyle üstel büyüme göstermektedir. Bununla birlikte, fotovoltaiğin enerji üretiminde diğer kurulan teknolojilere kıyasla rekabetçi bir hale getirilmesi için hala çabalar gerekmektedir (Liu *et al.* 2012).

Fotovoltaiğin alanındaki en büyük zorluk, yüksek verimli, ucuz ve sağlam PV'lerin üretimini sağlayacak istenilen elektriksel ve optik özelliklere sahip yeni tip gelişmiş malzemeler geliştirmektir. Günümüzde, kristalin silikon esaslı PV'ler, verimli, sağlam ve nispeten düşük maliyetli cihazların büyük ölçekli üretimi açısından en iyi imkânları sunmaktadır (Hod *et al.* 2014).

Temiz enerji teknolojisine olan talebin karşılanması sebebiyle, güneş ışığının tutulması ve depolanması için yeni ve verimli yollar bulmak akademik ilgiyi üzerine çekmiştir. İlgili çabalar hem ekonomik olarak uygulanabilir güneş hücreleri yapımı için ışık toplayıcı cihazların tasarımına hemde verimli enerji depolama aygıtlarının gelişimine

i (I), ikinci (II) ve üçüncü (III) nesil PV teknolojileri için (sırasıyla geleneksel, ince film ve gelişmiş ince filmler) verim-maliyet grafiği (Jun *et al.* 2013).

Güneş hücre teknolojileri, boya duyarlı nanokristalin güneş pilleri, heterojinasyon güneş pilleri ve hibrid organik-inorganik güneş pillerini içeren geniş bir yelpazede araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Kronolojik olarak, güneş hücreleri teknolojileri üç nesle ayrılmıştır. Birinci nesil fotovoltaik hücreler; kristal silisyum fotovoltaik teknolojisidir ve tek kristal halindeki bir yarı iletken üzerine kuruludur (Jun *et al.* 2013). Kum, silisyum oksit (SiO_2) bileşiğinden elde edilmekle beraber yerkabuğunun %27'sini oluşturur. İkinci nesil fotovoltaik güneş hücrelerinde, inorganik ince film yapısından yararlanılarak, yarı iletken malzemeler geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanmaktadır. Fotovoltaik üretiminde kullanılabilecek birçok yarı iletken malzeme düşük maliyetlerde metal, plastik veya cam yüzeylere kaplanabilmektedir (Ballıpınar 2012). Üretimleri daha ucuzdur, ancak amorf ince film güneş hücrelerinde %14'ten az olan verimlilik, birinci nesil kristal silisyum fotovoltaik hücresinin sergilediği verimlilikten daha düşüktür. Teorik olarak, fotovoltaik güneş hücreleri, Shockley-Queisser termodinamiği tarafından belirlenen bir sınır olan %33'lük bir maksimum

verimlilik sergilemelidir. Dolayısıyla, daha düşük üretim maliyetiyle %33'ün üzerinde verimlilik elde edebilmek için yeni bir nesil güneş hücresi teknolojisi gereklidir. Bu atılımın başlangıcı üçüncü nesil fotovoltaiik hücrelerdir. Üçüncü nesil fotovoltaiik hücrelerin geliştirilmesi ile daha düşük üretim maliyetiyle yüksek verimli cihazlar elde etmek mümkündür. Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), kuantum nokta duyarlı güneş pilleri (QDSSC), kolloidal kuantum nokta güneş pilleri (CQD) ve organik güneş pilleri bu kategoriye giren güneş hücresi örnekleridir (Jun *et al.* 2013).

1.1.1. Birinci nesil güneş hücreleri

Güneş hücrelerinde ticari olarak daha çok tercih edilen yapı silisyum (Si) tabanlı p-n eklem diyot güneş hücresi yapısıdır (Li *et al.* 2006). Silisyum oksitin yüksek sıcaklık altında karbon ile girdiği tepkimeler neticesinde %98 saflıkta silisyum (Si) ve yan ürünler olarak da karbondioksit ve karbonmonoksit elde edilir. Saflaştırma aşamasından sonra sıcaklık 1400°C dereceye çıkarılarak silisyum eriyik hale getirilir, çeşitli yöntemler kullanılarak kontrollü biçimde soğutma ile çoklu veya tek kristal kütükler elde edilmektedir. Elde edilen bu kütükler ince testereler yardımıyla dilimlenerek güneş hücrelerinin altyapısı olan kristal silisyum pullar üretmek için kullanılmaktadır (Ballıpınar, 2012). Özel tasarlanmış kristal Si güneş hücreleri ile verimin arttığı bilinmektedir. Kristal silisyum güneş hücreleri laboratuvar ortamında %24 ve endüstride %12 ile %16 arasında değişiklik gösteren etkili bir verime sahiptir. Ayrıca kristal silisyum güneş pilleri dayanıklılık, mükemmel kararlılık ve güvenilirliğe sahiptir. Bununla birlikte yüksek üretim maliyeti ve üretim sırasında zehirli kimyasalların kullanılması silisyum tabanlı güneş hücrelerinin yaygın olarak kullanılmasına engel olmaktadır. Üretim güçlükleri nedeniyle ticari olarak daha basit güneş hücreleri tercih edilmektedir (Li *et al.* 2006).

1.1.2. İkinci nesil güneş hücreleri

İkinci nesil güneş hücreleri inorganik ince filmlerden oluşmaktadır. İnorganik ince film güneş hücreleri materyali olarak ilk defa 1970'te amorf silisyum güneş hücreleri

çalışılmıştır ve 1980’li yıllarda Amerika’da ticari olarak elde edilmeye başlanmıştır. Laboratuvar şartlarında %13’lük verim ve %4 ile %8 arasında modül verimliliği elde edilmiştir (Yang *et al.* 1997). Yüksek verimde güneş hücreleri elde etmek için bakır indiyum diselenit (CIS güneş hücreleri) ve kadmiyum tellür (CdTe) gibi III-V veya II-VI bileşik yarıiletkenleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bu yarıiletkenlerden yüksek verimde güneş hücreleri elde edilmesine karşılık bant aralığının değiştirilmesindeki zorluklar, yüksek sıcaklık ve yüksek vakum içeren üretim işlemlerinin yüksek maliyeti ve özellikle CdTe tabanlı yarıiletkenlerin yüksek toksik içeriği bu yarıiletkenlerin tercih edilmeme sebebidir (Fthenakis *et al.* 1995). Bu inorganik güneş hücreleri, geleneksel şebeke elektriği ile rekabet etmek için hala çok pahalıdır. Organik veya polimer malzemeler kullanılarak yapılan alternatif yaklaşımlar, düşük maliyet, hafiflik ve esneklik nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Liu *et al.* 2012).

1.1.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri

Ekonomik olarak uygulanabilir ve yüksek verimli güneş hücreleri geliştirmek, bilim insanlarını zorunlu olarak araştırmaya sevk etmiştir. Yarı iletken kuantum noktaları (QD), nano kristallerdir ve çok yönlü optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı yeni nesil güneş hücreleri için uygun bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Silikon tabanlı fotovoltaiklere göre nispeten düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek verimli bir alternatif olarak, kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri (QDSC) son yıllarda büyük ilgi görmekte ve gelecek nesil güneş hücreleri için umut verici bir gelişme olarak gösterilmektedir. QDSC’ler, ilk kez 1991 yılında Oregon ve Greatzel tarafından boya duyarlı güneş hücre (DSC’ler) türevleri olarak ifade edilmiştir (Tian *et al.* 2014; Shen *et al.* 2016).

QDSSC’ler ve DSSC’ler arasındaki fark, güneş ışığını toplamak için kullanılan duyarlaştırıcılardır. DSSC’lerde bu bir metal organik kompleks veya organik boya molekülü iken QDSSC’lerinde inorganik bir yarıiletken malzeme olan QD’lardır (Emin *et al.* 2011). Boya duyarlı güneş hücrelerinin yüksek veriminden ilham alınarak geliştirilen CdS, CdSe, PbS, PbSe, InP ve InAs gibi nano boyutlu inorganik yarıiletken

nanokristaller (kuantum nokta), eşsiz boyut ve şekle bağlı absorpsiyon özelliklerinden dolayı QD duyarlı güneş hücrelerinin uygulamasında ışık toplayıcı olarak son zamanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2010).

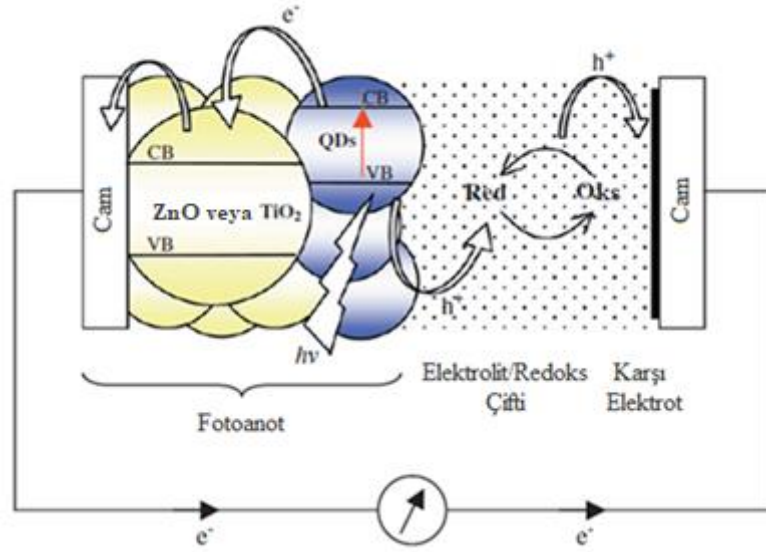
Kuantum nokta duyarlı (QD) güneş hücreleri, soğurucu (absorplayıcı) malzeme olarak kullanılan kuantum noktalarının boyutlarını değiştirerek soğurulacak dalga boyunu değiştirmeye imkân tanıyan bir güneş hücresi tasarımıdır (Kamat 2008). Bununla birlikte, QDSC'lerin, kuantum noktalarının (QD) boyutuna bağlı olarak ayarlanabilir yasak enerji bant aralığı (boyut kuantlama özelliği), yüksek ekstinksiyon (emisyon) katsayısı, darbeli iyonizasyon ile tek bir fotonla etkileşmesi sonucu çoklu eksiton üretimi (MEG), su ve oksijene karşı yüksek kararlılık gibi sıradışı optik ve elektriksel (opto elektronik) özelliklerinden dolayı, organik boyalar yerine foto duyarlı olarak yarı iletken kuantum noktalar (QD'lar) kullanılmaktadır. QDSC'lerin teorik fotovoltaiik dönüşüm verimliliği (PCE), QD'ların MEG etkisi açısından, Shockley-Queisser sınırına göre yarı iletken güneş hücrelerinden (%31) çok daha yüksek değerlere (%42'ye kadar) ulaşabilir (Sero *et al.* 2009; Tian *et al.* 2014; Tian *et al.* 2016).

1.1.4. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi

Shockley-Queisser sınırı olarak da bilinen fotovoltaiik dönüşüm verimliliği için termodinamik limit, 1 güneş aydınlatması altında tek bir güneş hücresi için %33'tür. Son zamanlarda, bu limiti aşma girişimleri boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ve kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri (QDSSC) içeren fotoelektrik kimyasal güneş pili (PESC) ailesi gibi üçüncü nesil sistemlerin ortaya çıkışı ile gerçekleştirilmektedir. Bir QDSSC'si, dar bant aralıklı yarı iletken nano kristal, karşıt elektrot ile duyarlı hale getirilen mezo gözenekli geniş bant aralıklı yarı iletken (genellikle TiO_2 veya ZnO) ve redoks elektrolit çözeltisinden meydana gelmektedir (Hod *et al.* 2014).

Fotovoltaiik hücrenin aydınlatılmasının sonra, yasak enerji bant aralıklı TiO_2 veya ZnO (fotoanot) gibi filme tutturulan QD'lar, gelen ışığı (fotonları) absorbe etmektedir. Bu, QD'lar valans (değerlik) bandından iletkenlik bandına bir elektronun uyarılmasına

neden olmaktadır. Bu yolla, uyarılmış elektronlar anota hareket etmektedir. Eksiton olarak adlandırılan, elektrostatik olarak bağlı elektron hol çifti QD/TiO₂ ara yüzeyinde ayrılmaya sebep olmaktadır. Uyarılmış elektronların TiO₂ veya ZnO fotoanota aktarılmasıyla QD'lar oksidasyona uğramaktadır. Ayrıca, TiO₂ veya ZnO fotoanota aktarılan elektronlar, dış yük yoluyla karşıt elektrota (katoda) taşınmaktadır. Bu arada oksidasyona uğramış QD'lar, QD duyarlaştırıcısının taban durumunu yeniden üreten redoks çiftlerinden gelen elektronları kabul etmektedir. Sonuç olarak, oksidasyona uğramış QD'lar, indirgendiği yerde karşıt elektroda yayılmaktadır. Bu bir döngünün tamamlanması anlamına gelmektedir. Elde edilen güç, yarıiletken nanokristaller tarafından absorplanan fotondan kaynaklanmaktadır (Emin *et al.* 2011). Şekil 1.3'te QDSSC'nin yapısı ve çalışma prensibi verilmektedir.



Şekil 1.3. Tipik bir QDSSC'nin yapısı ve çalışma prensibi (Jun *et al.* 2013)

Duyarlılaştırıcı olarak geniş bant aralıklı geleneksel TiO₂ ve ZnO yarı iletken gözenekli nanokristalin filmler hem DSSC'lerde hem de QDSSC'lerde kullanılmıştır. Yüksek elektron mobilitesine sahip olduğundan dolayı ZnO, bir foto elektrot olarak mükemmel bir aday malzeme olarak kabul edilmektedir. Buna ek olarak, ZnO yarı iletkeni kolayca NRs ve NWs gibi anizotropik yapılar oluşturabilir. ZnO, direkt elektron taşıma için kısa ulaşım mesafeleri sağlayarak ZnO NRs'in yapısı için omurga görevi görebilir. Ayrıca,

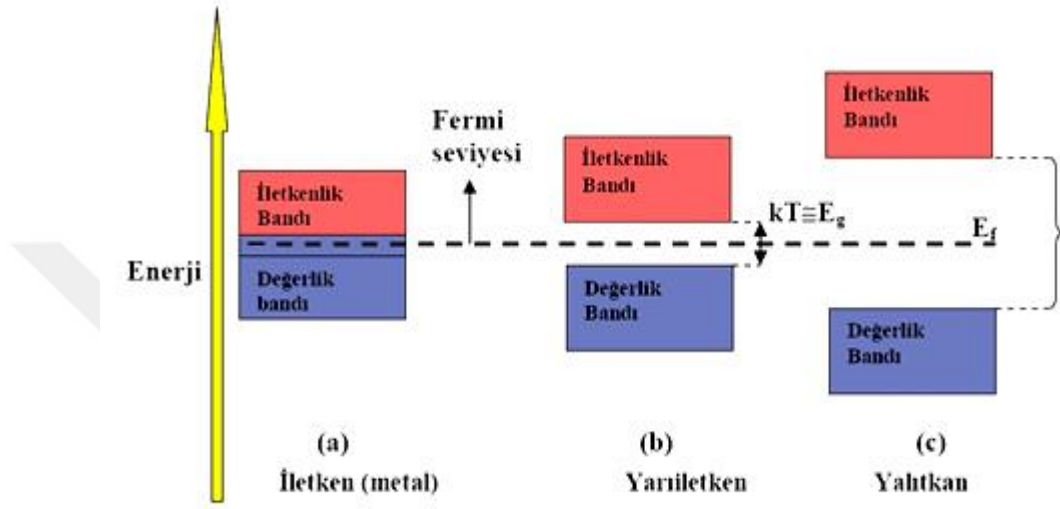
1D yapısına (YR ve NW) dayanan QDSSC'ler, düşük yüzey alanlarından dolayı, QD yüklenmelerinin azalmasına yol açması nedeniyle beklendiği kadar yüksek mevcut dönüşüm verimliliğine ulaşmamıştır. Nanopartikül ile birleştirilmiş ZnO NR'lerin hiyerarşik yapıları, DSSC performansını arttırmanın etkili bir aracı olarak tanımlanmıştır. QDSSC'ler DSSC'lerden biraz farklı yapıya sahip olmalarına rağmen, hiyerarşik olarak yapılandırılmış fotoelektrodun montaj yöntemi ile QDSSC'lerin performansında iyileştirilmelere neden olacağı öngörülmüştür (Tian *et al.* 2014).

1.2. Yarı İletkenler

Malzemeler elektriksel özelliklerine göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılır. Yarı iletkenlerin öz dirençleri oda sıcaklığında $10^{-2} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 'dir. İletkenlerde, iletkenlik bandı değerlik bandı ile çakışır ve elektronlar, katı içindeki tüm atomları serbestçe taşıyabilir ve değerlik bandındaki boş deliklere erişilebilir (Kondarides 2010). İletkenlerin elektrik direnci çok düşük bir değere sahiptir. İletkenlerde, valans elektronları iletkenlik bandında serbestçe hareket etmektedir (Kurbanoglu 2006). Yalıtkanlarda ise iletkenlerin aksine, değerlik bandı ve iletkenlik bandı büyük bir boşluk ile ayrılmıştır. Değerlik bandı elektronlar tarafından işgal edilirken, iletkenlik bandı boştur. Yalıtkanlardaki bant aralığı değeri büyük değerlere sahiptir. Yani yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafe, elektronlar tarafından erişilecek enerji eşiğinden daha büyüktür (Avşar 2013).

Yarı iletken malzemelerden; gündelik hayatta kullanılan transistör, bilgisayar, anahtar, ışık yayan diyotlar, sensörler, dokunmatik ekranlı LCD monitörler, optik filtreler gibi pek çok elektronik devre elemanı yapılabilmektedir. Yarı iletken metal oksitler, kendi kendini temizleme uygulamalarında, fotokatalistlerde ve gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak bilinen yarı iletken metal oksitlere örnek olarak ZnO, Fe₂O₃, TiO₂, CdS ve ZnS bileşikler verilebilir (Linsebigler *et al.* 1995; Gadzhiev 2003). Şekil 1.4'te iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar için enerji bantları şematik olarak gösterilmiştir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji aralığı bulunmayan malzemelere iletken, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji

aralığı elektronların atlayabileceği kadar küçük olan malzemelere yarı iletken ve elektronların atlayamayacağı kadar büyük olan malzemelere yalıtkan denir (Sarıkaya 2003).

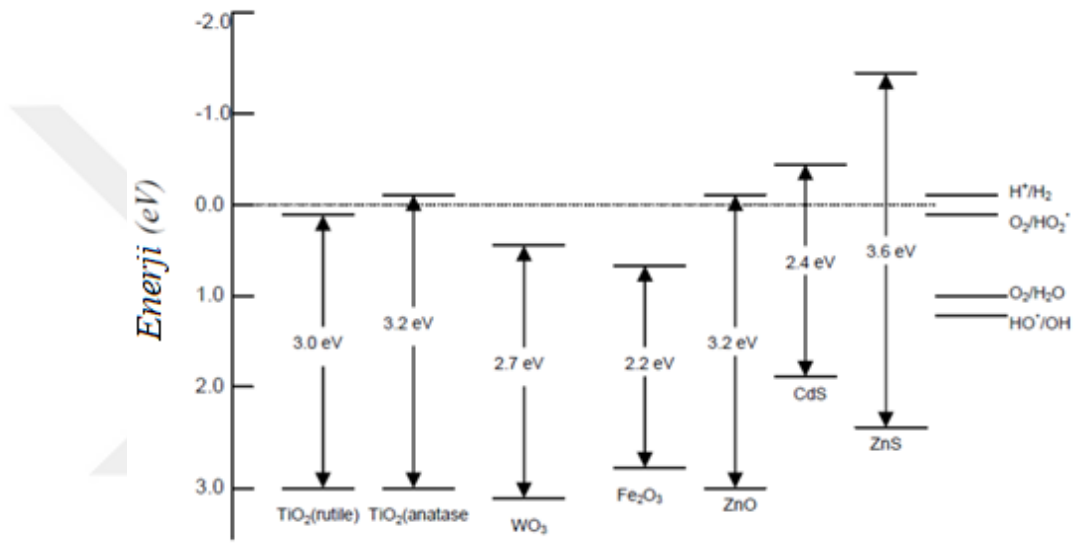


Şekil 1.4. (a) İletken, (b) yarı iletken ve (c) yalıtkan maddeler için enerji bantları

Yarı iletkenler normal halde yalıtkanlardır. Fakat optiksel uyarılma, ısııl işlem uygulaması, manyetik etki altında bırakma gibi yöntemlerle yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Bu şekilde bir miktar valans elektronu serbest hale geçer ve böylece yarı iletkenler belirli oranda iletkenlik özelliği kazanır. Yarı iletkenlerin bu yöntemlerle iletkenlik özelliği kazanması geçici olup dış etki kalkınca valans elektronlar tekrar eski haline döner. Ayrıca, bu tür yarı iletkenlerin yukarıda saydıklarımızın dışında içlerine bazı özel maddeler ilave edilerek de iletkenlikleri artırılabilir (Yanış 2008).

Bir yarı iletkene yeterli miktarda enerji verildiğinde, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması ile yarı iletkenler iletken hale gelmektedir. Bu uyarılma ile değerlik bandında boşluklar bırakılmaktadır ve bundan dolayı elektron-boşluk çiftleri (EHPs) oluşmaktadır. Bu elektron-boşluk çiftleri iyi bir etkileşim halinde olduğunda “eksiton” olarak adlandırılır (Çoğal 2009).

Yarı iletkenlerin iletkenliği, elektronların termal uyarımıyla arttırılabilir. Yani, yarı iletkenlerin çoğunda elektrik iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Buna iyi bir örnek olarak ZnO verilebilir. ZnO'nin elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça artmaktadır. Yarı iletkenlerde fotonların enerjisi elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına yükseltmektedir (Kurbanoglu 2006). Bazı yarı iletkenlerin bant enerjileri Şekil 1.5'te verilmektedir.



Şekil 1.5. Bazı yarı iletkenlerin iletken bant pozisyonları (Korkmaz Erdural 2012)

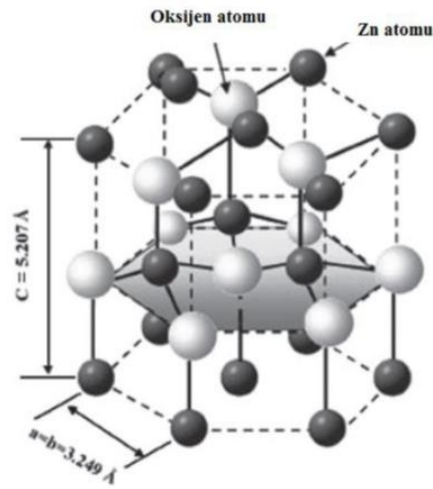
Çinko oksit (ZnO) günümüzde birçok teknolojik uygulama alanı olan ve kristal yapıya sahip bir yarıiletkenidir. Tabiatta basit element halinde bulunabildiği gibi laboratuvar ortamında bileşik halinde de elde edilir. ZnO, çevre dostu, kolay elde edilebilir ve ucuz bir malzeme olmasının dışında, elektro-optik aygıtlar için istenen pek çok özelliği birlikte bulundurmasıyla yarıiletken çalışmalarında hem teknolojik hem de bilimsel öneme sahiptir. Ayrıca, ZnO'nin radyasyon dayanıklılığı, yarıiletkenler içerisinde en yüksek olması nedeniyle günümüzde yoğun olarak araştırılmakta ve çalışılmaktadır (Özgür *et al.* 2005).

II. grup elementi olan Zn ve VI. Grup elementi olan O, ZnO bileşik yarı iletkenini meydana getirmektedir. ZnO yarı iletkeni, görünür dalga boyunda şeffaf bir metal

oksittir. ZnO 300 K'de $\sim 3,37$ eV'luk geniş ve yasak enerji aralığına, 60 meV'luk yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip n tipi bir yarıiletkenidir. Bu özelliklerinden dolayı yarı iletkenler arasında önemli bir yere sahiptir (Vaseem *et al.* 2010; Manzano *et al.* 2013). Elektrokimyasal olarak aktif, kimyasal olarak kararlı olması, yüksek termal iletkenliği, yüksek elektron mobilitesi, UV bölgesindeki yüksek absorbanası ZnO'nin en iyi bilinen özelliklerindendir (Bley *et al.* 2015). Buna ilaveten optoelektronik uygulamalar için umut verici bir materyal olarak kabul edilmektedir (Djurisic and Leung 2006).

ZnO, yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ve doğrudan geniş bant aralığına (3,37 eV) sahip geniş bir uygulama yelpazesi ile stratejik, fonksiyonel, umut verici ve çok yönlü bir inorganik malzeme olarak tanımlanmaktadır (Sirelkhatim *et al.* 2015). Mükemmel elektriksel ve optik özellikleriyle güneş pilleri, lazerler, fotodetektörler, kimyasal sensörler, fotokatalizörler ve ışık yayan diyotlar için bir perspektif malzemesi olarak düşünülmektedir (Yang *et al.* 2012).

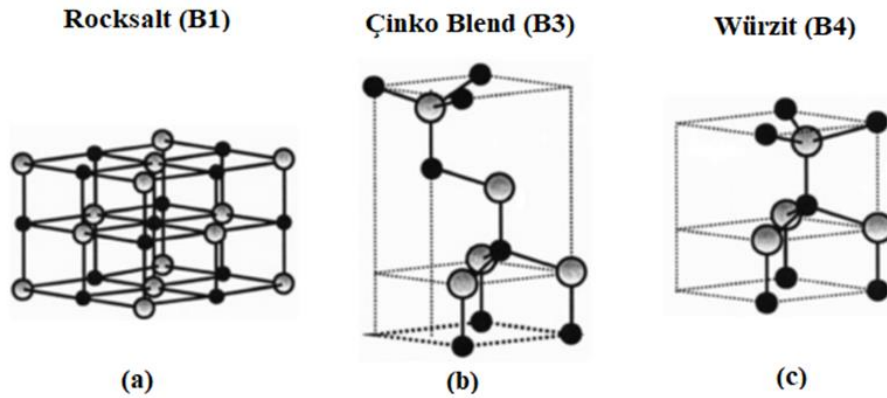
Grup II-VI bileşik yarı iletkenleri tipik bir sp^3 kovalent bağlara sahiptir, ancak bunun yanında iyonik karakter de göstermektedir (Moezzi *et al.* 2012). ZnO de hafif kovalent karakter göstermesine rağmen, çok güçlü iyonik bağlara sahiptir (Sirelkhatim *et al.* 2015). Grup-II-VI ikili bileşik yarı iletkenlerinin çoğu Rocksalt (B1), Zinc blende (B3) ve Hekzagonal Würtzit (B4) yapılarda kristallenmektedir. ZnO'nin oda koşullarında termodinamik olarak kararlı yapısı Würtzit yapısıdır. Würtzit yapı içiçe geçmiş iki hekzagonal birim hücreden oluşmaktadır ve birim hücreler dört atom içerir. Yapı a ve c olmak üzere iki örgü sabitiyle temsil edilir (Özgür *et al.* 2005; Vaseem *et al.* 2010). Şekil 1.6'da ZnO'e ait Hekzagonal Würtzit yapısının gösterimi verilmektedir.



Şekil 1.6. ZnO'e ait hekzagonal würtzit yapısının gösterimi (Özgür *et al.* 2005).

Şekil 1.6'da görüldüğü gibi büyük beyaz küreler O atomunu, siyah küçük küreler ise Zn atomunu göstermektedir. ZnO'in hekzagonal yapısı, boşlukların başka molekül veya atomlarca doldurulabilmesine imkan sağlamaktadır (Wang 2004).

ZnO tarafından paylaşılan kristal yapıları, Şekil 1.7'de şematik olarak gösterildiği gibi, würtzit (B4), çinko blend (B3) ve rocksalt (B1)'dir. Çinko-blend ZnO kübik (ZnS tipi) yapısı kararlı olup, sadece kristal yapısına uyumlu olan alt tabakalar üzerinde tek kristal olarak büyütülebilir. Rocksalt (NaCl) ZnO yapısı nispeten aşırı basınç (~ 2 GPa) altında karalıdır (Özgür *et al.* 2005; Vaseem *et al.* 2010).



Şekil 1.7. ZnO kristal yapılarının çubuk ve top gösterimi

(a) kübik rocksalt (B1), (b) kübik çinko blend (B3) ve (c) altıgen würtzit (B4) (Gri küreler çinko, siyah küreler oksijen atomlarını temsil eder) (Özgür *et al.* 2005)

Karakteristik olarak iyonik ile yarıiletken malzeme sınırında yer alan ZnO, genelde normal basınç altında çinko fazlalığından dolayı n-tipi yarıiletken özellik göstermesine rağmen, belirli şartlar altında p-tipi özellik göstermektedir (Steiner 2004). II-VI bileşik yarıiletken ZnO, görünür dalgaboyu bölgesinde ve morötesi bölgedeki ihtiyaçlara cevap verebildiğinden ve bunun dışında birçok mükemmel özelliklere sahip olduğundan dolayı oldukça cazip bir yarıiletken olduğu söylenebilir (Özgür *et al.* 2005). Çizelge 1.1’de ZnO’nin bazı fiziksel özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.1. ZnO’nin fiziksel özellikleri

Kararlı Kristal Yapısı	Hekzagonal/würtzit
Moleküler kütle	81,408 g/mol
Dielektrik sabiti	8,66
Enerji Boşluğu	3,337 eV-Direkt
Eksiton Bağlama (uyarım) Enerjisi	60 meV (T=300 K)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Ergime Noktası	2248 K
Örgü Sabitleri	a = 3,246 Å, c = 5,207 Å (T=300 K)
Termal İletkenlik	25 W/K (T=20°C)
Kırılma İndisi	2,008

Çinko oksit, geniş band aralığı olan, tam anlamıyla transparan, oda sıcaklığında luminesans özellikleri gösteren ve yüksek mobiliteye sahip bir yarıiletkendir. Bu gibi özelliklerinden dolayı ZnO kristallerinin birçok uygulama alanı bulunmaktadır (Thongtem *et al.* 2010). ZnO, önemli bir teknolojik malzeme olup piezoelektrik, yarı iletken, ısısal, manyetik ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biridir. ZnO, kısa dalga boyundaki optoelektronik uygulamaları için uygun olan geniş bant aralığına sahip bir bileşiktir. Ayrıca ZnO, görünür bölgede saydamlık sağlamak için oda sıcaklığında 3,37 eV’luk direk geniş band aralığı ve 60 meV eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasından dolayı güneş hücresi uygulamalarında kullanılabilecek bir oksit yarıiletkendir (Wang 2004). Bu özelliklerinden dolayı gaz sensörleri, morötesi

nano-opto elektronik aygıtlar, oda sıcaklığında işleyen lazerler, LED'ler, transistörler ve ultrasonik osilatörler gibi birçok teknolojik uygulama alanında kullanılabilir olması bu malzemeye olan ilginin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca UV ışınlarını absorbe etmelerinden dolayı dermatolojik olarak kremlerde ve savunma sanayiinde kullanılan ısı kameralarda ve gece görüş sistemlerinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, çinko oksit temelli nano yapılar, biyouyumlu olduğundan, entegre biyosensör cihazları için uygun bir materyaldir.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) yiyecek endüstrisinde hayati bir ara maddedir ve bizim yaşam prosesimize de dâhildir. Son on yılda, H_2O_2 'in belirlenmesi, günlük yaşamdaki öneminden dolayı daha aktif olmuştur. Birçok enzim-temelli H_2O_2 sensörleri, iyi seçicilik ve hassasiyete sahiptir. H_2O_2 sensörleri çevresel olarak kararsız ve yüksek maliyetlidir. Diğer taraftan, enzim temelli sensörlerle karşılaştırıldığı zaman inorganik metal oksitler ve onların kompozitleri daha az maliyetli, hazırlanmaları kolay ve yüksek sıcaklıklarda bile daha kararlıdır. Bu bağlamda özellikle, çinko oksit (ZnO) oldukça geniş yasak enerjili bir yarıiletken materyaldir ve H_2O_2 algılanmasında büyük bir potansiyel uygulamaya sahiptir.

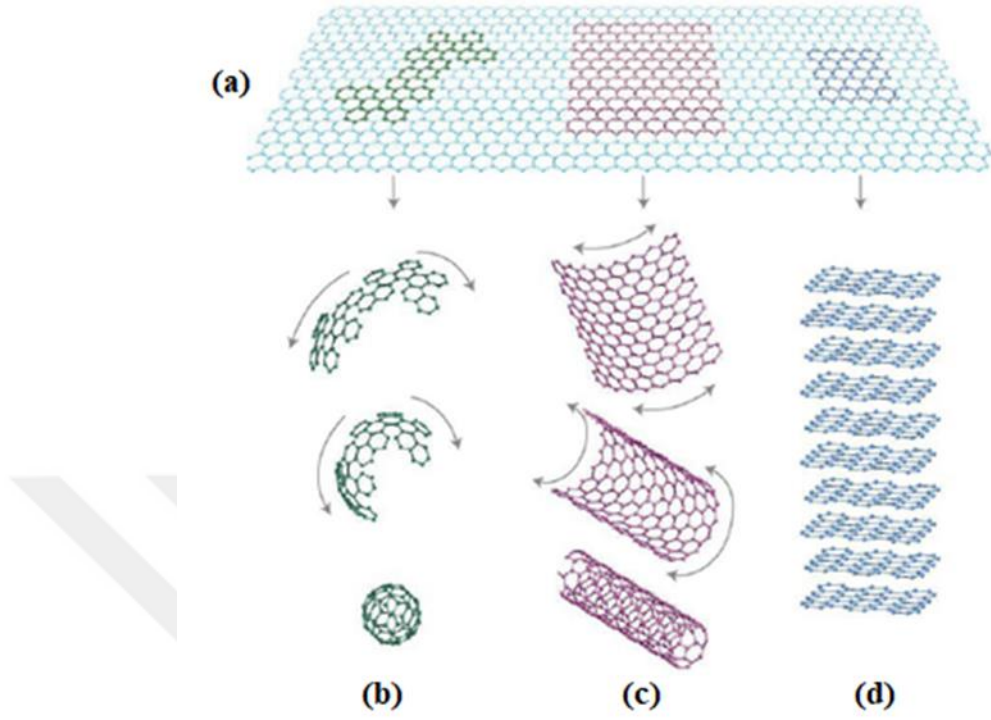
1.3. Element Olarak Karbon, Önemi ve Allotropları

Doğanın büyüleyici elementi olan karbon periyodik tablonun en ilginç elementlerinden biridir. Karbon elementi DNA'nın ve dünyadaki tüm yaşamın temelini oluşturmaktadır. Karbon esaslı yapılar karbon elementinin farklı hibritleşmelerinden dolayı birçok farklı şekillerde var olabilir (Geim and Novoselov 2007). Karbonun atom numarası altı olup elektron düzenlemesi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir.

Periyodik tablonun 4A grubunda yer alan karbon, etkin bir element olup kolay bir şekilde zincir oluşturabilir. Oluşturduğu bu zincirler, dallanabilir ve halka yapmak üzere kapanabilir.

Karbon atomları birçok valans bağı oluşturabilir. Karbon temelli sistemler bağ yapısındaki esneklikten dolayı ve karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanmasına göre farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çok sayıda yapılar meydana getirmektedir. Karbon atomunun değerlik elektronları sp^1 , sp^2 ve sp^3 olarak gösterilen üç farklı şekilde hibritleşmektedir (Saito *et al.* 1998). Hibritleşme; karbon esaslı yapıların hangi boyutta olacağının belirleyicisidir. Karbon temelli sistemlerin çeşitli boyutlarda var olmasıyla farklı fiziksel özelliklere sahip karbon içerikli yapılar meydana gelmektedir. Karbon elementi, kristal yapılarının yanı sıra sıfır boyuttan (0D) üç boyuta (3D) kadar izomerleri olan ve bu sonlu boyutlardaki yapılarında sağlam olması bakımından istisnai bir elementtir. Bu yapılar arasında olan iki boyutlu (2D) grafen, diğer allotroplarında özelliklerini anlayabilmemizi sağlamaktadır (Castro Neto *et al.* 2009; Abergel *et al.* 2010).

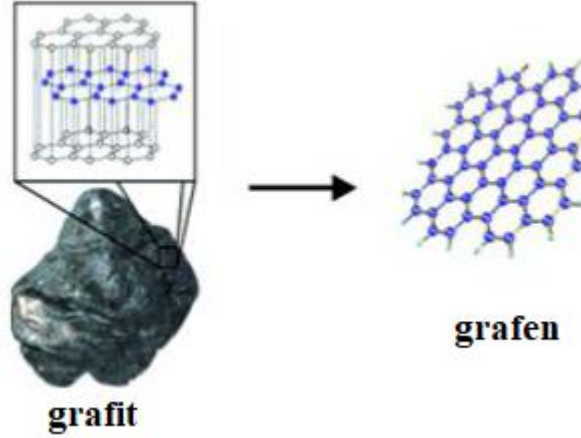
Karbon elementinin birçok değişik formundan bahsedebiliriz. Karbonun en genel şekli hekzagonal yapıyla karbonun yığın yapraklarını içeren grafitir. Karbonun allotropları arasında elektriksel iletkenliğe ve düzenli bir yapıya sahip olan grafit, altıgen örgü yapısında yani bal peteği şeklinde sıralanmış karbon atomu tabakalarının üst üste dizilmiş bir şeklidir. Grafitin her bir katmanı çok kararlı, esnek ve güçlü bir yapıya sahiptir (Geim and Novoselov 2007). Grafen, karbon atomlarının düzgün tek tabakalı olarak biraraya gelmelerinden oluşan farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır (Wallace 1947). Yüksek basınç altında karbonun yarı kararlı bir şekli olan elmas oluşur (Geim and Novoselov 2007). Karbonun diğer bir önemli formu karbon nanotüplerdir. Petek şekline sahip olan grafit tabakasını kendi üzerinde döndürüp sarıldığında ve kenarları birleştirildiğinde karbon nanotüp elde edilir. Moleküler karbonun yeni bir şekli fullerenerlerdir. En genel ismi C60 olan fullerenerler karbon atomlarının beşgen ve altıgen yüzeyler oluşturmasıyla meydana gelen küre şeklindeki yapılardır. Fullerenerin keşfi 1996 yılında Nobel Kimya ödülü ile ödüllendirilmiştir. Şekil 1.8’de karbon esaslı yapılar verilmektedir.



Şekil 1.8. Karbon temelli yapılar

(a) Grafit yapılarının temeli olan grafen, (b) Sarı grafen molekülleri olan fullerenerler (C60), (c) Grafenin silindirik şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan karbon nanotüpler, (d) Grafen tabakalarının üst üste gelmesiyle oluşan grafit (Geim and Novoselov 2007)

Karbon atomunun üç temel formu olduğu sanıldığından dolayı literatürde 1980’li yıllara kadar grafen tanımına rastlanmamıştır. Grafitin tek tabakalı hali olan grafenin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Geç sentezlenmesine rağmen, grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması daha eski tarihlere dayanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından biri P.R. Wallace tarafından yapılmıştır (Wallace 1947).



Şekil 1.9. Bütün grafit formların temeli (Geim and Novoselov 2007)

Grafen bütün allotropların yapı taşıdır. Bu allotropların birçok elektronik ve yapısal özelliği grafenin özelliklerinden elde edilir. Buna rağmen bu allotroplar arasında keşfi yapılan en son yapı grafendir. Fullerenler 1980'lerde, nanotüp 1990'larda keşfedilirken grafen ise 2004 yılında Andre Geim ve çalışma grubu tarafından şaşırtıcı bir şekilde selo bant metodu olarak bilinen grafitten tabaka soyma yöntemi ile elde edilmiştir (Novoselov *et al.* 2004).

2 boyuta (2D) sahip olan grafen, grafit bazlı malzemelerin temelini oluşturmakla birlikte sıfır boyutta (0D) olan fullerenlere sarmalanabilir, bir boyutta (1D) olan karbon nanotüplere silindirik şekilde katlanabilir veya üç boyutta (3D) olan grafit şeklinde kümelenebilir (Geim and Novoselov 2007, Wei and Liu 2010). Grafen, karbon nanotüp ve fullerenlerden çok daha farklı sıra dışı özelliklere sahiptir. Ayarlanabilen band aralığı, Kuantum Hall etkisi, ambipolar elektrik alan etkisi grafeni farklı kılan özellikler arasındadır (Rao *et al.* 2009).

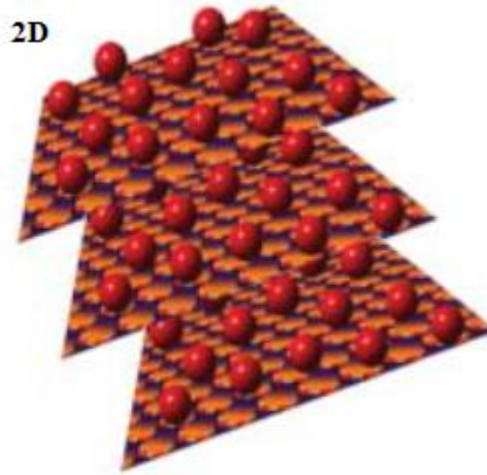
1.4. GO /Metal ve GO/Metal Oksit Nanokompozitler

Günümüzde, enerji depolaması (ör; süper kapasitörler ve piller) ve enerji dönüşümüne yönelik yeni teknolojiler (ör; Güneş hücreleri ve yakıt hücreleri) yoğun bir araştırma kapsamındadır. Bu aygıtların performansı, kullanılan materyallere bağlıdır. Bundan

dolayı enerji ile ilgili cihazlardaki uygulamalar için istenilen nanoyapı ve geniş yüzey/arayüz alanlarına sahip özellikleri kontrol edilebilen yeni nanokompozit malzemeler geliştirilmiştir (Liu *et al.* 2012). Nanokompozitler, farklı yapılara sahip fazlardan (bileşenlerden) en azından birinin nanometre ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$) boyutlarında olduğu kompozitlerdir. Bu kompozit materyaller, yeni özelliklere sahip malzemeler olarak tanımlanır. Nanokompozit materyalleri, mikro kompozitlerin kısıtlamalarını aşmak için uygun seçenekler olarak ortaya çıkmıştır (Camargo *et al.* 2009). Nanokompozit malzemeler, kompozit malzemelerin sağladığı yüksek aşınma direnci, yüksek mekanik dayanım, yüksek ısı direnci gibi üstün özelliklerin yanı sıra ekstra olarak yapıya düşük maliyetli olma ve hafiflik gibi özellikler kazandırmaktadır (Zhi *et al.* 2013).

Enerji uygulamaları için son yıllarda karbon temelli nano malzemeler oldukça dikkat çekmektedir. Karbon nano malzemeler, geleneksel enerji malzemeleri ile kıyaslandığında, enerji dönüşümüne yönelik aygıtların performansını arttıran alışılmışın dışında boyut ve yüzey bağımlı (ör; elektrik, optik, morfolojik ve mekanik) özellikler sergiler. Özellikle, yakıt hücreleri ve güneş hücreleri olmak üzere yüksek performanslı enerji dönüştürme aygıtlarında, grafenin benzersiz özelliklerinden yararlanmak için önemli çalışmalar yapılmaktadır (Kamat 2010; Liu *et al.* 2012). Eşsiz özelliklerinden dolayı karbon nanotüp (CNT) parçacık nanokompozitlerinin, sensörler, biyotıp ve katalizörler gibi benzeri alanlarda önemli ölçüde dikkat çektiği iyi bilinmektedir. Grafen, CNT'lere benzer istikrarlı fiziksel özellikler sergilemektedir. Ancak bu özelliklere ek olarak daha geniş yüzey alanlarına sahiptir. Metalik, yarı iletken nano kristaller gibi inorganik materyallerin grafenle bir araya getirilmesi ilginç grafen türevlerini oluşturarak yararlı yeni spesifik özellikler sunmaktadır. Ayrıca, büyük miktarlarda grafen levhaların üretim maliyeti CNT'lerin fiyatından çok daha düşüktür. Grafen, ekonomik oluşu, diğer moleküllerle işlevselliğinin kolaylığı ve kolay sentez yaklaşımlarından dolayı metal oksit ile birlikte nanokompozitlerin oluşturulması için umut verici bir nano malzemedir (Xu *et al.* 2008; Liu *et al.* 2011; Pumera 2011; Sun *et al.* 2011; Zhi *et al.* 2013; Upadhyay *et al.* 2014).

Günümüzde, grafen metal ve grafen metal oksit nanokompozitleri, çeşitli uygulama alanlarına sahip olduğundan yoğun bir araştırma konusu olmuştur. Bu tür nanokompozit malzemeler grafenin türevleri olup elektronik cihazlarda kullanılabilir (Ali *et al.* 2014). Şekil 1.10'da Grafen tabanlı kompozit materyaller verilmektedir. Bireysel materyallerin ötesinde farklı malzemelerin melezleşmesi ile çok yönlü ve daha iyi özellikler sergilenmektedir. Bu özellikler yüksek performans sağlayarak grafen uygulamasını geliştirmek için güçlü bir yol sunar (Yang *et al.* 2011). Ayrıca grafen oksit (GO), ilginç elektrokimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı ve yüzeyinde çeşitli fonksiyon gruplarının fazlalığına ek olarak kitlesel üretiminin kolaylığı, hassas ve güvenilir elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler oluşturmak için dikkat çekici nano malzemedir (Salih *et al.* 2016). Grafende verilen bu eşsiz özellikler, güneş pilleri, kapasitörler, piller, sensörler ve su arıtımı gibi pek çok uygulama için cazip bir malzeme haline gelmesini sağlar (Upadhyay *et al.* 2014). İndirgenmiş grafen oksit, güneş hücrelerinin performansını geliştirmek ve metal nanopartikülleri stabilize etmek için bir destek malzemesi olarak görev yapmaktadır (Kamat 2010).

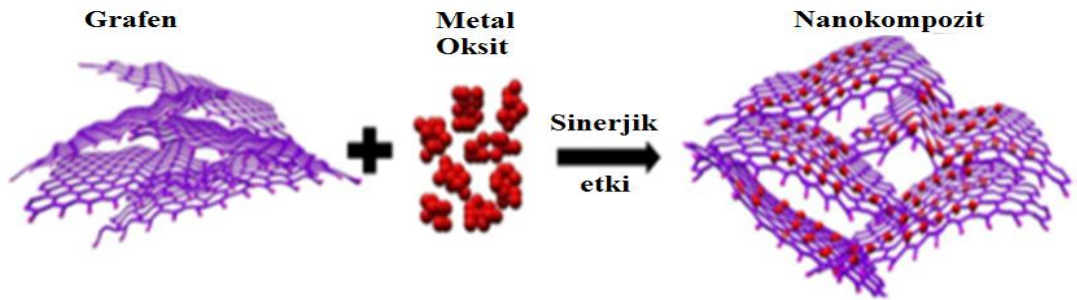


Şekil 1.10. Grafen tabanlı kompozit materyal (An *et al.* 2011)

Grafen oksit (GO), fotokatalitik materyaller, antibakteriyel malzemeler, optoelektronik malzemeler, süper-kapasitörler ve elektrot malzemeleri elde etmek için Ag, Au, Fe_3O_4 , CdS, TiO_2 , SnO_2 ve ZnO gibi çeşitli inorganik nanoparçacıklarla melezleştirilmektedir (Yang *et al.* 2011; Zhi *et al.* 2013). ZnO gibi yarıiletken metal oksitler büyük bant

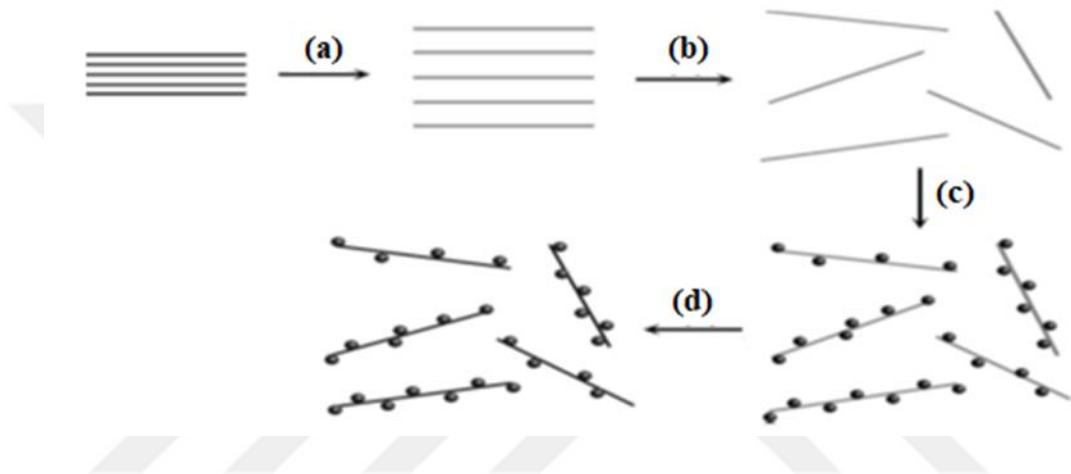
aralığına sahip ve UV ışınlanması altında fotokatalitik olarak etkindir. Bu metal oksitler, grafen oksit ile karboksilik asit işlevsel grupları vasıtasıyla etkileşime geçebilirler. Böylece, GO ve ZnO'nin iki süspansiyonunun karıştırılması, oksit parçacıklarının grafen oksite bağlanmasına neden olur. Bu parçacıklar askıda kalarak herhangi bir agregasyon etkisini en aza indirger (Kamat 2010).

Enerji dönüştürme aygıtlarında grafenin tüm potansiyel avantajlarından tam olarak yararlanmak için, grafen metal oksit bileşiklerinin üretiminin etkili ve pratik bir yöntemle olması beklenmektedir (Wu *et al.* 2012). Bu amaçla, grafen veya metal oksitlerin bireysel bileşenlerinin mevcut elektrot problemleri çözülür ve hem grafen hem de metal oksitlerin, aktif materyaller olarak enerji depolamalarını iyileştirmek ve geliştirmek için kombine avantajlarının pratik kullanımı maksimize edilir. Grafen nanokompozit, kimyasal işlevsellik ve uyumluluk sağlayarak bileşik içindeki metal oksitlerin kolaylıkla işlenmesine izin verir. Metal oksit bileşenin yüksek bir kapasite sergilemesi esas olarak kristallik oranına, yapısına ve boyutuna bağlıdır. Ortaya çıkan bileşik sadece tek tek bileşenlerin toplamı değil, yeni özellikleri ve işlevsellikleri olan yeni bir materyaldir. Bu yeni grafen esaslı metal oksit materyaller, kısa iyon taşıma yolları ve gelişmiş bir elektron iletken ağı ile mükemmel entegre bir yapı oluşturabilir. Arayüzey etkileşimlerinden dolayı grafen/metal oksit kompozit materyallerinde önemli sinerjik (güç) etkiler sıklıkla görülmektedir (Wu *et al.* 2012). Şekil 1.11'de grafen ve metal oksitler arasındaki sinerjik etkilerle grafen/metal oksit kompozitlerinin hazırlanma şeması verilmektedir.



Şekil 1.11. Grafen ve metal oksitler arasındaki sinerjik etkilerle grafen/metal oksit kompozitlerinin hazırlanma şeması (Wu *et al.* 2012)

Nanokompozitler, grafen veya grafen oksit yapılarına metal oksitlerin ilave edilmesiyle oluşur. Yüksek kalitede grafen/metal oksit veya GO/metal oksit nanokompozitlerinin sentezlenmesinde kullanılan en yaygın teknikler; hidrotermal ve solvotermal yöntem, sol-gel yöntemi ve elektrodpozisyon yöntemidir (Camargo *et al.* 2009; Marlinda *et al.* 2012; Ali *et al.* 2014). Çarpık karbon tabakaları kullanılarak idealleştirilmiş bir düzlemsel modele basitleştirilmesi Şekil 1.12’de verilmiştir (Xu *et al.* 2008).



Şekil 1.12. Grafit oksit veya grafen levhalar üzerine metal parçacıklarının tutturulması için önerilen bir oluşum yolunu gösteren şema

(a) Grafitin (siyah çizgiler) grafit oksite (gri çizgiler) oksidasyonu ile daha büyük ara katman mesafesi oluşumu (b) Grafit oksidin su içerisinde sonikasyonu ile eksfoliyasyonu (c) Grafen oksit tabakalarına metal parçacıklarının tutturulması (d) Grafen oksit tabakalarının indirgemesi ile grafen destekli metal parçacıklarının bileşimlerinin oluşturulması

Sol-gel yöntemi, film kaplamaların ve metal oksit yapılarının hazırlanması için popüler bir yaklaşımdır. Bu yöntemde, sistem sıvı fazdan katı faza geçiş yapmaktadır. Metal tuzları veya klorürleri, bir dizi hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonu geçiren öncülerdir (Huang *et al.* 2012). Sol-gel yöntemi, basit, yüksek kimyasal homojenlik, stokiometri kontrolü ve yüksek saflıkta ürünler gibi birçok avantaja sahiptir. Ancak bunların yanında yüksek geçirgenlik, zayıf bağlanma, düşük aşınma direnci, kimyasalların sağlığa zararlı olması ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir (Camargo *et al.* 2009).

Hidrotermal yöntem, öncü bileşenlerini içeren sıvı bazlı çözeltinin yüksek sıcaklık ve basınç altında reaksiyonlarını içerir. Hidrotermal veya solvotermal proses, sentetik

tavlama veya kalsinasyon olmaksızın yüksek kristal özelliklere sahip nano yapıların sentezini gerçekleştirmesine neden olabilir ve aynı zamanda GO'ı indirgeyebilir (Huang *et al.* 2012). Bu yöntemle, belirli sıcaklık ve basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç sonucu kararlı hale getirilirler. Hidrotermal yöntemin çözücüsü su iken solvotermal yöntem sudan başka çözücüler kullanır. Hidrotermal ve solvotermal yöntemlerle sentezlenen grafen-metal oksit veya GO/metal oksit hibritlerinin morfolojisi ve optik özellikleri, öncünün konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, tepkime süresi, sürfaktan ve çözücünden etkilenir.

Elektrokimyasal sinyalleri elde etmek için hem elektro-oksidasyon hem de elektro-redüksiyon kullanılmaktadır (Park *et al.* 2014). Elektrokimyasal yöntemler, yüksek duyarlılık, düşük maliyet, hızlı tepki ve basitlik gibi birçok avantaj sağlamıştır (Salih *et al.* 2016). Elektrokimyasal yöntemle sentez işlemi sırasında, grafen oksit (GO), elektrokimyasal olarak grafene indirgenir. Burada elektrot ile elektrolit arasındaki elektrokimyasal arayüz değişikliği ile aynı anda metal oksitin büyümesi için uygun bir koşul sağlanmaktadır. Ayrıca depozisyonun süresine göre grafen metal oksit filminin kalınlığı kontrol edilebilir (Wei *et al.* 2013).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

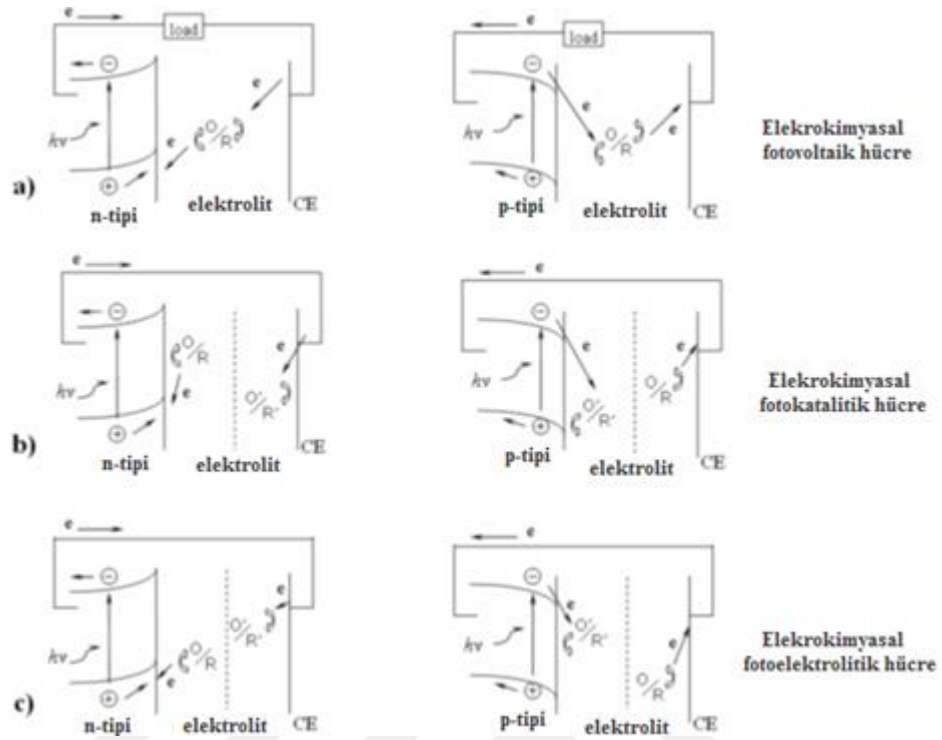
Son yıllarda özellikle petrol, kömür ve benzeri fosil yakıtların kullanılmasının yol açtığı zararlar nedeniyle araştırmacılar yenilenebilir, temiz enerji teknolojilerine ve bunların kullanılması ile ilgili çalışmalara yoğunlaşmışlardır. Yenilenebilir enerji elde etme yöntemleri arasında, belki de en ilgi çekici olanı, sınırsız kullanım potansiyeline sahip güneş ışığından yararlanarak elektrik üreten fotovoltaik enerji teknolojisidir.

Fotovoltaik (PV) sistemler güneş enerjisinden fotovoltaik dönüşüm yapılarak doğrudan elektrik üreten sistemlerdir. Fotoelektrokimyasal hücreler (PEC) görünür bölgede dahil olmak üzere ışıktan elektrik enerjisi üreten güneş hücreleridir. Her hücre elektrolite daldırılmış bir metal katot ve yarıiletken fotoanottan oluşur. Bazı fotoelektrokimyasal hücreler suyun elektrolizinde olduğu gibi benzer şekilde hidrojen üretirken bazıları sadece elektrik enerjisi üretir. Bir PEC sistemi kullanılarak suyun ayrıştırılmasını ilk kez 1972’de Fujishima ve Honda çalışmıştır (Fujishima and Honda, 1972). Bu işlem sırasında ultra viyole (UV) ışık altında bir PEC sisteminde platin karşıt elektrot ve TiO_2 fotoelektrot kullanmıştır. Ancak, TiO_2 fotoelektrot kullanımı 3-3,2 eV arasında geniş bandgap enerjisine sahip olmasından dolayı suyun ayrıştırılma verimini sınırlar. PEC sistemi kullanılarak suyun ayrıştırılma verimini arttırmak için çeşitli fotokatalizörler geliştirilmiştir. Ancak çoğu metal oksit geniş bant enerjilerinden dolayı sadece UV ışığına cevap verirler. Birçok metal oksitin bant yapısı güneş spektrumuyla PEC sisteminde hidrojen üretimi için uygun değildir. Tersine CdS gibi metal sülfidler, uygun bant durumlarından dolayı suyun ayrışma sisteminde hidrojen üretimini verimli kılarlar. Bununla beraber fotokorozyon ve CdS gibi bazı metal sülfitlerinin zehirli etkisinden dolayı endüstri uygulamaları sınırlıdır. Sulu çözeltilerde iki bileşenli metal sülfitlerdense çok bileşenli metal sülfitlerin foto-dengesinin daha iyi olduğu bildirilmiştir. Güneş enerjisi uygulamalarında çok bileşenli metal sülfitlerin sentezi ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Çalışmalar I-III-VI (I=Cu,Ag; III=Al,In,Ga; VI=S,Se,Te) veya II-III-VI (II=Mg,Hg,Cd, Zn; III=Al,In,Ga; VI=O,S,Se,Te) gibi çok bileşenli yarıiletken malzemelerin güneş ışığı altında hidrojen üretimi için fotoelektrot olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Cheng and Liang 2010).

En basit şekliyle PEC mekanizması iki elektrot içeren bir hücrede ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesine dayanmaktadır. Daha sonra elektrik suyun elektrolizi gibi farklı uygulamalarda kullanılabilir. Teorik olarak PEC tasarımında fotoelektrodun düzenlenmesi için üç farklı seçenek vardır (Tryk *et al.* 2000):

- Metalden yapılan bir katot ve n-tipi yarıiletkeniden yapılan bir fotoanot
- P-tipi bir yarıiletkeniden yapılan bir fotokatot ve n-tipi bir yarıiletkeniden yapılan bir fotoanot
- Metalden yapılan bir anot ve p-tipi yarıiletkeniden yapılan bir fotokatot.

Fotoakım üreten cihazların tipik örneği bir elektrolit ile temasta olan bir yarı iletkeniden oluşmasıdır ve genellikle bunlar fotoelektrokimyasal hücreler olarak adlandırılır. Bir fotoelektrokimyasal hücre bir fotoaktif yarı iletken çalışma elektrodu (n- veya p-tipi) ve metal ya da yarıiletkeniden yapılmış bir karşıt elektrottan oluşur. Her iki elektrot uygun redoks çiftleri içeren elektrolite daldırılır. Metal-elektrolit bağlantısında çözeltide tamamen potansiyel düşüşü meydana gelirken tersine yarıiletken-elektrolit bağlantısında çözelti kadar yarıiletkenide de potansiyel düşüşü meydana gelir. Yarıiletken tarafındaki yük boş yük bölgesi oluşturarak yarıiletkenin iç kısımlarına dağılır. Yarı iletken-elektrolit bağlantısı yarıiletkenin bandgap enerjisinden daha büyük bir enerjiye sahip ışık ile aydınlatılırsa, fotoüretilen elektronlar/holler boş yük bölgelerinde ayrılırlar. Fotoüretilen az miktardaki taşıyıcılar yarıiletken-elektrolit ara yüzeyine ulaşırlar. Fotoüretilen çoğunluk taşıyıcılar yarıiletkenin arka kısmında birikirler. Bir bağlantı teli yardımıyla fotoüretilen çoğunluk redoks elektrolitiyle elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği karşıt elektroda taşınırlar. İlk fotoelektrokimyasal deney metal halojen tuzları içeren elektrolite daldırılmış iki platin elektrot arasında fotoakım oluşmasıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları foto hassasiyetliğin gümüş halojenür emülsiyonlarını içeren boya ilavesiyle daha uzun dalga boylarına genişletilebileceği bulunmuştur. Yarıiletkenlerin fotoelektrokimyasına olan ilgi ıslak-tip fotoelektrokimyasal güneş hücrelerinin keşfine yol açmıştır. Bu çalışmalar fotoelektrokimyasal hassasiyet süreçlerinin mekanizmasının yaygın olarak elektron transferiyle gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 2.1. Yarıiletken (n- veya p-tipi) yapılan çalışma elektrodu ve karşıt elektrottan oluşan fotoelektrokimyasal hücrelerin farklı tipleri

Şekil 2.1’de fotoelektrokimyasal hücrelerin farklı türleri görülmektedir. Işık geldiği zaman, n-tipi yarıiletken yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşirken p-tipi yarıiletkende indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Şekil 2.1.a’da gösterilen bir redoks çifti ve dar bandgap aralığına sahip yarıiletkenlerden oluşan elektrokimyasal fotovoltajik hücrede, optiksel enerji redoks elektrolitinin serbest enerjisini değiştirmeksizin ($\Delta G=0$) elektrik enerjisine dönüştürmüştür. Karşıt elektrotta elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşirken yarıiletken çalışma elektrodunda fotodestekli reaksiyonun meydana gelmesiyle karşılaşılır. Bu nedenle yeni nesil fotoelektrokimyasal güneş hücreleri olarak adlandırılır. Fotoüretilen enerji kimyasal enerjiye dönüştürülürse, elektrolitin serbest enerjisinde değişiklik olur ($\Delta G \neq 0$). İki redoks çifti içeren fotosentetik hücreler (Şekil 2.1.b ve Şekil 2.1.c) iki redoks çiftinin (O/R ve O'/R') potansiyelinin göreceli konumlarına bağlı olarak; ışığın sadece reaksiyon hızını arttırdığı fotokatalitik hücre ($\Delta G < 0$, Şekil 2.1.b) ve hücre reaksiyonunun kontra-termodinamik yönde ışık tarafından yönlendirildiği fotoelektrik hücre ($\Delta G > 0$), Şekil 2.1.c) olarak sınıflandırılabilir.

Elektrokimyasal fotovoltaiik piller karşılaştırıldıklarında anodik ve katodik kısımları hücrelerin bu çeşidinde iki redoks çiftinin karışımına ihtiyaç duyulur.

PEC'nin prensibine göre; fotoelektrot olarak kullanılan malzemelerin iki temel ihtiyacı güneş enerjisinin maksimum absorpsiyonunu sağlamak için optiksel bileşen ve suyun ayrışması gibi diğer reaksiyonlar için gerekli olan katalitik bileşendir. Sonuç olarak, yüksek verimli fotoelektrotların gelişiminde düşük maliyet, su ortamlarında dayanıklılık ve güneş enerji dönüşümünü de içine alan karakteristik en uygun özelliklerine ulaşmak için malzemelerin gelişmesi gerekmektedir.

TiO₂ önemli verimlilik sağlamak için PEC'de ilk olarak kullanılmıştır. SrTiO₃ ve BaTiO₃'ü içine alan titanyum yarıiletkenlerin bu türünde iletkenlik bandı titanyum 3d karakterinde ve değerlik bandı oksijenin 2p karakterindedir. Bantlar en az 3 eV geniş bant aralığı ile ayrılmıştır ve böylece bu malzemeler sadece UV radyasyonunu absorplar. Gözenekli nanokristal TiO₂ fotoelektrokimyasal hücreler gibi hücrelerde performansı arttırmak için TiO₂ mikroyapılarının değişimi incelenmiştir (Cao *et al.* 1996). Aynı zamanda, GaAs, MoS₂, WSe₂ ve MoSe₂ gibi oksit olmayan yarıiletkenler fotokorozyon reaksiyonlarında çoklu elektrokimyasal ve kimyasal basamaklardaki kararlılıklarından dolayı PEC'de n-tipi elektrot olarak kullanılır.

Geniş bant aralığına sahip ZnO, TiO₂ gibi yarıiletkenler PEC ve boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) kullanılan malzemelerdir. Mükemmel şekilde UV ışınını absorbe eder ve saçar. UV aydınlatmalarda elektriksel iletkenlikte değişiklik sergiler. Bu nedenle ZnO nanopartikülleri PEC'de fotoanot olarak kullanılmaktadır. Ghosh ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri bir çalışmada, fotovoltaiik cihazlar için kullanılan farklı malzemelerin iyi Schottky teması göstermesi gerektiği tespit edilmiştir (Ghosh *et al.* 2010). P-tipi ZnO'nin çok yaygın olmamasından dolayı daha iyi Schottky teması gerçekleştirmek için iletken polimer kullanımı tercih edilmektedir. Çalışmaları sırasında bir katı polimer elektrolit olan polietilen oksit/LiClO₄ ile ZnO'nin mükemmel bir Schottky teması gösterdiği belirlenmiştir.

ZnO parçacıkların morfolojisi, büyüme şartlarına bağlı olarak değişebilmektedir. ZnO morfolojileri; sentez yöntemi, işlem koşulları, sistemin pH'sı, reaktantların konsantrasyonu ve sentezdeki öncü maddelerin değiştirilmesiyle değişebilmekte ve kontrol edilebilmektedir. ZnO filmler; nano yapıdaki halkalar, teller, çiçekler, çubuklar, noktalar, kayışlar ve kafesler gibi geniş bir çeşitliliğe sahiptir. Farklı boyut ve kalitedeki ZnO morfolojilerinin elde edilebilmesi için farklı üretim hızı ve maliyete sahip birçok sentez tekniği kullanılmaktadır. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD), Metal organik kimyasal buhar birikimi (MOCVD), sol-gel metodu, hidrotermal metot, korbotalmal metot ve elektrokimyasal depozisyon sıra düzenli ZnO nano yapıları sentezleme tekniklerinden bazılarıdır (Manzano *et al.* 2013).

Çinko oksit nano yapıların sentezlenmesinde en yaygın kullanılan büyüme metodu kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Bu yöntemde, nanorodlar herhangi bir katalizör kullanılmadan farklı substratlarda büyütülebilir. Elde edilen nanorodların optik özellikleri kullanılan substrata bağlıdır (Djurisic *et al.* 2010). Tipik bir CVD sentezinde, asal gazlarla seyreltilen reaktant gazlar ya da başlangıç maddeleri reaksiyon hücresine girer. Çalışma koşullarına ve sürece bağlı olarak reaktant gazlar arasında, buhar fazında homojen kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir ve daha düşük sıcaklık bölgesinde bulunan substrat üzerinde yoğunlaşma süreci ile bir film şekillenir. Süreçteki reaksiyon şartlarının kontrolüyle çok farklı morfolojilerde yapılar elde edilebilir. İstenen yapının büyütülebilmesi için sıcaklık, başlangıç derişimleri, basınç ve akış hızı gibi parametrelerin kontrol edilmesi gerekmektedir (Aşar 2011).

Metal organik kimyasal buhar birikimi (MOCVD), farklı morfolojilere sahip olan çinko oksit nanoparçacıklarının sentezlenebileceği metottur. Eğer büyüme Zn bakımından zengin koşullarda ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse, elde edilen nanopartiküllerin yüzeyleri pürüzsüz olmaktadır. Bununla birlikte, büyüme zengin koşullarda ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilirse, elde edilen nanopartiküllerin morfolojisi piramit şeklinde olmaktadır (Djurisic *et al.* 2010).

ZnO nano yapılarının büyümesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de karbotermal yöntemdir. Bu yöntemde, çinko oksit-karbon karışımı kaynak malzemesi olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan karbon kaynağı ise grafittir. Karbotermal yöntemle farklı optik özelliklere ve morfolojilere sahip nanoyapılar elde edilebilmekle birlikte, yüksek büyüme sıcaklığı gereksinimi bir dezavantaj olmaktadır (Djurisic *et al.* 2010).

Hidrotermal yöntem, başlangıç maddelerini içeren sıvı bazlı çözeltinin yüksek basınç ve sıcaklık altında işleme tabi tutulmasıdır. Bu yöntemde belirli basınç ve sıcaklık altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç sonucu ile kararlı hale getirilmektedirler. Hidrotermal yöntemde direk-dönüşüm ve çözünme-çökelme olmak üzere iki farklı mekanizma mevcuttur (Ballıpınar 2012).

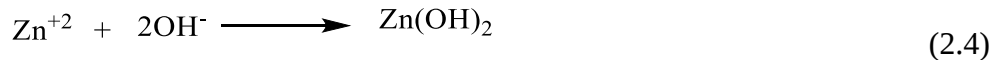
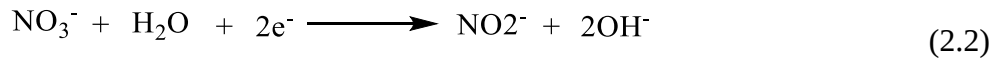
Yukarıda bahsedilen bu yöntemler, yüksek sıcaklık, uzun prosedürler ve düşük basınçlarda çalışmayı gerektirmektedir ve kullanılan gelişmiş ekipmanlar nedeniyle maliyeti yüksek ve az miktarda malzemenin sentezlenebildiği yöntemlerdir. Ayrıca kimyasal buhar depozisyon yönteminde başlangıç maddeleri genellikle zehirli ve tehlikelidir. Farklı morfolojilerde nano yapılar elde etmek mümkündür. Ancak yöntemin çok fazla değişken içermesi nedeniyle çok kontrollü çalışılmalıdır.

Ticarileştirilme ve etkin bir uygulama için nispeten düşük bir sıcaklıkta ve maliyette, uygulaması kolay yüksek kalitede ZnO ince filmler hazırlamak gerekmektedir. Düşük biriktirme sıcaklığı, kolay çalışma olanağı, yüzey morfolojisini ayarlama yeteneği, yüksek büyüme hızı, tehlikeli olmaması, geniş yüzey alanına sahip ince filmler biriktirebilmedeki tekrarlanabilirlik ve uygunluğu elektrokimyasal depozisyonun sunduğu avantajlardan bazılarıdır (Qiu *et al.* 2011).

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Günümüzde metal oksit sentezinde kendinden sıkça söz ettirmekle birlikte çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Elektrokimyasal depozisyon, elektro kaplama olarak da bilinir. Bu yöntemle, ince/kalın film ve kaplamalar, nano

yapılı, istenilen morfolojilerde, homojen boyut dağılımına sahip metal oksitler sentezlemek mümkündür. Elektrokimyasal yöntem çinko oksit nano parçacıklarının büyümesi için sulu çözeltiler kullanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal depozisyonda kullanılan reaktifler, hidrotermal yöntemde kullanılanlara benzer ve bu iki yöntem karşılaştırıldığında, elektrokimyasal depozisyon daha yüksek büyüme oranlarına sahiptir. Elektrokimyasal depozisyon uygulaması basittir. Çinko oksit bu yöntemle düşük sıcaklıklarda bile sentezlenebilir. Ayrıca, zaman ve potansiyel gibi parametrelerin kontrolü ile film kalınlığının kontrolü de mümkündür (Machado *et al.* 2005). Çözeltinin bileşimindeki iyonlar (asetat, sülfat ve klorür), OH ile farklı oluşum oranları nedeniyle sonuçtaki nano parçacıkların morfolojisini büyük bir oranda etkilemektedir (Djurisic *et al.* 2010).

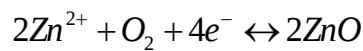
ZnO nano yapıların elektrokimyasal depozisyonu genellikle Zn^{2+} içeren O_2 , NO_3^- ve H_2O_2 gibi çözeltilerin elektrokimyasal redüksiyonu ile çalışma elektrotunun yüzeyinde OH^- iyonlarının oluşumuna dayanmaktadır. Depozisyon süreci esnasında, OH^- iyonları belirli bir potansiyel uygulandıktan sonra eşitlik 1, 2 veya 3 vasıtasıyla üretilmektedir. Daha sonra, çalışma elektrotunun etrafındaki Zn^{2+} iyonları çinko hidroksit ($Zn(OH)_2$) (eşitlik 4) oluşumuyla sonuçlanacak şekilde OH^- iyonları ile reaksiyona girerek sonuçta ZnO, $Zn(OH)_2$ 'in dehidrasyonu (eşitlik 5) ile üretilmektedir (Qiu *et al.* 2011).





ZnO materyallerin uygulama ve performansı güçlü bir şekilde onların kristal yapısına, kristal boyutuna, kristalografik yönelimine, kusur yoğunluğu hazırlama metotlarına bağlıdır. Günümüze kadar yapılan araştırmaların birçoğu makul boyut ve morfolojiye sahip tek kristal ZnO nanoyapıları üretmek için etkin sentez metotlarının gelişimine odaklanmıştır. Kimyasal, fiziksel buhar depozisyon, hidrotermal metot ve kalıp temelli büyümeyi içeren çeşitli hazırlama metotları arasında elektrokimyasal depozisyon (ECD), fabrikasyonun basitliği ve uygunluğundan dolayı ZnO nanoyapılarının hazırlanması için basit ve ekonomik bir yaklaşımdır. Depozisyon zamanı, potansiyel ve akım yoğunluğu ayarlanarak, nano yapıların büyüme hızı ve boyutu elektrokimyasal depozisyon ile kolayca kontrol edilebilir. ZnO'nin elektrodepozisyonu ilk defa Lincot ve Peulon tarafından çalışılmıştır (Lincot and Peulon 1996). Penner ve grubu bir hibrit elektrokimyasal/kimyasal (E/C) metodu kullanarak ZnO nanoparçacıkları ve filmleri sentezledi (Nyffenegger *et al.* 1998). Searson ve Wong kararlı kolloidal süspansiyonlardan elektroforetik depozisyon ile kuantum-boyutlu ZnO ince filmleri üretti (Searson and Wong 1999). Son yıllarda, Pauporte ve Lincot tek kristal galyum nitrit üzerinde ZnO'nin epitaksiyel filmler elektrodepozit edilebildiğini gösterdiler (Pauporte and Lincot 2001). Bu çalışmada, film ve substrat'ın her ikisinde hekzagonal bir yapıya sahiptir ve örgü uyumsuzluğu sadece %2,4 kadardır.

Cembrero ve Busquets-Mataix'de ZnCl_2 , KCl ve moleküler oksijeni içeren bir çözeltide ZnO elektrodepozisyonun aşağıdaki mekanizma ile gerçekleşeceğini önermişlerdir (Cembrero and Busquets-Mataix 2009):



Literatürden elde edilen bilgilerden ZnO ince filmlerin elektrodepozisyonunun, galvanostatik katodik depozisyon veya potansiyel kontrollü katodik depozisyon ile sağlandığı söylenilebilir. Bu metotlarda, yeterli miktarda OH^- iyonlarının üretilmesi için

depozisyon potansiyelleri veya akım yoğunlukları belirlenmesi gereklidir. Zn^{2+} ve OH^- iyonlarının konsantrasyonu ZnO nanoyapılarının büyüme hızı, morfoloji ve özelliklerini belirleyici anahtar parametreler olduklarından dolayı bu türlerin konsantrasyonları büyüme kinetiğinin değişmeyeceği bir aralıkta kolay bir şekilde kontrol edilmelidir. Böylece tekrarlanabilir ve kontrol edilebilir senteze yönelik bir büyüme süreci gerçekleştirilmiş olur.

Cruickshank *et al.* (2001), yapmış oldukları çalışmada çinko nitrat ve çözünmüş oksijen içeren sulu solüsyonlardan, doğrudan bakır ftalosiyanın ve pentasen ince filmlerine yüksek derecede kristal halde ZnO nano yapılarının elektrodepozisyonunu, iki aşamalı bir elektrokimyasal çöktürme işlemi kullanılarak ilk kez başarmıştır. Film büyümesinden önce yüksek katodik aşırı gerilimler üzerine ince bir ZnO nanopartikül tabakası oluşturularak moleküler ince film substratlarının yüzey aktivasyonunun, muntazam bir morfoloji ile yoğun bir ZnO nano yapısının elde edilmesi için önemli bir nokta olduğu gösterilmiştir. Organik elektrolit arayüzünde hidroksit öncü türlerinin (oksijen ve NO_3^- iyonlarının) elektro-indirgenmesi yoluyla ZnO çökeltme mekanizması, literatürde yer alan inorganik ve metal elektrotlar için rapor edilenle benzer olduğu ifade edilmiştir.

Sonuç olarak depozisyon boyunca ölçülen katodik akım yoğunluğu-zaman eğrilerinin film yönelimi ve morfoloji ile karşılaştırılması, katodik akım yoğunluğu ve çekirdeklenme sayısının organik substratlar üzerindeki ZnO film büyümesinin özelliklerini belirlemedeki temel faktörler olduğunu ortaya koymuştur. Bu proses boyunca, CuPc ve pentasin filmler önemli bir şekilde zarar görmeyeceği ve bozunmayacağı ifade edilmiştir. Buna ilaveten ZnO nanoyapılı materyalleri büyütme için elektrokimyasal depozisyon tekniğinin kullanılmasındaki büyük avantajlar;

- Katalizörsüz büyüme
- Düşük büyüme sıcaklığı
- Pahalı olmayan substrat (indiyum kalay oksit kaplı cam veya ITO cam) olarak sıralanmıştır.

3,37 eV'luk geniş bir yasak enerji aralığı ve büyük bir eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip, çinko oksit (ZnO) mükemmel kimyasal ve termal kararlılığı ve özellikle optiksel ve elektriksel özelliklerin dolayı fotodedektörler, fotonik kristaller, ışık-saçan diyotlar, gaz sensörleri ve güneş hücrelerindeki uygulamalar için ilgi çekici metal oksit yarıiletken materyallerden birisidir.

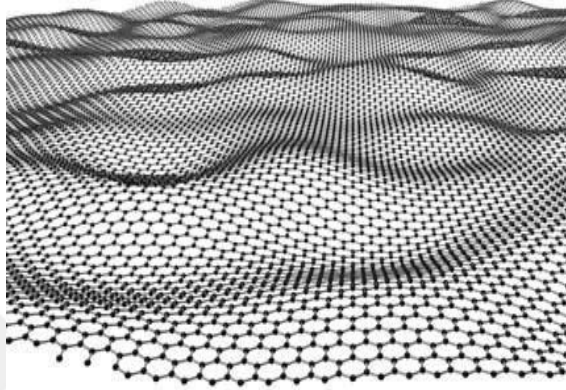
İlk kez Palanisamy ve grubu tarafından atmosfer şartlarında camsı karbon elektrot yüzeyinde (GCE) ZnO çiçeğimsi mikroyapıları ve indirgenmiş grafen oksitin (RGO) tek basamaklı elektrodpozisyonu yayınlanmıştır (Palanisamy *et al.* 2012). Sunulan yaklaşımın en büyük avantajları: herhangi bir zararlı kimyasal içermemesi, pahalı kalıp ajanları veya yorucu hidrotermal işlemlerine gerek duyulmamasıdır. Yüksek derecede iletken grafen tabakaları çiçeğimsi ZnO mikroyapılarının depozisyonu için iyi bir platform olarak hizmet etmektedir. Sentezlenen RGO/ZnO kompozitlerin, H₂O₂ karşı metal oksit ve grafen arasındaki sinerjik etki kadar geniş yüzey alanlarına atfedilecek şekilde yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

2.1. Grafenin Yapısı

Altıgen yapısına sahip karbon tabakalarının üst üste yığın hale gelerek oluşturduğu grafitin içerisinde tek tabakanın ayrıştırılacağına, grafen yapısının kararlı kalacağına, yakın bir tarihe kadar inanılmıyordu. Kuramsal olarak yapılan çalışmalarda grafenin elektronik yapısına ilişkin Schrödinger denklemi ile termodinamiksel olarak kararsız olacağını gösteriyordu (Shenderova *et al.* 2002). Fakat 2004 yılında Geim ve Novoselov, tek atom kalınlığındaki grafen tabakasını mikro mekanik bir yöntemle kararlı bir şekilde grafitten sıyrarak elde ettikleri çalışma ile 2010 yılında Nobel fizik ödülü ile onurlandırılmıştır. Novoselov ve çalışma arkadaşları grafeni üretmeyi, izole etmeyi, tanımlamayı ve karakterize etmeyi başarmışlardır (Novoselov *et al.* 2004).

Grafen, karbonun bal peteği şeklindeki altıgen örgülü yapısı ve karbon-karbon mesafesi 0,142 nm olan grafitin tek atomik tabakasıdır. Grafen, sıfır yasak enerji bant aralığına sahip olan bir yarı-iletkenidir (Novikov 2007). Son derece yüksek kristal ve elektronik

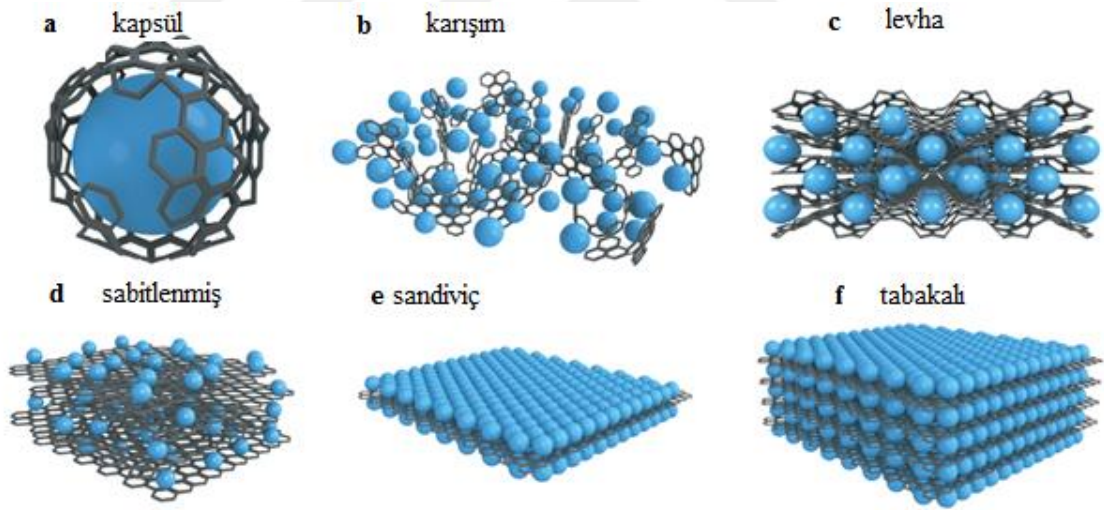
kaliteye sahip olan grafen, yalnızca bir atom inceliğinde olan malzemelerin yeni bir sınıfını temsil etmekte olup son yıllarda üzerinde en çok çalışılan 2 boyutlu yapılardan biridir (Geim and Novoselov 2007). Elmas gibi sert bir malzeme olup kendi içinde dalgalı bir yapı göstermektedir. Grafenin tek tabakalı yapısı Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2. Grafenin yapısı

Karbon atomlarının 2s ve 2p orbitallerinin hibritleşmesiyle 120 derece açılı sp^2 hibritleşmesi yaparken pz orbitalleri boşta kalır. Bu durum grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek grafene olağan dışı özellikler kazandırmaktadır. Grafen, teorik olarak geniş bir yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptir. Ayrıca yüksek mekanik dayanıklılığa, yüksek termal ve elektrik iletkenliğe, kristal ve elektronik özelliklere sahip bir malzemedir. Grafen yapısı tek atom kalınlığında olup çeliğe göre hafif ve yoğunluğu daha düşük olmasına rağmen çelikten 6 kat daha sert (Brumfiel 2009) ve 13 kat daha fazla esneme kabiliyetine sahiptir. Şeffaf ve kâğıttan milyon kez ince olması grafenin sahip olduğu olağan dışı özelliklerinden biridir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı son zamanlarda fazlasıyla ilgi çekmekte ve grafene yönelik çalışmaların artmasına neden olmaktadır (Geim and Novoselov 2007). Grafen, kimyasal olarak çok reaktif olmadığından kararlı bir malzemedir ve bu yapı grafenin daha esnek olmasını sağlar. İyi bir metalik özellik gösterir. Grafenin özel bir kimyasal bağ yapısı olmasından dolayı diğer yarı iletkenlere göre elektriksel iletkenliği daha kuvvetlidir ($200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ve yüksek optik geçirgenliğe sahiptir (Novikov 2007).

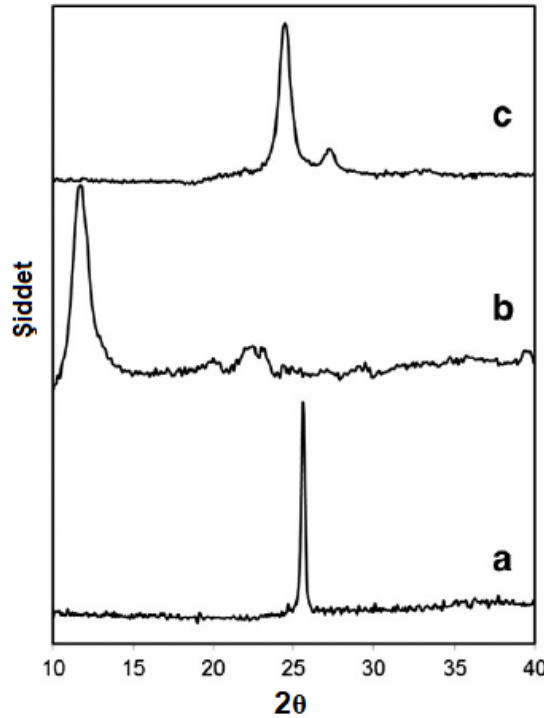
Grafen temelli kompozit yapıların oluşumu farklı şekillerde olabilmektedir (Şekil 2.3). Kompozit malzemeyi oluşturacak parçacığın (metal, metal oksit veya polimer) etrafı grafen düzlemi tarafından çevrelenirse parçacık bu yapı içerisine hapsolür ve böylece kapsül halinde bir şekil alır (Şekil 2.3.a). Kompozit hazırlanırken grafen ve aktif maddeler ayrı ayrı sentezlenir ve mekanik olarak karıştırılırsa karışım yapı elde edilir (Şekil 2.3.b). Bu yapıda, grafen iletken bir matris malzeme olarak işlev görür. Aktif madde parçacıkları çoklu grafen levhalarla sarılabilir (Şekil 2.3.c) ve nanoparçacıklar grafen yüzeyine sabitlenirse sabitlenmiş kompozit yapı elde edilir (Şekil 2.3.d). Bu kompozit yapısı grafen kompozitler için en yaygın olanıdır. İki parçacık katmanının arasında tek bir tabaka grafen örgüsünün yer alması ile de sandviç yapı olarak bilinen yapı elde edilir (Şekil 2.4.e). Bu sandviç yapısının kendi içerisinde tekrar edilmesi ile tabakalı model oluşturulur (Şekil 2.5.f).



Şekil 2.3. Grafen kompozit malzemelerinin farklı yapılarının şematik gösterimi

Teknolojik alanda kullanılabilir özellikteki yüksek kalitede grafen/metal oksit veya GO/metal oksit sentezinde çözelti ortamında karıştırma yöntemi, sol-jel yöntemi, kendi kendine biriken tabakalar yöntemi, hidrotermal/solvotermal yöntem ve elektrodpozisyon teknikleri gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır.

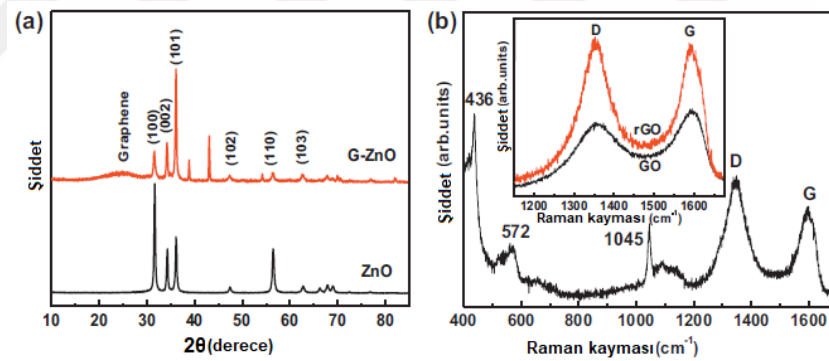
Öztürk Doğan *et al.* (2013), yaptıkları çalışmada dönüşümlü voltametri ölçümleri ile belirlenen katodik potansiyellerde GO'nun sulu dispersiyonundan altın elektrotlar üzerindeki grafit oksidin (GO) basit elektrokimyasal redüksiyonuyla grafenin sentezi üzerine araştırma yapmıştır. Elektrokimyasal indirgeme sırasında oksijen içeren işlevsel grupların kimyasal ve yapısal değişimleri, Fourier dönüşümü infrared spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve Raman spektroskopisi ile izlenmiştir. Şekil 2.4'te Grafit, GO ve ERGO'ya ait XRD verileri verilmiştir.



Şekil 2.4. (a) Grafit (b) GO (c) ERGO numunelerinin XRD verileri (Öztürk Doğan *et al.* 2013)

Au (111) üzerindeki indirgenmiş GO nano yapılarının atomik yapısı ve boyutu, taramalı tünelleme mikroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, elektrokimyasal tekniğin indirgenmiş GO ve grafen bazlı nanomalzemelerin sentezi için kullanılabileceğini göstermiştir. Bu bulgular, elektrokimyasal uygulamalarda ilave değişiklikler yapılmaksızın indirgenmiş GO elektrotlarının doğrudan imalatı için bir elektrokimyasal yaklaşım geliştirilmesi için umut verici olarak ifade edilmiştir.

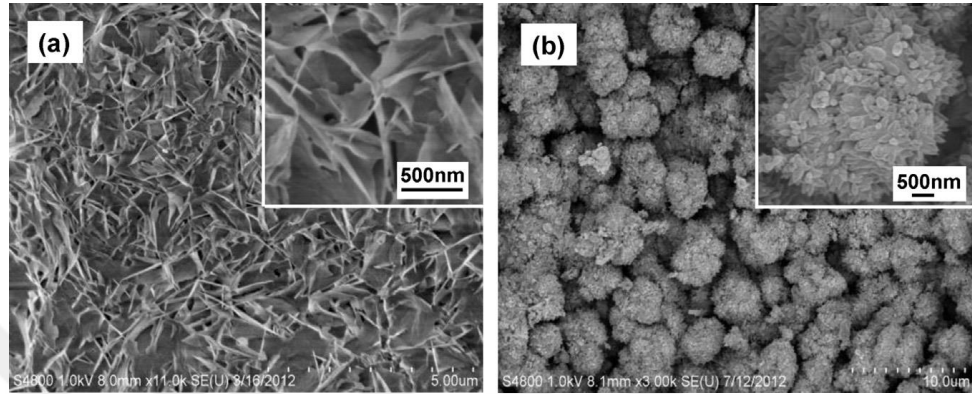
Wei *et al.* (2013) tarafından yürütülen çalışmada, Grafen-ZnO (G-ZnO) hibridinin bir basamakta elektrokimyasal depozisyon ile sentezlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada katodik olarak elektrokimyasal depozisyon ile ZnO nano yapısı oluşturulurken, grafen oksit (GO), aynı anda elektrokimyasal olarak grafene indirgenmiştir. Sentez işlemi sırasında, elektrot ile elektrolit arasındaki elektrokimyasal arayüz değişikliği, aynı anda ZnO'nun büyümesi için uygun bir koşul sağlamıştır. Fotokatalizör olarak hazırlanan G-ZnO hibridi, ZnO nano yapısına kıyasla metilen mavisinin (MB) foto degradasyonunda dikkate değer bir performans sergilemiştir. Ayrıca, ZnO ve grafen arasındaki yapının ve arayüz elektronik etkileşiminin fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Çalışmada Taramalı elektron mikroskop görüntüleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu, Raman spektrumu ve UV-vis emilimi spektrumları ortaya konularak karakterize edilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan G-ZnO hibridi için alınan XRD ve Raman spektrumları Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. (a) G-ZnO ve ZnO'nin XRD ve **(b)** G-ZnO hibridinin Raman spektrumları (Wei *et al.* 2013)

Şekil 2.5.a'da, elektrodpozisyon ile biriktirilmiş G-ZnO filmlerinin XRD verileri verilmektedir. Şekil 2.5.a'da gösterildiği üzere, ZnO'nin GO ve altıgen faz yapılarının azaltılma derecesi açık bir şekilde ortaya konulmuştur. 24°'de bulunan pikin, GO'nin indirgenmesinden kaynaklanan grafitin karakteristik piki olduğu söylenmiştir. Buna ek olarak, 30°'den 70°'ye kadar olan tüm kırınım pikleri, literatüre göre ZnO'nin altıgen bir würtzit yapısına mükemmel şekilde endekslenebilir olduğu söylenmiştir. Sonuçta ortaya çıkan ZnO'nin yüksek kristallikte olduğuna işaret etmiştir. Şekil 2.5.b'de, bir adımlı

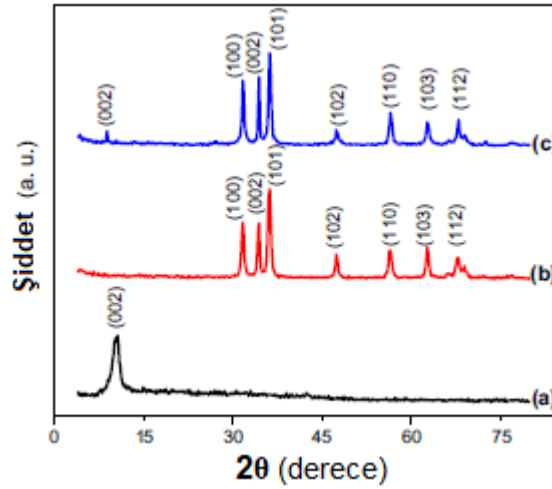
elektrokimyasal depozisyonla hazırlanan G-ZnO hibridinin Raman spektroskopisi gösterilmiştir. G bandı (1588 cm^{-1}) ve D bandı (1351 cm^{-1}) haricinde, 436 , 572 ve 1045 cm^{-1} 'de bulunan Raman pikleri, Zn-O titreşimlerine atfedilmiştir.



Şekil 2.6. (a) ZnO ve (b) G-ZnO hibridinin SEM görüntüleri (Wei *et al.* 2013)

Şekil 2.6'da, ZnO ve G-ZnO'nin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 2.6.a'da, parça benzeri ZnO nano yapılar, ITO kaplı cam yüzeylerde başarıyla sentezlendiği ortaya konulmuştur. SEM görüntüleri, parçaya benzeyen ZnO nano yapılarının çapının 200 ila 500 nm arasında değiştiğini göstermiştir. Şekil 2.6.b, ITO kaplı cam substratlar üzerinde biriktirilen G-ZnO kompozitinin tipik SEM resimleri gösterilmiştir. Sonuç olarak G-ZnO kompozitinin özel bir yapı ve geniş UV-Vis absorpsiyon spektrumu gösterilmiştir. Buna ilaveten, ultraviyole ve güneş ışığı altında saf ZnO nano yapısına kıyasla boya metilen mavisinin bozunumu için olağanüstü yüksek bir fotokatalitik etkinlik sergilemektedir.

Salih *et al.* (2016), ZnO/GO nanokompozitinin doğrudan elektrokimyasal depozisyon şartlarını belirlemek amacıyla yürüttükleri çalışmada; ZnO/GO nanokompozitinin karakterizasyonu gerçekleştirmiştir. Nanoyapının elektrokatalitik aktivitesi ferrisiyanür (FCN) redoks reaksiyonları kullanılarak araştırılmıştır. Buna ek olarak, direkt elektrokimyasal tespitler, ZnO'in tek başına veya bir nanokompozit formunda GO ile kombinasyon halinde test edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

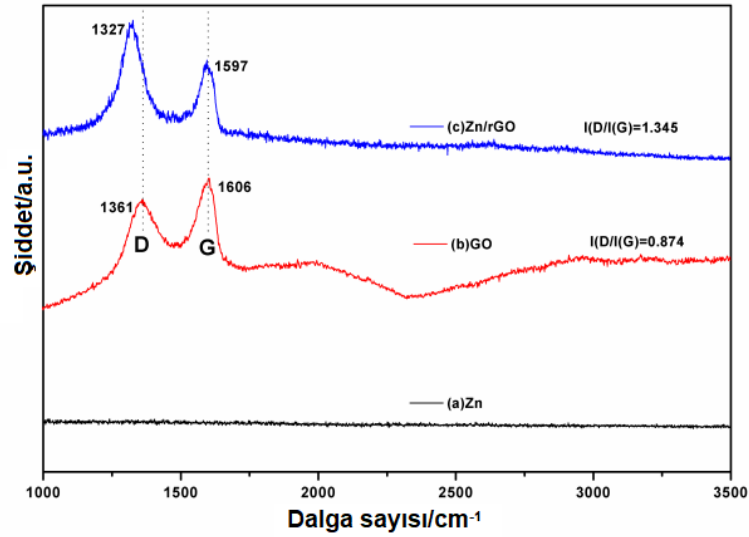


Şekil 2.7. (a) GO (b) ZnO Nano kristalleri ve (c) ZnO/GO nanokompozitin XRD verileri (Salih *et al.* 2016)

Şekil 2.7.a'da GO'nin XRD verilerinden, tepe değeri 10.6° GO yüzeyinde oksijen taşıyan grupların varlığından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Bu zirve ZnO/GO nanokompozitinde (Şekil 2.7.c), ZnO nanokompozitlerin yüzey yüklemesi sonucunda GO tabakasının eksfoliye olmasına bağlı olarak önemli ölçüde ortaya konmuştur. Şekil 2.7.b ve Şekil 2.7.c'de açıkça görüldüğü gibi, ZnO nano kristaller ve ZnO/GO nanokompozit için kırınım piklerinin aynen kaldığı, GO yüzeyinde ZnO nano kristallerin iyi kristalin yapısının oluşumunu belirten piklerin varlığı ifade edilmiştir. Elde edilen nanokompozitli modifiye elektrot, çeşitli biyokimyasal proses ve enzimatik fonksiyonlar için en önemli biyolojik belirteçlerden biri olan hidrojen peroksitin doğrudan amperometrik tayini için başarıyla kullanılmıştır. Geliştirilmiş ZnO/GO modifiye CPE, H_2O_2 'nin tespitine yönelik olarak yüksek sensitivite, düşük potansiyel ve uzun vadeli stabilite sunmuştur. Bu da, nonenzimatik H_2O_2 sensörünün gelişiminde umut verici bir yaklaşım olarak savunulmaktadır.

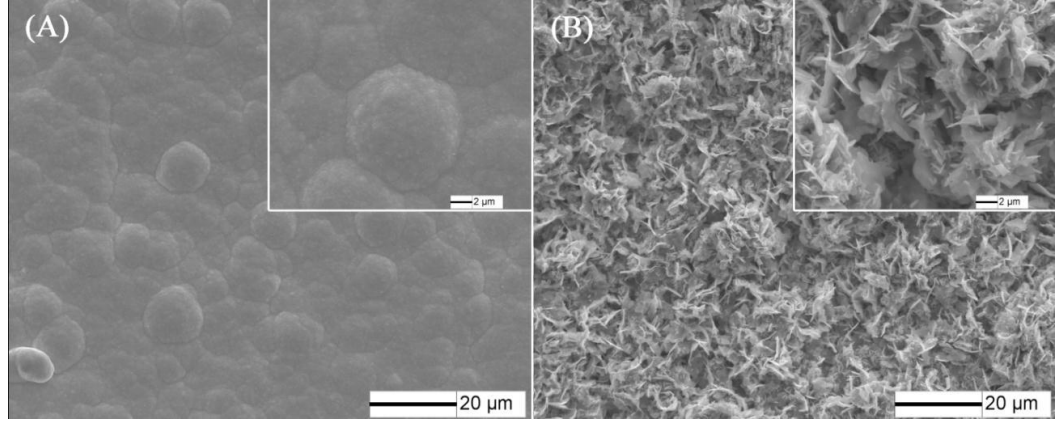
He *et al.* (2013) Zn/rGO nanokompozitlerin ince filmlerini, grafen oksit (GO) tabakalarıyla çinko klorür çözeltisi içinde elektrodpozisyon ile hazırlamayı amaçlamıştır. Bu çalışmada Grafit oksit, modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile saflaştırılmış doğal grafitten sentezlenmiştir. Daha sonra GO, çinko klorür çözeltisine

eklenmiştir. Katod üzerinde Zn/rGO nanokompozit ince filmi üretilmeye çalışılmıştır. Karakterizasyon için XRD verileri, Raman spektrumları, SEM resimleri ve EDS verileri kullanılmıştır.



Şekil 2.8. Elektrodepozisyon ile hazırlanan (a) Zn filminin, (b) GO ve (c) Zn/rGO filminin Raman spektrumu (He *et al.* 2013)

Şekil 2.8’de gösterilen Raman spektroskopisi, Zn/rGO nanokompozitlerinin analizi için kullanılmıştır. Spektrumlardan saf elektrodepozit edilen Zn, Raman aktivitesi göstermemesinden ötürü, elektrodepozit edilen Zn’nun Raman spektrumunda pik oluşturmadığı görülmektedir. Grafit oksit spektrumu sıralı sp^2 hibritleşmesine ve kusurlara karşılık gelen 1361 cm^{-1} civarında genişleyen bir D bandı ve 1606 cm^{-1} civarında bir G bandı göstermektedir. GO ile karşılaştırıldığında, Zn/rGO film spektrumunda, D bandı neredeyse değişmezken, G bandı daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Buna ilaveten, I (D)/I (G) oranı (D tepe değerinin G tepesine göre şiddet oranı) 1.345 olarak hesaplanmıştır. Başka bir deyişle, D ve G bantlarının şiddetleri, GO’inki ile karşılaştırıldığında yarıya indiği görülmüştür. GO indirgenirse, sıralı sp^2 hibritleşmesine sahip C atomları ağ yapısının tamir edilmesi nedeni ile D ve G bantlarının şiddetlerini etkilediği ortaya konulmuştur. Bu nedenle, Raman spektrumlarından yola çıkarak, GO tabakalarının elektrodepozisyon işlemi sırasında rGO’ya indirgeniği söylenmiştir.



Şekil 2.9. (a) Zn filmi ve (b) Zn/rGO filminin SEM görüntüleri (He *et al.* 2013)

Şekil 2.9, Zn filmi ve Zn/rGO filminin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 2.9.a, buğulanmış çöreklerle benzeyen yakından yığılmış taneler saf Zn filminin morfolojisini göstermektedir. Çinko klorür çözeltisi DC kaplama koşullarında çinkonun normal büyüme modelidir. Bununla birlikte, Şekil 2.9.b’de, Zn/rGO nanokompozit filmlerin morfolojisi, yüksek pürüzlülükle önemli ölçüde değişmiştir. Çinko kristalleri, kümeler halinde görünen yapraksı şekiller olduğu ve aralarında rGO tabakalarının bulunduğu ve bunları birbirine kolayca bağladığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak, Zn/rGO filmleri elektrodpozisyon ile çinko klorür çözeltisinden başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Saf Zn film ile karşılaştırıldığında, Zn/rGO filminin tercih edilen yönü, mikromorfolojide çarpıcı bir değişiklik ile (100)’den (002)’ye değişmiştir. GO’nin konsantrasyonu yaklaşık 1 mg/mL olduğunda, Zn/rGO filminin morfolojisi, aralarında çiçekli çinko nano yapraklar ve rGO tabakaları halinde bulunduğu ifade edilmiştir. GO tabakaları elektrodpozisyon işleminden sonra rGO tabakalarına indirgenirken, Zn^{2+} ’de rGO tabakalarının yüzeyinde indirgenmiştir. Ayrıca, spesifik yüzey alanındaki büyük artış nedeniyle, Zn/rGO filmi, karbondioksit ve hidrojen tarafından üretilen metanol reaksiyonları için verimli bir katalizör olarak kullanılabilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

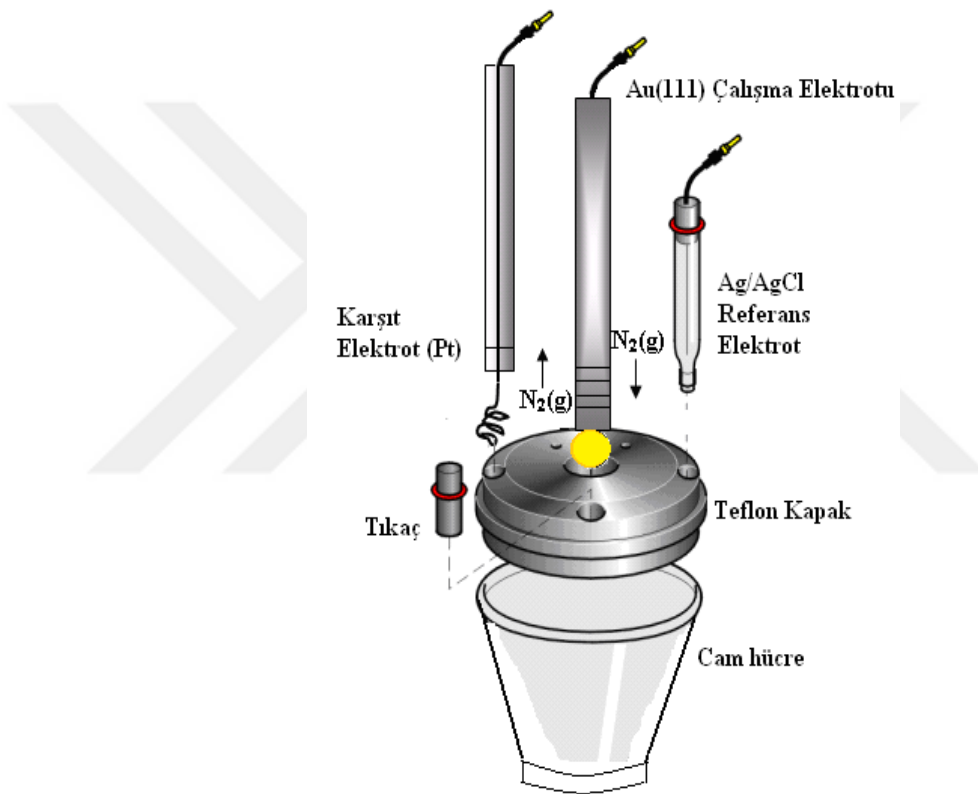
Elektron alışverişine dayanarak maddelerde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi sağlayan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal hücre elektroaktif madde, maddenin çözündüğü uygun bir çözücü, destekleyici elektrolit olarak bilinen çoğunlukla iyonik tuz, çalışma, karşıt ve referans elektrotlar ve potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devreden oluşur. Şekil 3.1’de elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre standları verilmektedir.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre standları

Bir elektrokimyasal reaksiyon, iki veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. Şekil 3.2’de gösterildiği üzere üç elektrotlu sistemler elektrokimyasal çalışmalarda daha çok tercih edilir. Üç elektrotlu hücrelerde, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyeli belirlendiği için reaksiyonun her aşamasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere

sahiptir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir. Hatta çözünmüş oksijeninde bozucu etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücrelerde azot, argon gibi inert gazların atmosferi altında çalışılmalıdır. Elektrokimyasal hücrelerde çalışma, karşıt ve referans elektrot tek bölmeye yerleştirilirse “bölünmemiş hücre”, üç elektrot farklı bölmelere yerleştirilirse “bölünmüş hücre” olarak adlandırılır.



Şekil 3.2. Çalışmalarımızda kullanılan elektrokimyasal hücre sisteminin şematik gösterimi

Bu tez kapsamındaki elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek amacıyla kapalı tipteki üç elektrotlu hücrelerde ve inert azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi.

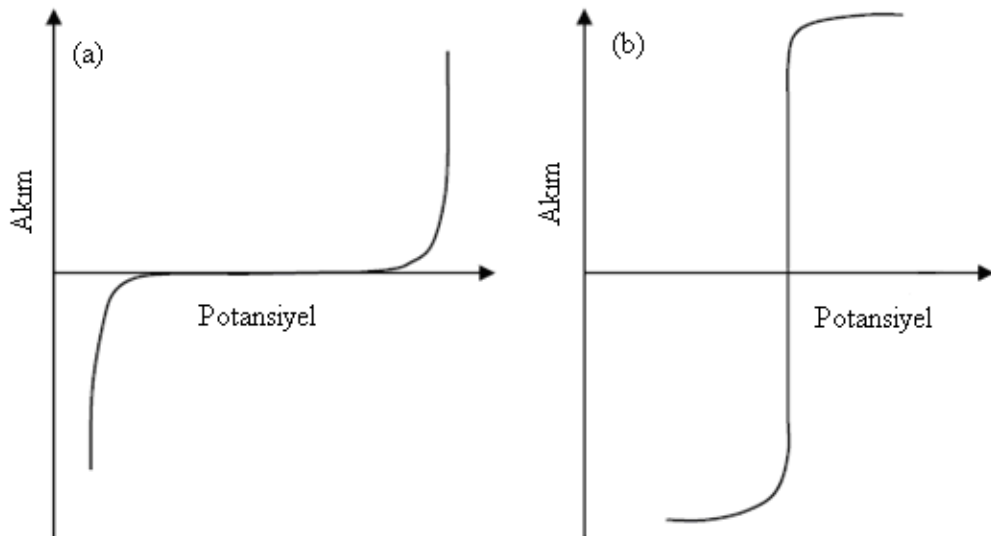
3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücre sisteminde çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır (Skoog *et al.* 1998). Çalışma elektrodu olarak, civa, platin, altın, grafit, karbon pasta elektrot, palladyum, camsı karbon ve kalem ucu karbon elektrot gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot kullanılırken, karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılmaktadır.

Bu çalışmada indiyum kalay oksit (ITO) kaplı kuvarz cam çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.2.a. Referans elektrot

Referans elektrotlar, değeri bilinen, sabit bir potansiyele sahip ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olan elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. Şekil 3.3'te ideal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir.

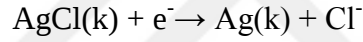


Şekil 3.3. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları

İdeal bir referans elektrot aşağıda verilen maddeleri sağlamaktadır.

- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli mevcuttur (düşük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner).
- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

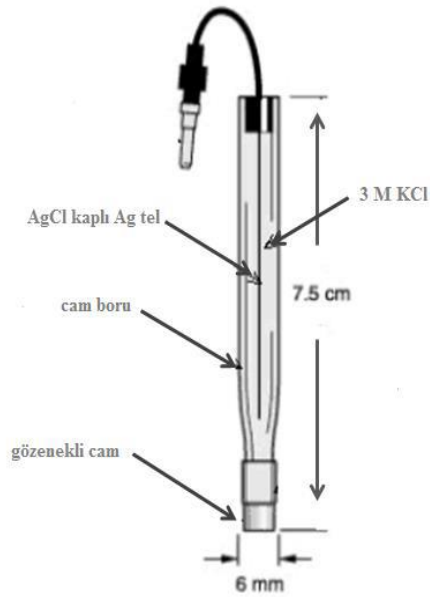
Laboratuvarlarda en çok kullanılan referans elektrot ise gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrottur. Deneylerimizde Ag/AgCl referans elektrodu tercih edilmiştir. Bu elektrot, gümüş telin elektrolitik olarak AgCl ince tabakası ile kaplanması ile kolaylıkla hazırlanabilir. Elde edilen AgCl kaplı Ag tel hem AgCl hem de KCl açısından doymun bir çözeltiye daldırılır (Şekil 3.7.). Ag/AgCl elektrotunun yarı hücre tepkimesi,



dir. Elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^0_{\text{Ag/AgCl}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

eşitliği ile verilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli, standart hidrojen elektroda karşı 25°C’de 0,199 V’tur.



Şekil 3.4. Bir Ag/AgCl referans elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotların 60°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmesi, standart kalomel elektrotlara göre tercih edilmesinin sebeplerinden biridir. Ayrıca, civa (I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girerler ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir.

3.1.2.b. Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrot çalışma elektrotunu elektronlarla besler ve devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Çalışmamızda Şekil 3.8'de verilen platin tel elektrotlar karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Platin tel karşıt elektrotlar

3.1.2.c. Çalışma elektrotları

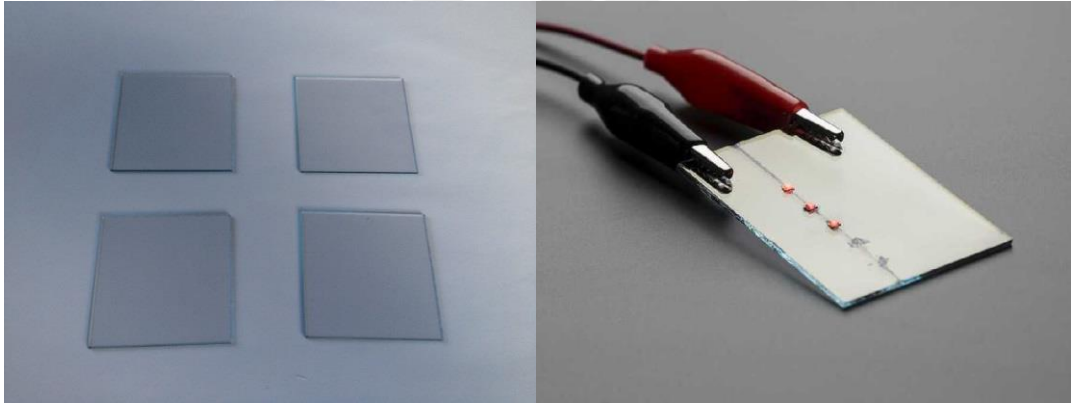
Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzeye sahiptir. Çalışma elektrotunun ara yüzeyinde elektron transferi nedeniyle elektriksel bir akım oluşur ve bu akıma faradayik akım denir.

Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapları 100 μm 'den büyük olan makro elektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip olan mikro elektrotlardır. Mikro elektrotların yarıçapları 10 $\text{\AA}$ 'a kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı, elektroliz işlemi sırasında reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için büyük, voltametrik çalışmalarda polarizasyonu sağlamak için küçük tutulmalıdır.

Çalışma elektrotu ve referans elektrot birbirlerinin tam tersi mantıkta çalışırlar. Çalışma elektrotunun analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar vermesi gerekmektedir. Çalışma elektrotu kolayca polarize edilebilir olmalıdır. Yani potansiyeli kolayca değişebilmelidir. Referans elektrot ise üzerinde akım geçtiğinde potansiyeli değişmemelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon sırasında indirgenme reaksiyonu gerçekleştiğinde katot olarak, oksidasyon sırasında ise yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiğinde anot olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1972).

Bu sebeple kullanılacak elektrot materyali seçilirken elektrotun aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılmalıdır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar (Lund 1983). Bu elektrot materyallerinin yanı sıra SnO_2 ve In_2O_3 gibi yarıiletken oksit ince filmlerinin cam veya kuartz üzerine buhar depozisyonu ile elde edilen elektrotlar optik çalışmalar için çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır.

Deneylerimizde çalışma elektrodu olarak yüksek pozitif potansiyel aralığına (2,0 V) sahip indiyum kalay oksit (ITO) kullanılmıştır.



Şekil 3.6. İndium kalay oksit (ITO) çalışma elektrotları

Elektrokimyasal depozisyon işleminden önce çalışma olan İTO için temizlik prosesi aşağıdaki gibidir.

- 10 dk aseton (Ultrasonik banyoda),
- 10 dk Etanol (Ultrasonik banyoda),
- 10 dk Deiyonize Su (Ultrasonik banyoda).

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, çözücü elektroaktif maddeyi çözebilmeli ve çözünen maddeden daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. Ayrıca çözücünün parçalanma potansiyeli elektroaktif bileşiğinkinden büyük olmalıdır. Çünkü çözücünün parçalanma potansiyeli küçük olursa çözücünün kendisinin reaksiyona girme olasılığı ortaya çıkabilir. Protik (sulu) ortamda böyle bir problem yoktur. Çalışmalarımızda $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ destekleyici elektrolit kullanılmıştır.

3.1.4. Kimyasallar ve çözeltiler

Çalışmada kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıkta olup hangi firmadan temin edildiği aşağıda verilmektedir.

- Grafit tozu-(325 mesh, %99,9995, Alfa Aesar marka)
- Potasyum Nitrat (KNO_3)-(Sigma-Aldrich)
- Sodyum Asetat tamponu- $(\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_3\text{COONa})$ -(carlo erba reagenti)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)-(Sigma-Aldrich)
- Çinko Asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)-(Sigma-Aldrich)
- Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)-(Sigma-Aldrich)

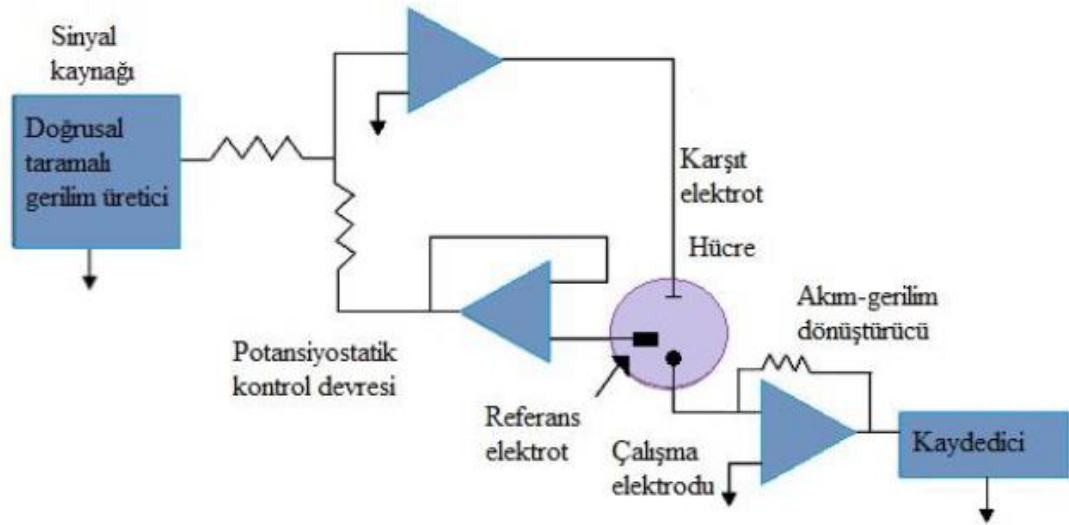
Çalışmada kullanılan çözelti konsantrasyonları ve hazırlanış yöntemleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanış yöntemleri

Çözeltiler	Hazırlanış Yöntemleri
0, 1 M 100 ml KNO_3 çözeltisi	1,01 g KNO_3 tartılarak 100 mL saf suda çözöldü.
0,1 M 100 ml CH_3COO^- CH_3COONa tampon çözeltisi	0,829 g CH_3COONa tartılarak bir miktar saf su ile çözöldü, daha sonra seyreltik H_2SO_4 ile pH 4'e ayarlandı ve hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
0,3 M 25 ml $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi	1,65 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tartılarak 25 mL tampon çözelti ile tamamlanarak çözöldü.
0,1 M 500 ml Na_2SO_4 çözeltisi	7,1 g Na_2SO_4 tartılarak 500 mL saf su ile tamamlanarak çözöldü.
GO çözeltisinin hazırlanması	0,1 M 9 mL KNO_3 çözeltisi içerisinde 1 mg/mL GO çözöldü.

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Potansiyostat bu kontrolü, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinden akımı geçirerek sağlar. Şekil 3.10'da bu bölümler şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.7. Elektroanalitik cihazlar için genel şema

Potansiyostatta elde edilen sinyal devreye iletilir. Devrenin bağlı olduğu elektrokimyasal hücrede çalışma, referans ve karşıt elektrotlar bulunur. Hücre içerisinde karşıt elektrottan akım geçer. Aslında sinyal karşıt elektrota uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrotunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiyle yükseltilerek ölçülür, referans elektrottan akım geçmez. Tez çalışmalarında BAS100W Electrochemical Workstation marka potansiyostat kullanılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.a. Dönüşümlü voltametri tekniği

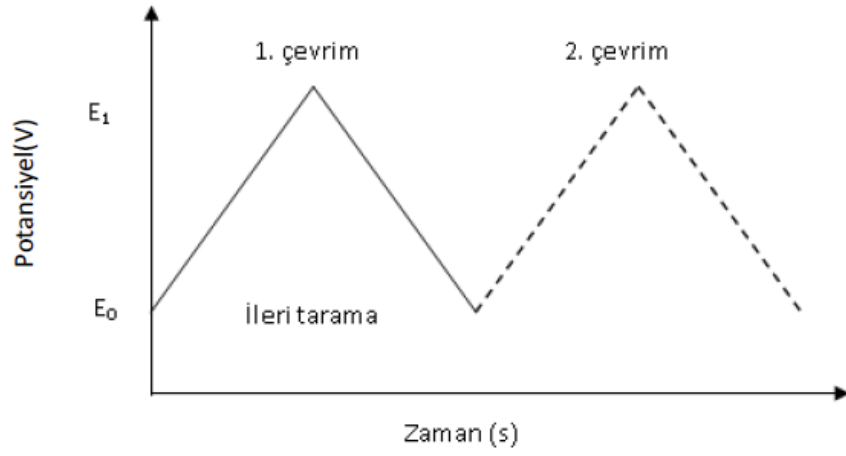
Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesidir. Voltametri, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Genel olarak voltametride kullanılan çalışma elektrotu olarak mikroeletrotlar seçilir. Bu elektrotların yüzey alanları polarizasyonu artırmak için

birkaç milimetrekaare ya da bazı uygulamalar için birkaç mikrometrekaareden büyük veya küçük olabilir.

Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin açığa çıkarılmasında kullanılan yaygın tekniktir. Voltametrde, bir mikroelettrot ya da çalışma elektrodu içeren elektrokimyasal hücreye değıştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur.

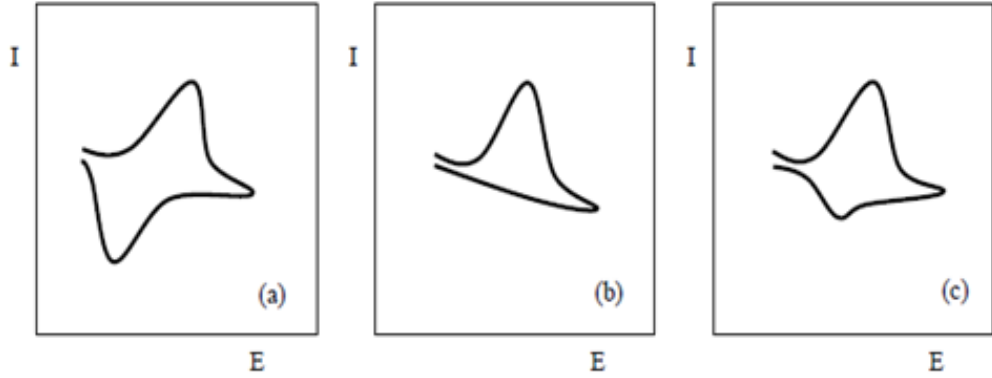
Günümüzde özellikle ilaç endüstrisinde birçok ürünün analizi kolayca voltametri tekniğı kullanılarak yapılmaktadır. Ayrıca voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir.

Dönüşümlü voltametri tekniğı, belli bir tarama hızında çalışma elektroduna, hem ileri hem de geri yönde bir potansiyelin uygulanması sırasında akımın izlenmesi prensibine dayanır. Dönüşümlü voltametri tekniğinde uygulanan potansiyelin zamanla değışimi Sekil 3.11'de gösterildiğı gibidir. Potansiyel taraması, bir başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri ise voltamogram olarak adlandırılır.



Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametrizde zamana bağlı potansiyel değişimi

Voltamogramın şekli, elektron transfer hızına, difüzyona (kütle transfer hızı) ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlara bağlıdır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir.



Şekil 3.9. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) yarı dönüşümlü voltamogramlar

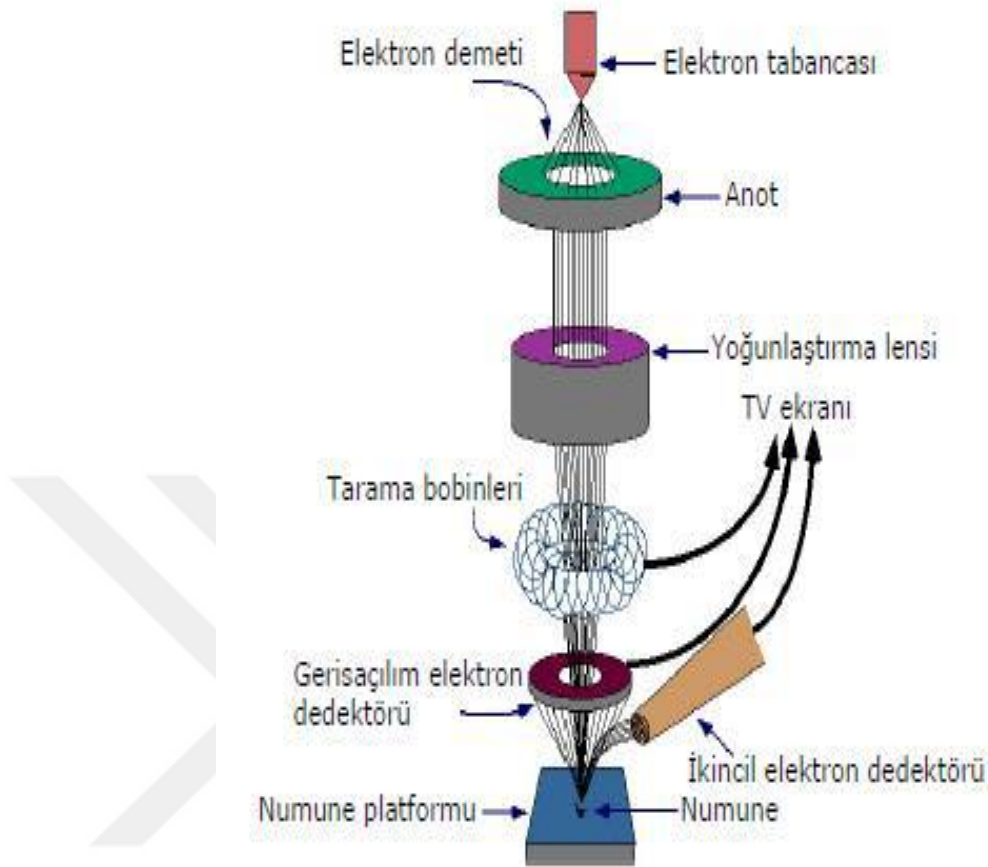
Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram Şekil 3.9.a'daki gibidir.

Bu tez çalışmasında grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesinde, ZnO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezinde ve ZnO/ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır.

3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

3.2.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Malzeme biliminin, jeolojinin, biyolojinin ve kimyanın, daha birçok çalışma alanında bilgi sağlamak için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nanoyapıların morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), yüksek enerjili elektronlarla çok küçük bir alana odaklanan yüzeyin taranması prensibine dayanan bir görüntü alma tekniğidir. Görüntü, odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti örnek üzerine odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve diyaframlardan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımla ayarlanır ve örnekten yayılan elektronlar dedektörle toplanıp yükseltilerek görüntü oluşturulur. Şekil 3.10'da SEM'in yapısı görülmektedir.

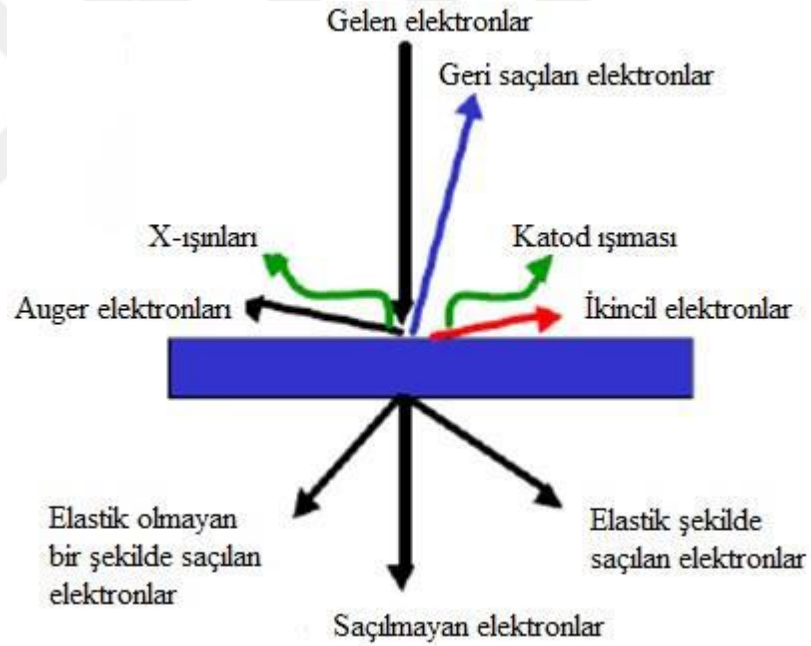


Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

En üstte bulunan elektron tabancasından yüksek sıcaklıklarda çıkan elektronlar, anot katot arasına uygulanan potansiyel farkla keV enerji mertebesinde hızlandırılır. Elektron demetinin yarıçapı büyüktür, bu nedenle elektromanyetik lensler ve diyaframlar örnek üzerinde 1-100 nm boyutunda bir spot oluşturmak için kullanılır. Elektronların aldıkları yol boyunca ortamdaki atomlardan saçılmasını engellemek ve elektron tabancası ile diğer bileşenlerin kirlenmesini önlemek için sistemin yüksek vakuma alınması gerekmektedir. SEM görüntüsünün oluşması, yüksek enerjili elektron demeti ile örneğin elastik ve inelastik etkileşimleri sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanmasına bağlıdır. Elektron demeti ve örneğin etkileşmesiyle birçok sinyal üretilir. Etkileşme hacmi, incelenen örneğin atom numarası, elektron demetinin hızlandırılması için uygulanan potansiyel fark ve elektron demetinin örnek üzerine geliş açısına bağlıdır. Bu parametrelerin etkileşim hacmi üzerindeki etkileri aşağıdaki gibidir.

- Yüksek atom numarasına sahip malzemeler daha fazla elektronu soğurur ya da durdurur, bu nedenle etkileşim hacmi daha küçüktür.
- Elektron demetinin hızlandırıldığı potansiyel fark artırıldığında demet örnek içerisine daha fazla nüfuz eder ve etkileşim hacmi büyür.
- Elektron demetinin geliş açısı arttığında etkileşim hacmi küçülür.

Atom numarası küçük örneklerde etkileşim hacmi damla şeklindeyken, atom numarası büyük örneklerde yarı küresel şekil alır. Şekil 3.11 20 kV potansiyel fark ile hızlandırılmış, örnek üzerinde dik gelen elektron demeti ve atom numarası 28 olan örneğin etkileşmesi sonucu üretilen sinyaller ve etkileşme hacmini göstermektedir.



Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobunda, örnek yüzeyden alınan sinyallerin şematik gösterimi

Elastik saçılmalar, örnek yüzeyinden enerji kaybına uğramadan geri saçılan elektronları oluştururken; inelastik saçılmalarda demetteki elektron kinetik enerjisini örnek atomunun elektronuna transfer eder ve yeterli kinetik enerjiye sahip ikincil elektron, saçılarak atomun iyonlaşmasına neden olur. Etkileşme boyunca, geri saçılan ve ikincil elektronlar dışında, her element için karakteristik olan Auger elektronları, X-ışınları ve

katod ışıması görülür. İyonize olmuş bir atom ışımalı ya da ışımasız olarak kararlı duruma geri döner. Işımasız durumda iç kabuklardan bir elektronun boşluğu daha üst seviyedeki bir elektronla doldurulduğunda seviyeler arasındaki enerji farkı başka bir elektron tarafından soğurulur. Bu enerjiyi soğurarak atomdan yayınlanan elektron Auger elektronudur.

3.2.2.b. X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi

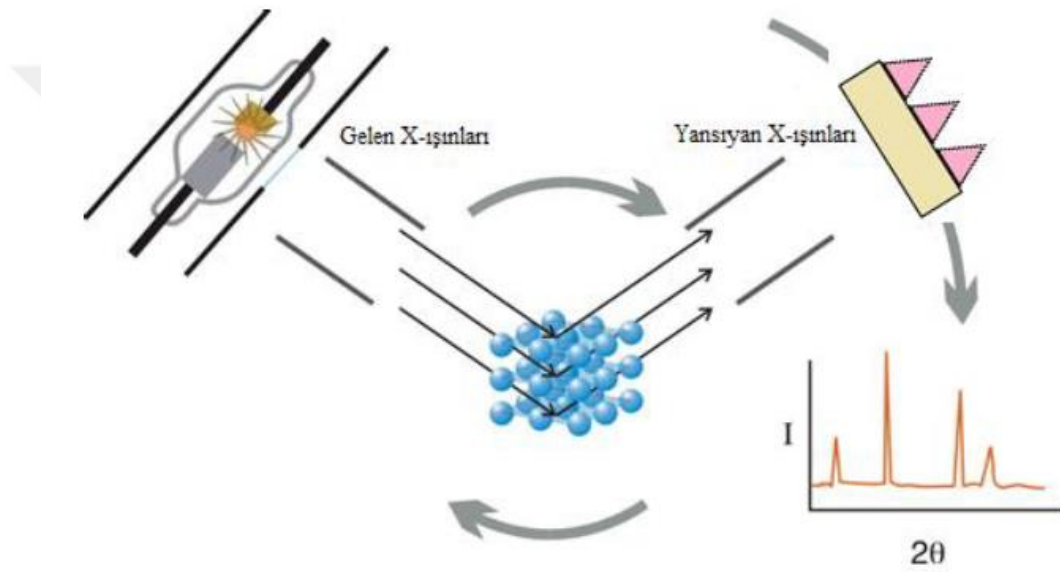
X-ışınları kırınımı (XRD) materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. X-ışınları kırınımı yöntemi kristal düzlemlerinde yer alan atomların Å mertebesinde dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar ile yaptığı saçılma sonucunda oluşturdukları girişim prensibine dayalı yapısal analiz yöntemidir.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şekil 3.12’de gösterildiği üzere; bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez.

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır.

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.



Şekil 3.12. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi

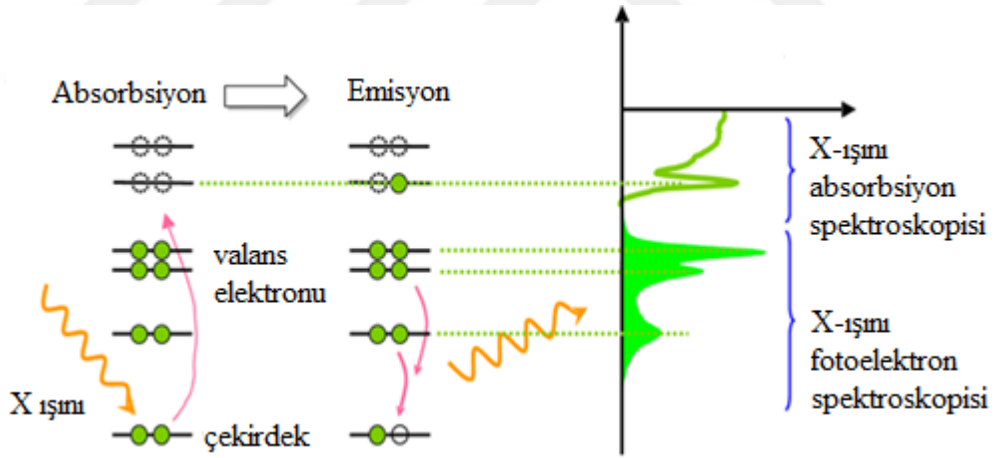
Bu tez kapsamında XRD tekniği elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ERGO/ZnO kompozit yapılarının kristal analizini aydınlatmak için $\lambda = 1.5405 \text{ Å}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanıldı.

3.2.2.c. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Fizik dalında 1981 yılında Nobel ödülü kazanan K. Siegbahn tarafından geliştirilen, kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. XPS yöntemi, incelenen elementin bileşik yapısı,

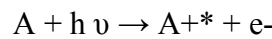
numunenin atomik bileşimi ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi verir. Bu teknikte yayınlanan elektronların kinetik enerjileri de önemlidir.

XPS, fotoelektrik olay sonucu yüzey atomlarının iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların uyarılması mantığına dayanır. Basitçe, fotoelektrik olay sebebiyle belli bir enerjiyle uyarılan elektronların kinetik enerjileri bilinirse bağlanma enerjileri de hesaplanabilir. İç kabuklardan uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri (binding energy) hesap edilip, spektrumlar elde edilebilir. XPS yöntemi, numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgilerin yanı sıra aynı zamanda incelenen elementlerin yükseltgenme basamağı ile bileşik yapıları hakkında da fikirler sunmaktadır. Alınan XPS spektrumundaki tepelerin (pik) enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir.



Şekil 3.13. X ışınları emisyon spektroskopisinin şematik gösterimi

X-ışını absorpsiyon ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi de,

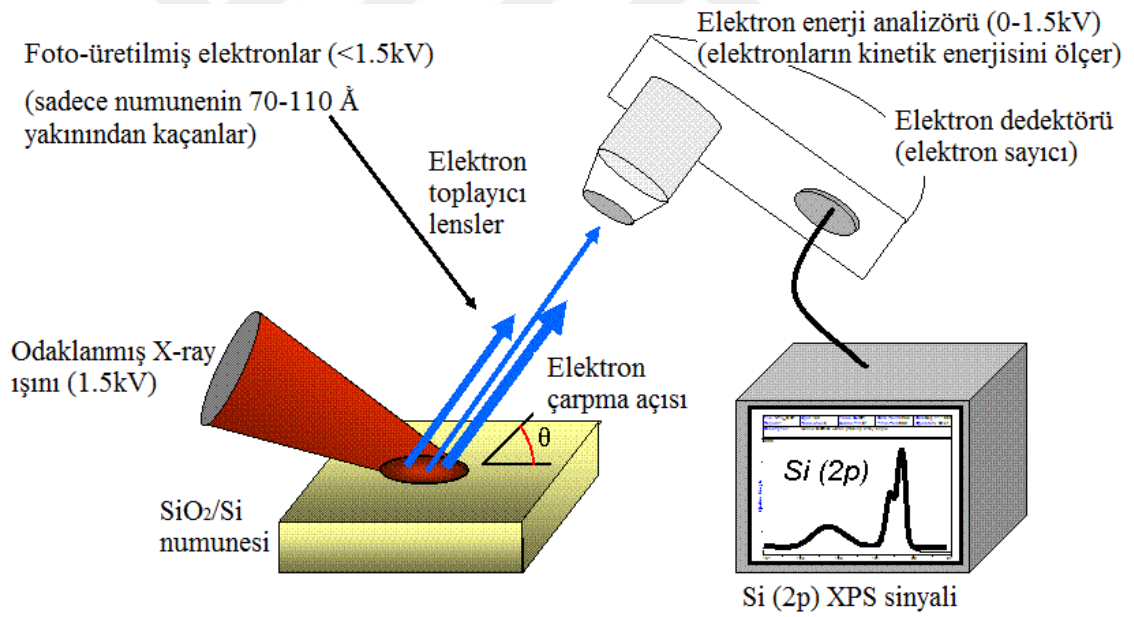


denklemine göre çalışırlar. X-ışını absorpsiyon spektroskopisinde, numune bir polikromatik kaynak ile ışınlandırılır. Absorblanan ışının miktarı, bir X-ışını

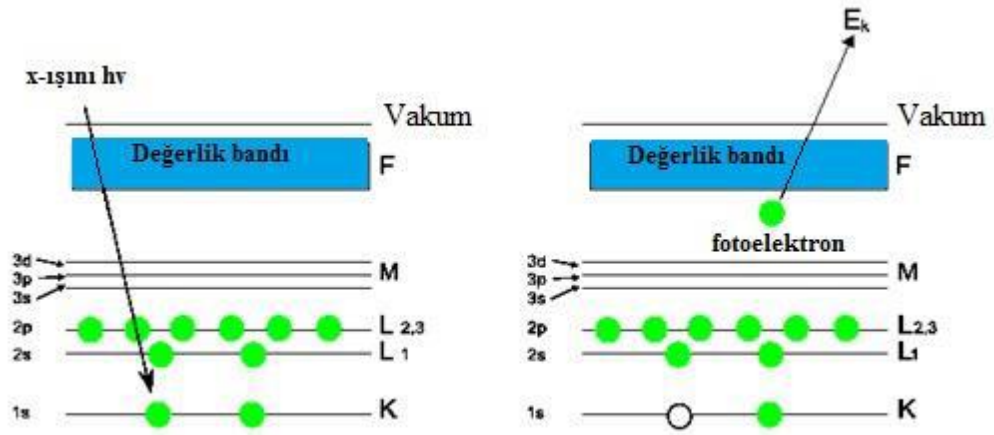
spektrometresi kullanılmasıyla, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde ise, kaynak bir monokromatik ışıdır ve fırlayan elektronun enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülür. Fırlayan elektronun kinetik enerjisi E_k , kullanılan spektrometrenin iş fonksiyonu ϕ olmak üzere elektronun bağlanma enerjisi E_b ,

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

eşitliği ile hesaplanır. Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için farklı olduğundan elementlerin kalitatif analizinde önemli bir parametredir. Şekilde XPS cihazının çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.14. XPS spektrumu oluşumunun şematik gösterimi



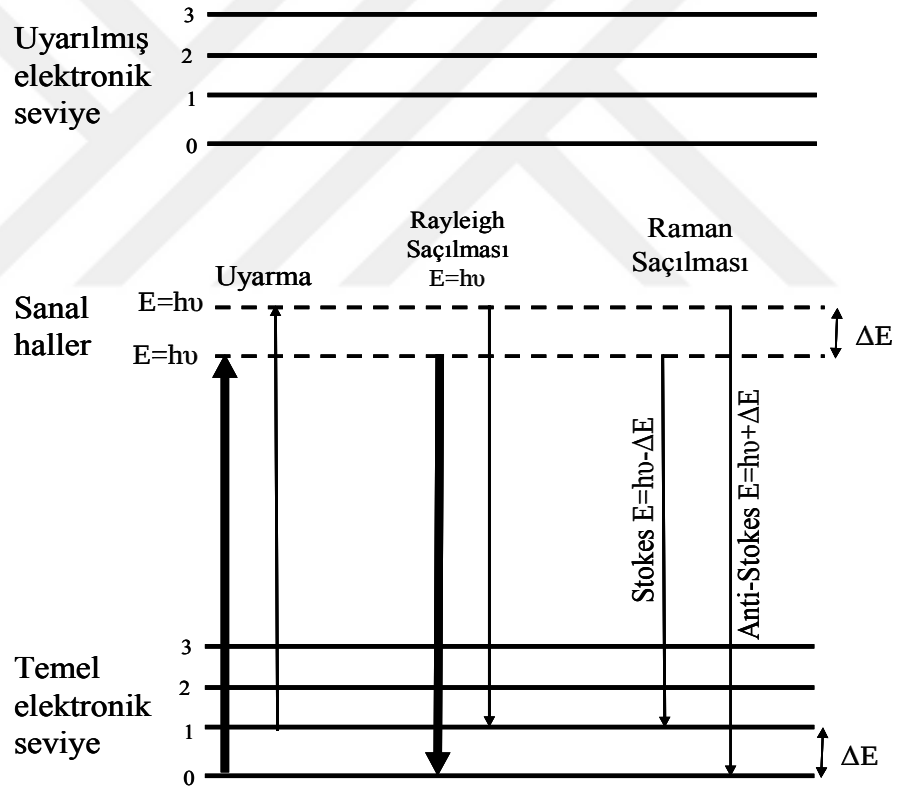
Şekil 3.15. XPS yönteminin temel prensibi

3.2.2.d. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temellerini 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman atmış ve 1931 yılında Fizik dalında Nobel ödülünü almıştır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti (lazer) ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi molekül ve kristal örgülerdeki bağlı atomların elektron bulutlarının, gelen ışıkla etkileşerek titreşmesi sonucunda meydana gelen Raman saçılma sürecine dayanmaktadır.

hüo enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden, çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeni ile molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim enerji düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma ve molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonunda saçılan ışımlar Stokes hatları olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir

titreşim düzeyinde iken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner ve böylece molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına anti-Stokes hatları adı verilir. Boltzmann dağılım yasasına göre, fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan moleküllerin sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan moleküllerin sayısından çok daha az olduğundan, anti-Stokes türü Raman saçılmasının meydana gelme olasılığı Stokes türününkine göre daha azdır. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile gösterilmesi Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntem Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif

analizine uygulanır. Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışıması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.

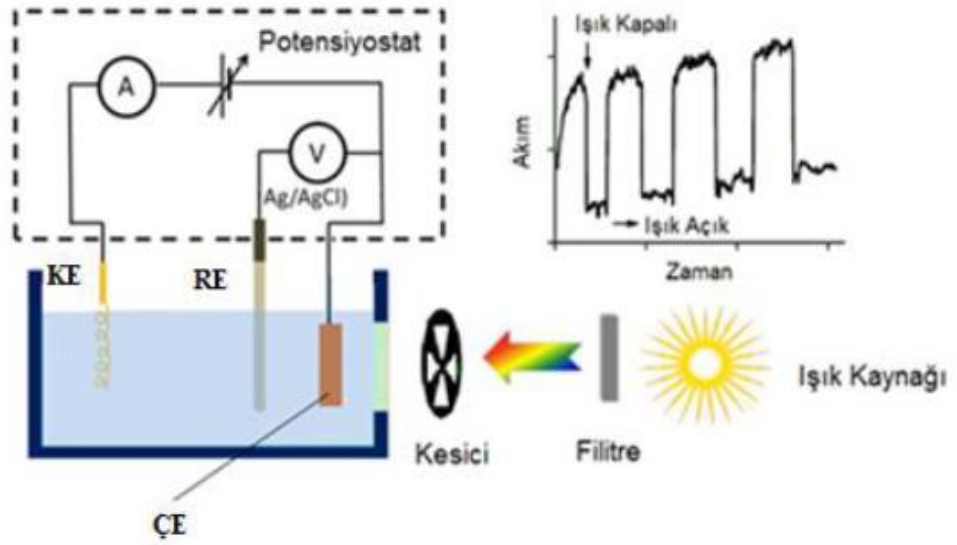
3.2.2.e. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS veya EDX)

EDS genelde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. İncelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numune içinde istenilenden başka elementlerin olup olmadığı EDS tekniği ile belirlenebilir. SEM’de numune yüzeyi tarama düzeninde yüksek enerjili elektron demeti ile taranır. Yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. EDS’in temeli elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedan elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir.

Bu tez kapsamında EDS tekniği ZnO ince film ve ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlardaki elementlerin analizinde kullanılmıştır.

3.2.2.f. Fotoakım ölçümleri

Tez çalışmasında; ITO/kuartz üzerinde oluşturulan nanokompozit yapılarının fotoakım performansları, üç elektrotlu sistemde temsili oluşturulmuş güneş ışığı altında incelenmiştir. Şekil 3.17’de fotoakım ölçümlerinde kullanılan cihazın çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir. Fotoakım yoğunluğu bir Solar Light-16S marka solar simülatör kullanılarak AM 1.5G’lik (100 mW/cm^2) bir ışınlam altında kaydedilmiştir.



Şekil 3.17. Fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Kompozit nanomateriyallerin incelenmesi, malzeme bilimi içerisinde hızlı bir şekilde büyüyen oldukça yeni bir araştırma alanıdır. Kompozit materyaller, sinerjik etki göstermeye meyillidirler ve fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikler açısından kendilerini oluşturan bileşenlerin her birisindende daha iyi performans gösterirler. Üstelik kompozit materyallerin tüm özellikleri kompozit parametreleri değiştirilerek kontrol edilebilir (Cabrero-Antonino *et al.* 2011). Böylece istenilen şekilde değiştirilebilir optiksel, manyetik ve fiziksel-kimyasal özelliklere sahip kompozit nanomateriyaller biyoteknoloji, fiziksel algılama, bilgi optiği, enerji dönüşümü ve kimyasal kataliz alanlarında dev potansiyel uygulamalara sahip olurlar. Günümüzde, kompozit nanomateriyallerin araştırılması hem akademik ve hem de endüstriyel açıdan sıcak bir araştırma alanı sağlayan yapıcı fonksiyonel materyallerin kompozit oluşum mekanizması ile birlikte başlangıç aşamasındadır.

3,37 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahip ZnO, geniş eksiton bağlanma enerjisi (yaklaşık 60 meV), çevre dostu doğası, morfoloji kontrollü büyümesi ve yüksek katalitik aktivitesinden dolayı bilimsel açıdan son yıllarda muazzam dikkat çekmiştir. Çinko oksit tek başına biyoilaç, fotokataliz, güneş hücreleri, lazerler, gaz sensörleri, biyolojik algılama ve bunun gibi alanlarda kullanım alanı bulmasına rağmen hem teknolojik hemde endüstriyel alanda daha büyük bir potansiyele sahip ZnO-temelli kompozit materyallerin geliştirmeleri gereklidir. Çünkü ZnO temelli materyaller performanslarının artmasını engelleyen; elektron transfer hızlarının yeterince yüksek olmaması ve küçük elektron boşluk ayırımı verimine sahip olmaları gibi bazı problemler sergilerler. Buna rağmen, ZnO hibritlerinin hazırlanması ve onların fotokatalitik özellikleri son birkaç yıldır yoğun bir şekilde çalışılan konulardan birisi olmuştur. ZnO'nin geniş absorpsiyon aralığı, güneş enerjisinin etkin bir şekilde kullanılmasını önleyecek şekilde foto spektrumun sadece mor ötesi kısmında bulunur. Foton oluşumlu ZnO'nin yük taşıyıcı rekombinasyon hızı, ZnO nanoyapısının fotokatalitik performansını etkileyecek şekilde çok yüksektir. ZnO'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak için,

nanoyapılı çinko oksit temeline dayanan kompozitlerin farklı türleri foto oluşumlu elektron ve boşlukların birleşmesini önlemek için sentezlendi.

Soy metal veya metal oksitler gibi ikinci bir bileşenle grafenin hibritleşmesi, lityum iyon bataryaları, ultrakapasitörler, güneş hücreleri, gaz sensörleri, yakıt hücreleri ve elektronik cihazları içeren çeşitli uygulamalarda tek bileşenli hallerine göre üstün özellikler sergileyecek şekilde yani iki bileşenin avantajlı yönlerinin birleştirilerek ikili bir kompozit oluşumuna yönlendirir. Bilindiği gibi, sıkı bir şekilde istiflenmiş iki boyutlu bal peteği örgüsündeki karbon atomlarının tek bir tabakası olan grafen, 2004’de keşfedildiğinden beri bütün dikkatleri üzerine çekmiştir. Yüksek mobilitesi ($15,000 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), sıradışı mekaniksel kuvveti, mükemmel optiksel geçirgenliği ve aşırı büyük yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), grafeni diğer fonksiyonel nanomateriyaller ile yüksek performanslı kompozitlerin hazırlanması için cazip bir materyal yapar. Son zamanlarda, hem iyi foto-elektrik performans hemde mükemmel elektriksel özelliklere sahip ZnO/grafen kompozitler, materyal araştırma alanında giderek popüler hale gelmektedir. ZnO/grafen hibrit, hidrotermal depozisyon, kimyasal buhar depozisyon, metal organik buhar faz epitaksi (MOVPE), spreyl hidroliz, elektrokimyasal depozisyon ve bunun gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Bu metotlar arasında, elektrokimyasal depozisyon temizdir, hızlıdır, basittir ve zararsız çözücüler kullanılır.

Bu çalışmada, ilk defa biz Zn^{2+} ve GO’i içeren tek bir çözeltiden indiyum kalay oksit (ITO) elektrotlar üzerinde çinko ve grafen oksitin eş zamanlı redüksiyonu ile ZnO/elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ZnO/ERGO) kompozitlerinin sentezini gerçekleştirdik. Dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi elektroanalitik teknikler, özellikle katalitik özelliklerinden dolayı oldukça çok incelenen Zn ve GO’in ITO elektrot üzerindeki redüksiyon potansiyellerini belirlemek ve kompozit oluşumunu sağlamak için kullanıldı. Literatürden farklı olarak daha kolay ve daha az zaman gerektiren tek basamaklı bir elektrodpozisyon yöntemi ile sentezlenen ZnO/ERGO kompozit filmlerinin karakterizasyonunda ise taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDS), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-ışınları Kırınımı (XRD), Raman ve fotoakım ölçümlerinden yararlanıldı. Elde edilen

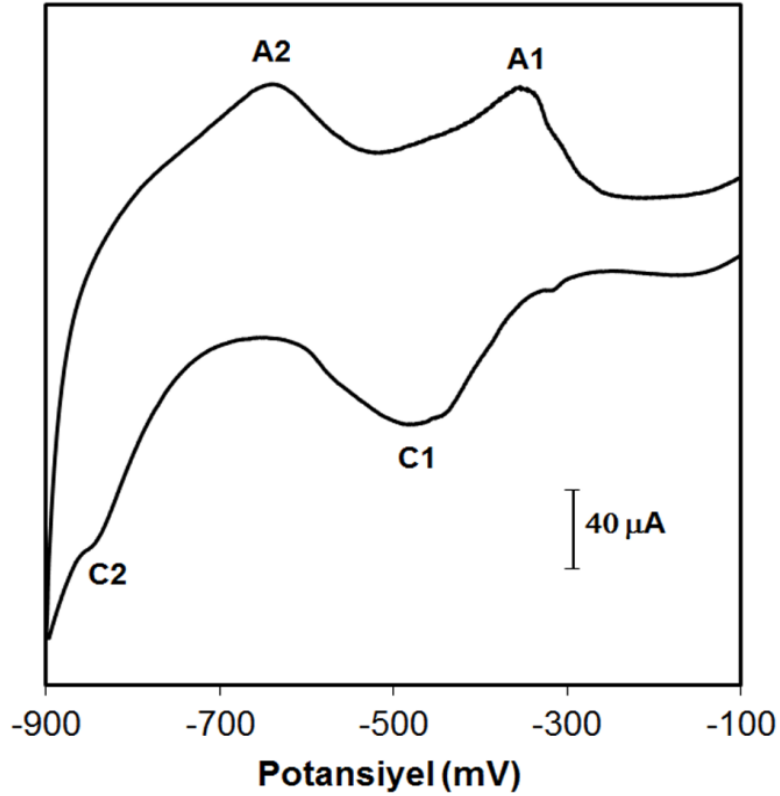
deneysel sonuçlar referanslarla desteklenerek, geliştirdiğimiz bu elektrokimyasal yaklaşımla kompozit yapılarının depozit edilebildiğini göstermektedir. Fotoelektrot olarak ZnO/ERGO ile modifiye elektrotların, ZnO veya ERGO modifiye elektrotlara göre çok daha yüksek fotoakım cevabı verdikleri ve güneş enerjisi uygulamalarında kullanılabilecek kalitede oldukları belirlendi. Bu durum, sentezlenen kompozitin kendisini oluşturan bileşenlere kıyasla hem daha büyük yüzey alanına sahip olması ve hemde ZnO çiçekleri ve ERGO tabakaları arasındaki sinerjiyle açıklanabilir.

4.1. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Elektrokimyasal Depozisyonu

Korozyona karşı direnç özelliklerinin yanı sıra mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik ve iyi mekaniksel ve tropolojik özelliklere sahip olan grafen son yıllarda çok cazip materyaller olarak ortaya çıkmıştır. Farklı grafen-temelli metal veya metal oksit kompozit filmler, grafenle birleştikten sonra filmin iletkenliğindeki ve aynı zamanda spesifik yüzey alanındaki artıştan sonra elektriksel kontak/elektrot materyali, biyosensör veya elektrokatalitik amaçlar için sentezlendi. Literatürde ZnO/indirgenmiş grafen oksit sentez metotları olarak genellikle, basit çözelti metodu, kimyasal buhar depozisyonu ve tabaka-tabaka depozisyon tekniği gibi ön depozit edilen grafen oksit (GO) kaplamalarının kimyasal veya elektrokimyasal redüksiyonundan sonra metal iyonlarını ile birlikte elektrokimyasal ko-depozisyonunu içermektedir. Grubumuz tarafından ise son yıllarda grafen oksitin sulu süspansiyonuna sabit bir redüksiyon potansiyelinin uygulanmasıyla GO'nin iletken grafene elektrokimyasal olarak indirgenmesinin sağlanabileceği gösterilmiştir (Ozturk Dogan *et al.* 2013). Diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak bu metotta grafen tabakaları, hidrazin gibi herhangi zararlı bir kimyasal, pahalı kalıp ajanları veya yorucu hidrotermal işlemleri içermeyen bir elektrokimyasal ko-depozisyon ile sentezlendi.

Bu tez kapsamında, ilk kez oda şartlarında sıra düzenli (hiyerarşik) çiçeğimsi ZnO/ERGO kompozitlerinin ITO elektrot üzerinde tek basamaklı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmeye çalışıldı. Katodik elektrokimyasal depozisyon ile ZnO nanoyapılarının oluşumu esnasında grafen oksitinde eş zamanlı olarak grafene

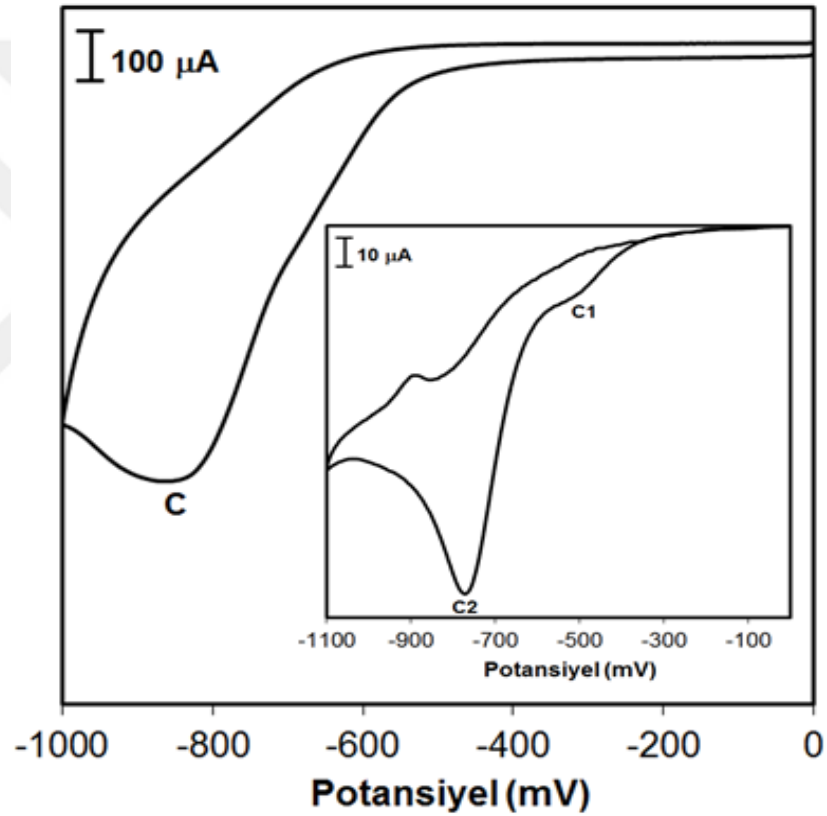
elektrokimyasal olarak indirgenmesi amaçlandı. Bu doğrultuda ilk olarak, elektrokimyasal ko-depozisyonda önemli bir parametre olan ortak depozisyon potansiyelinin belirlenmesi için her bir bileşenin ayrı ayrı çözeltilerinde voltametri çalışmaları yapıldı. Gerek literatürde ve gerekse kendi grubumuz tarafından elektrokimyasal davranışı oldukça iyi bilinen çinkonun adsorpsiyon ve sıyrılma özellikleri daha önce grubumuz tarafından GO için optimize edilen şartlar altında incelendi. Şekil 4.1, referans elektrot olarak Ag/AgCl'ün (3 M NaCl), karşıt elektrot olarak Pt telin ve ITO'inde çalışma elektrotu olarak kullanıldığı 0,3 M Zn(CH₃COO)₂, 0,1 M KNO₃ ve asetat tamponu içeren üç elektrotlu bölünmemiş hücrede çinko için alınan voltamogramı göstermektedir. Potansiyel 0 ve -900 mV arasında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü olarak tarandığında -480 ve -845 mV'da gözlenen katodik pikler, sırasıyla çinko tek tabakası ile birden çok çinko tabakasının (yığın) depozisyonuna karşılık gelirken, tarama yönü ters çevrildiğinde -640 ve -355 mV'da gözlenen anodik pikler ise oluşan bu tabakaların sıyrılmasını göstermektedir. ITO elektrot üzerinde sulu çözeltide tekli ve çoklu Zn tabakaları için elde edilen bu voltamogram, daha önceden altın elektrot için yayınlanan literatürdeki verilerle de oldukça benzerlik göstermektedir (Nakamura *et al.* 1998).



Şekil 4.1. 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide (pH:4) ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

ITO elektrot kullanılarak 0,1 M KNO_3 ve asetat tamponundan oluşan elektrolit ortamında hazırlanan 1 mg/10 mL'lik GO süspansiyonundan doğrudan yapılan elektrokimyasal indirgenme için alınan voltamogram ise Şekil 4.2'de verilmiştir. GO'nin redüksiyonunu incelemek için pH'ı 4 olan çözeltide elde edilen bu voltamogramda yaklaşık olarak -870 mV'larda bir maksimuma sahip geniş ve geri dönüşümsüz tek bir katodik pik gözlenmiştir. Daha önce grubumuz tarafından Au elektrot üzerinde N,N-dimetil formamid (DMF), NaBH_4 , üre ve kolayca yanabilen H_2 gibi toksik veya tehlikeli indirgeyici ajanların kullanılmadığı elektrokimyasal bir yöntem ile grafen filmlerinin sentezlenebileceği gösterildi (Ozturk Dogan *et al.* 2013). Çalışma elektrotu olarak iletkenliği daha yüksek Au elektrot kullanıldığında ITO elektrottan farklı olarak geniş ve geri dönüşümsüz iki indirgenme pikinin elde edildiği Şekil 4.2'nin içinde yeralan bu voltamogramdan açık bir şekilde görülmektedir. Daha önceki yıllarda çalışma grubumuz tarafından rapor edilen bu piklerden düşük şiddetli ilk katodik pik -0,4 ile -

0,6 V bölgesinde gözlenirken, geri dönüşümsüz ve biraz daha geniş ikinci katodik pik ise -0,6 ile -0,8 V potansiyel bölgesinde yer almaktadır. İki farklı elektrot için bu farklı voltametrik davranışların nedeni olarak elektroaktif türün elektrokimyasal davranışının kullanılan substratın kristal yapısına, kristal boyutuna, kristalografik yönelimine, kusur yoğunluğuna ve elektrolit türü gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişimi gösterilebilir. Böylece elde edilen veriler hem Au ve hemde ITO elektrotlar üzerinde de elektrokimyasal olarak grafen sentezinin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.2. GO ve 0,1 M KNO_3 içeren pH'ı 4 olana asetat tamponu içerisinde ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

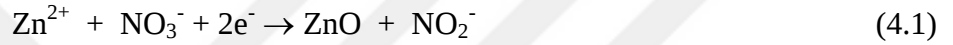
Hummers metoduyla grafitten grafen oksitin oksitlenerek hazırlanması esnasında karbonil, karboksil, hidroksil, epoksi ve peroksi gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Bu nedenle farklı oksijen gruplarının kısmen veya tamamen elektrokimyasal olarak indirgenebilmesi için oldukça geniş bir potansiyel aralığında çalışmak gerekir. Böylece elektrokimyasal yöntem, hem redüksiyon

potansiyelinin hemde redüksiyon zamanının ayarlanması ile GO'te bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların kontrollü bir şekilde indirgenmesi ve sonuçta elektrot malzemesi üzerinde grafen tabakasının doğrudan sentezi için bir fırsat sunmaktadır.

Son zamanlarda, başka gruplar tarafından da GO'in grafen tabakalarına elektrokimyasal olarak indirgenmesi sağlanmıştır. Bu yöntem, basitlik, hız ve yeşil doğasından dolayı grafen-film sentezi için oldukça çekicidir. Ancak genel olarak, grafenin elektrokimyasal sentezi, GO'in ilk olarak elektrot yüzeyine daldırma-kaplama (dip-coating), damlatma-kurutma (drop-casting) veya sprey-kaplama yöntemlerinden birisi ile elektrot yüzeyine tutturulması ve ardından elektrokimyasal redüksiyonunu içeren iki basamak üzerinden gerçekleştirilmektedir. Daha sonraki basamak ise, tek basamaklı ko-elektrokimyasal redüksiyon için metalik çözeltisine GO-kaplı elektrotların daldırılması şeklindeki bir yaklaşımla grafen-metal nanokompozit filmlerinin üretilmesidir. Oysaki grafen sentezi için yukarıda bahsedilen metotlar film kalınlığı üzerinde kontrol eksikliğine sahiptir ve çok daha önemlisi ise metal nanoparçacıkları grafen filmlerin yüzeyi üzerinde çoğunlukla yer aldıklarından dolayı grafen tabakaları yığın halinde bulunmaktadır. Grubumuz tarafından, literatüre kazandırılan basit ve pratik bir yöntem ile sulu çözeltiden GO'in sabit bir katodik potansiyeldeki elektroliz ile elektrot yüzeyinde grafen tabakalarına doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenebileceği gösterilmiştir. Bizde bu tez kapsamında hem GO'in sulu süspansiyonundan tek bir potansiyelde gerçekleştirdiğimiz grafen sentezinden ve hemde metal oksitlerin ve başka birçok bileşik yarıiletkenin depozisyonunda başarılı bir şekilde kullandığımız ko-depozisyon yöntemlerinden yola çıkarak ZnO/ERGO sentezi için geliştirdiğimiz bir metodu sunuyoruz.

Geleneksel iki basamaklı elektrokimyasal yöntemlere kıyasla, başka çalışmalara da ilham veren bu yöntem ile ZnO/ERGO kompozitinin elektrokimyasal sentezi başta potansiyel kaybının önlenmesi olmak üzere kolay uygulanabilirlik, tekrarlanabilirlik, zamandan ve çözültiden tasarruf gibi avantajlar sağlanmaktadır. pH'ı 4'e tamponlanan bu zayıf asidik çözeltide Zn^{2+} ve GO'i içeren tek bir çözeltiden depozisyonu sağlamak için potansiyel sabit bir değerde tutuldu. Burada dönüşümlü voltametri tekniğinden

yararlanılarak, GO ve çinkonun depozisyonunun gerçekleştiği aralıkta yani -700 ve -1100 mV arasındaki çeşitli potansiyel değerlerinde denemeler yapıldı. XRD, XPS ve SEM gibi çeşitli karakterizasyon tekniklerinden de yararlanılarak en iyi depozisyon potansiyelinin yani GO redüksiyonunun en fazla gerçekleştiği -1100 mV değeri olduğu belirlendi. -1100 mV'da potansiyel sabit tutularak ITO substrat üzerinde potansiyel kontrollü elektroliz ile ZnO/ERGO kompozit filmlerinin sentezi başarıyla gerçekleştirildi. Kompozitin sentezi esnasında ZnO'nin elektrodpozisyonunun önceden rapor edildiği gibi aşağıdaki mekanistik yolu takip ederek meydana geldiği önerilebilir.



Kullanılan elektrolit içerisindeki nitrat iyonun, yukarıdaki reaksiyon (eşitlik (4.1)) ile oksit oluşumuna neden olabileceği literatürde çok iyi bilinmektedir (Izaki and Omi 1996).

4.2. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyonu

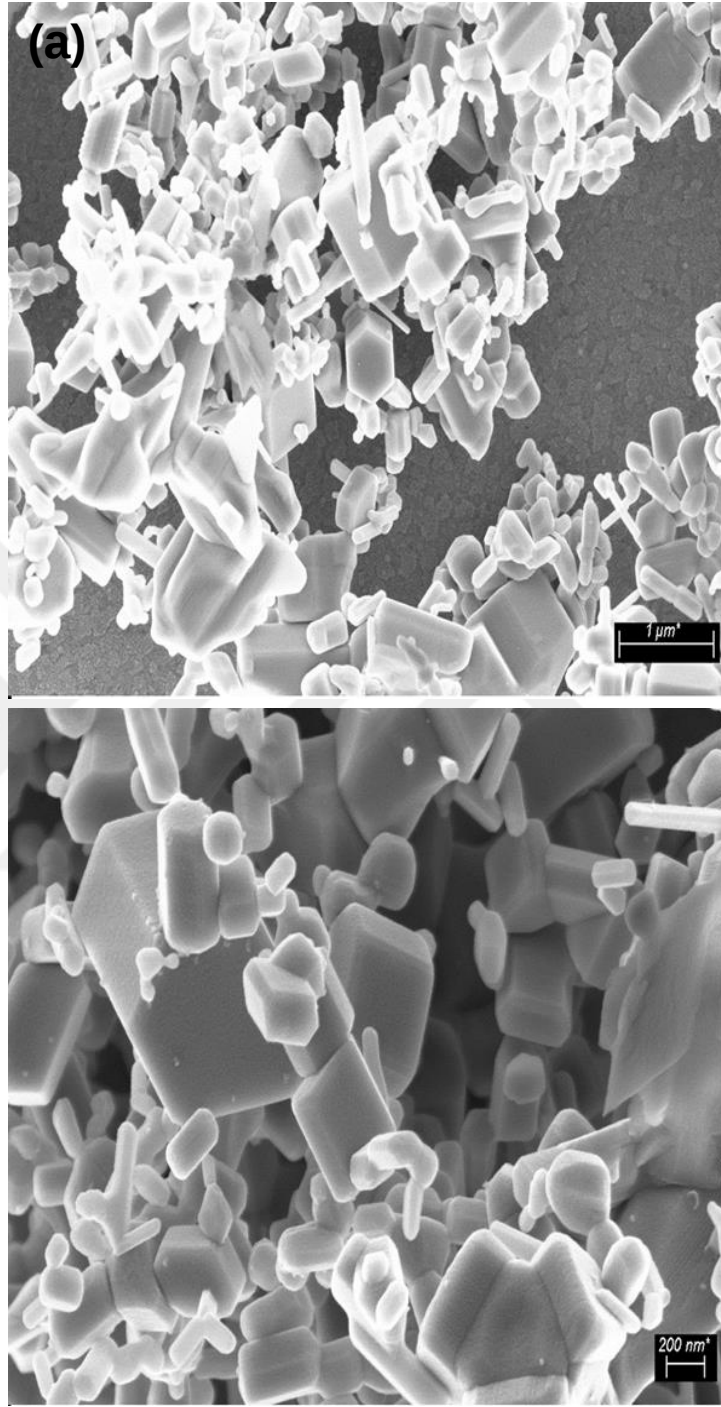
4.2.1. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin morfolojik karakterizasyonu

Çinko oksit, hem yarıiletkenlik hemde piezoelektrik karakter taşıyan çift tabiatlı eşsiz bir materyaldir. Ayrıca ZnO, hem yapısal ve hemde sahip olduğu özelliklerin her ikisinden dolayıda tüm materyaller arasında belki de en zengin nanoyapılı aileye sahiptir. Nanoteller, nanotüpler, nanofiberler, nanoküreler, nano-lahanalar, nanoduvlar ve nanoprizmalar gibi çeşitli ZnO nanoyapılar buhar-sıvı-katı (VLS) tekniği, termal evaporasyon, düşük sıcaklık sulu kimyasal büyüme (ACG) ve elektrodpozisyonu içeren farklı metotlar ile başarılı bir şekilde büyütüldüler. Bu nanoyapılar sahip oldukları morfolojik özelliklere bağlı olarak optoelektronik, sensörler, transduserler, nano-jenaratörler için piezoelektrik elementler, güneş ekranları ve biyo-güvenli materyal olduklarından dolayı da biyomedikaller gibi çeşitli uygulamalarda kullanıldılar. Son yıllarda ise, bu konudaki araştırmaların birçoğu ZnO/grafen kompozitlerinin sentezi yönünde ivme kazandı. Li and Cao (2011), 10-20 nm

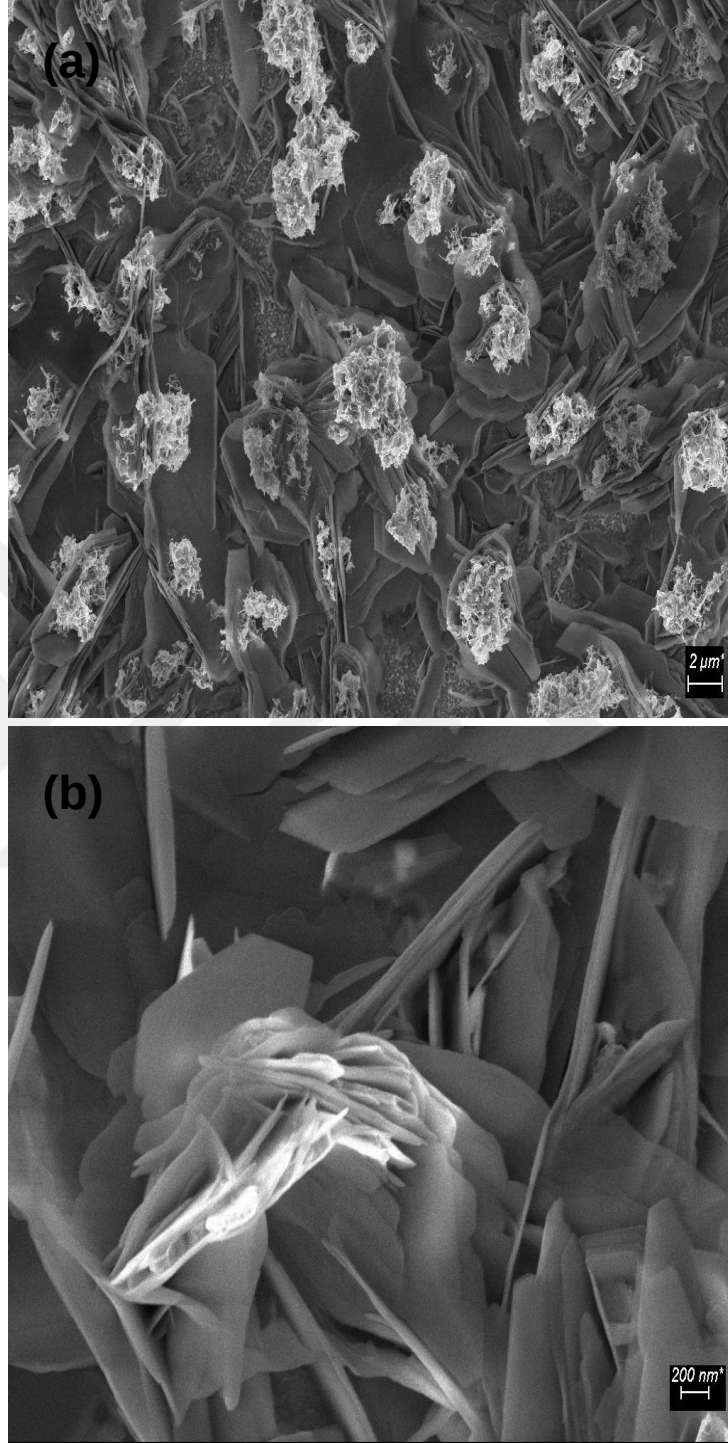
boyutlarına sahip çinko oksit nanoparçacıklarını içeren ZnO/grafen kompozitlerini kimyasal depozisyon metodu ile hazırladı. Chen ve çalışma arkadaşları (2013) tarafından, bir hidrotermal yaklaşım ile ZnO nanoçubuk-grafen hibritleri üretildiği rapor edildi. Yine Li ve grubu (2012) tarafından, yaklaşık olarak 1 μm çapa sahip çiçeğimsi ZnO nanoparçacıklardan oluşan ZnO/grafen kompozitinin sulu çözeltideki sentezini gerçekleştirmek için kolay bir yöntem sunuldu. Bu çalışmalardaki ZnO/grafen hibritleri fotokatalizör olarak oldukça etkili performans göstermelerine rağmen, hibrit içerisindeki ZnO parçacıklarının boyutları çok büyüktür. Üstelik ZnO boyutlarındaki azalış katalizörün fotokatalitik aktivitesini artırıcı bir özelliğe sahiptir. Palanisamy ve grubu (2012) tarafından ise, H_2O_2 sensörü olarak büyük bir potansiyele sahip ZnO/grafen kompozitleri basitlik, düşük sıcaklık, zararsız ve güvenilir bir metot olan elektrokimyasal metot ile sentezlendi. Çeşitli fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri içerisinde elektrokimyasal depozisyonun, ZnO nanoparçacıklarının, parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde yüksek bir oranda kontrol derecesine sahip olduğu rapor edildi (Palanisamy *et al.* 2012). Ancak, geniş bir literatür taraması yapıldığı zaman ZnO/grafen kompozitlerinin elektrokimyasal olarak sentezi konusunda sadece birkaç yayın mevcuttur ve bunların hepsinde de iki basamaklı bir yöntem ile kompozit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Daha açık bir ifadeyle, günümüze kadar oda sıcaklığında GO ve Zn^{2+} 'yi içeren tek bir çözeltiden tek bir basamakta kontrollü bir şekilde ZnO/grafen kompozit sentezine ait herhangi bir çalışma mevcut değildir.

GO redüksiyonunun optimize gerçekleştiği deneysel şartlar altında potansiyel kontrollü elektroliz ile ITO substrat üzerinde depozit edilen ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO ince filmlerinin yüzey morfolojisi SEM tekniği kullanılarak karakterize edildi. Şekil 4.3'te 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisinden ITO elektrot üzerinde -500 mV'da 20 dakika boyunca depozit edilen çinko oksit filminin yüzey morfolojisini gösteren sırasıyla düşük (5000x) ve yüksek büyütme (30000x) SEM görüntüleri verilmiştir. İndiyum kalay oksit üzerinde elektrodepozit edilen farklı boyutlardaki ZnO nanoyapılarının, hegzagonal nanodisk ve nano çubuk şeklinde olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Aynı çözelti içerisinde sadece depozisyon potansiyeli değiştirildiğinde yani -1100 mV'da potansiyel kontrollü depozisyon yapıldığında elde edilen farklı

büyütme oranlarına sahip SEM görüntüleri ise Şekil 4.4'te sunulmuştur. Daha yüksek potansiyellere çıkıldığında çalışma elektrotu olarak kullanılan ITO yüzeyinin hemen hemen dik olarak büyümüş sıralı nanoplakalı yapılar ile kaplandığı görülmektedir. GO içermeyen bu ortamda yapılan elektrodpozisyon için elde edilen bu gözlem, ZnO nanoyapılarının büyütülmesinde depozisyon potansiyelinin oldukça hayati bir öneme sahip olduğunu açık bir şekilde ispatlamaktadır. Elektrokimyasal olarak sabit potansiyel altında sentezlenen filmlerin EDS verilerinin kalitatif ve kantitatif analizinde Zn ve O'nin atomik yüzdelerinin hemen hemen birbirine eşit olması stokiometrinin 1:1 (Zn/O) oranına sahip olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu elementel spektrumlar, filmlerin altındaki substratla ilişkili olarak In, Sn ve Si sinyali de ihtiva etmektedir. Ayrıca, aynı örnek için XPS'den elde edilen sonuçlar da çözünmüş oksijenin varlığında elde edilen elektrodpozitin yüzeyinde çinkonun oksidasyon basamağına ait bilgileri içermektedir.

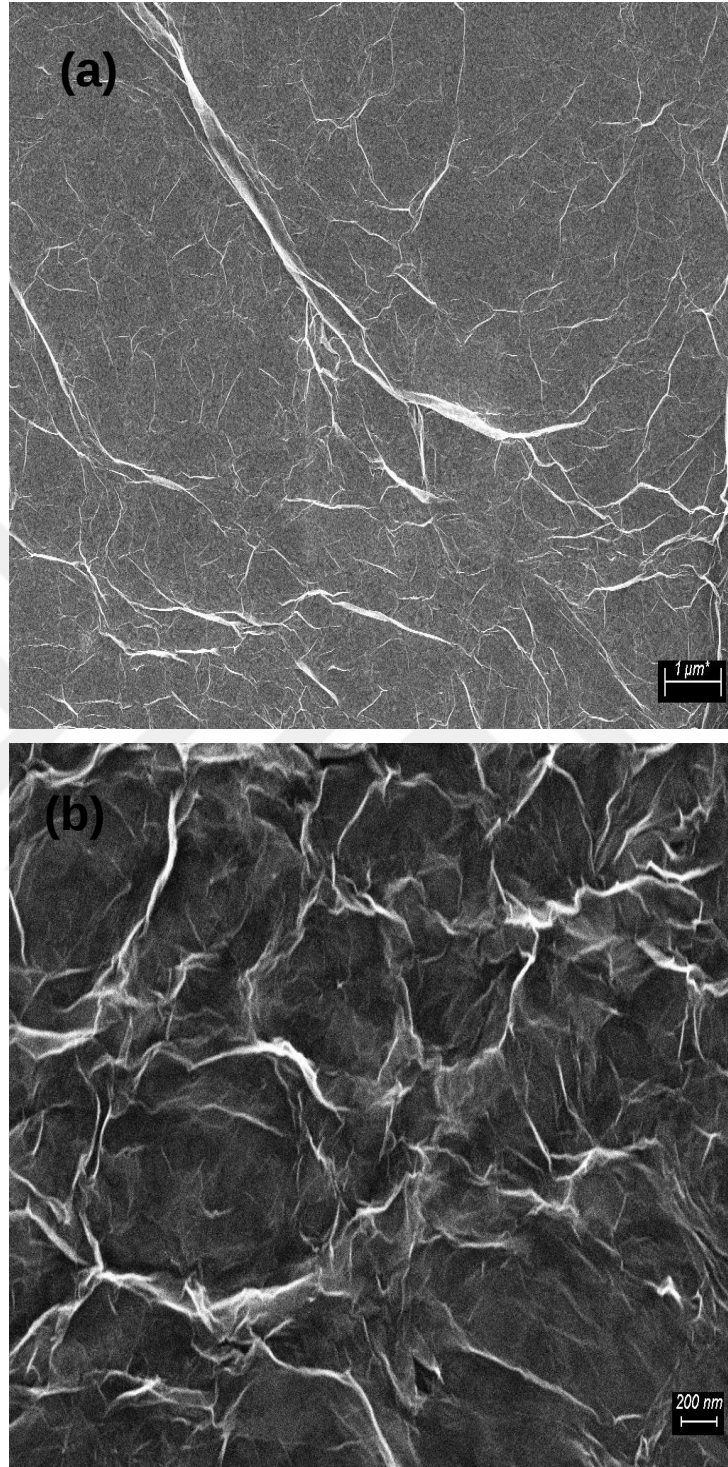


Şekil 4.3. 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -500 mV'da 20 dakika boyunca depozit edilen ZnO 'e ait **a)** düşük büyütme (5000x) **b)** yüksek büyütme (30000x) SEM görüntüleri



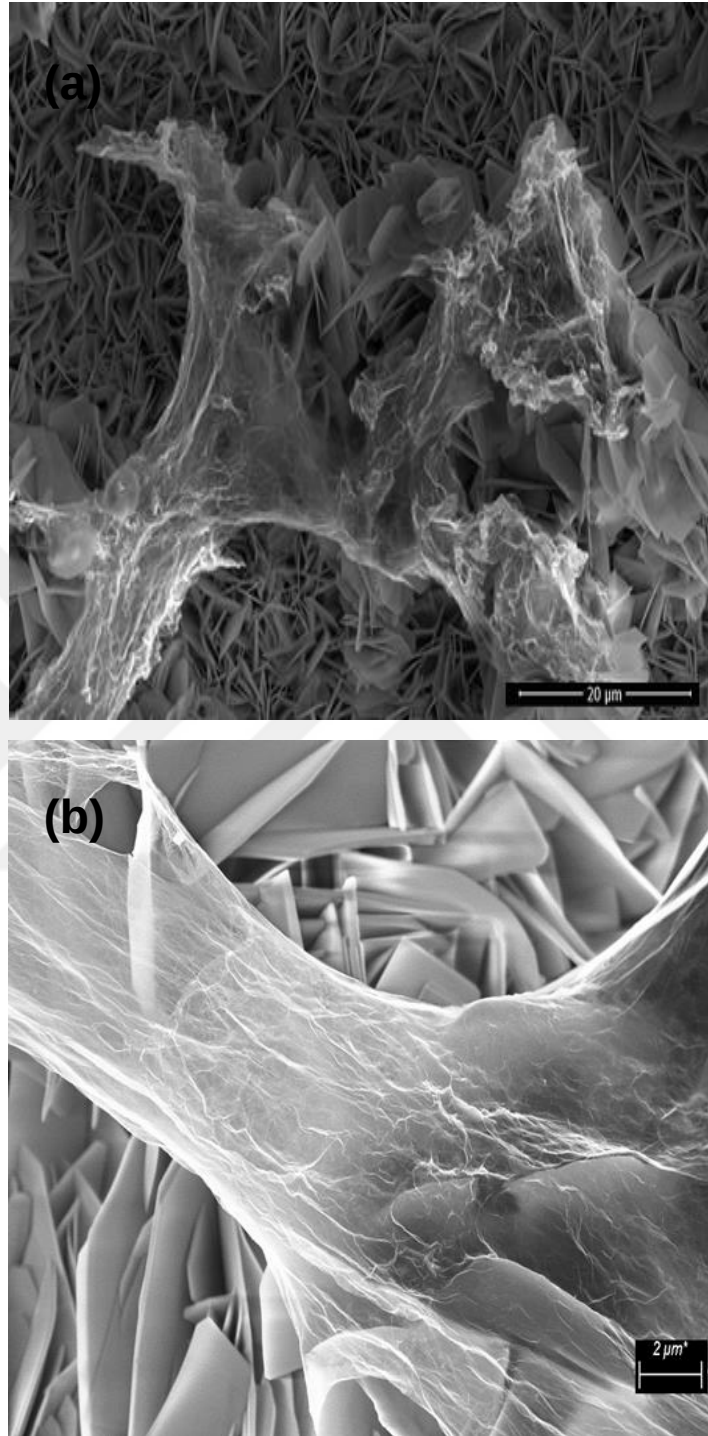
Şekil 4.4. 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 20 dakika boyunca depozit edilen ZnO 'e ait **a)** düşük büyütme (5000x) **b)** yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüleri

Metal oksitlerin birçoğu optoelektronik, güneş hücreleri ve elektrokimyasal sensörlerdeki geniş çaplı uygulamaları için özellikle indiyum kalay oksit gibi transparan iletken bir substrat üzerinde depozit edilmelerini gerektirdiğinden dolayı deneylerimizi ITO elektrot üzerinde gerçekleştirdik. 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da GO'in 1 saatlik elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.5'te sunulmuştur. Değişik büyütme oranındaki bu görüntülerde, grafit tabakasına has buruşuk bir çarşafı andıran tipik iki boyutlu bir grafen tabakası gözlenmektedir. Literatürde tek bir grafit tabakası için verilmiş görüntülere benzer olarak ITO gibi katı bir destek materyali üzerinde de kıvrımlı bir morfolojiye sahip grafen tabakasının elde edilmesi GO'in başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak indirgenebileceğinin çok önemli bir göstergesidir.

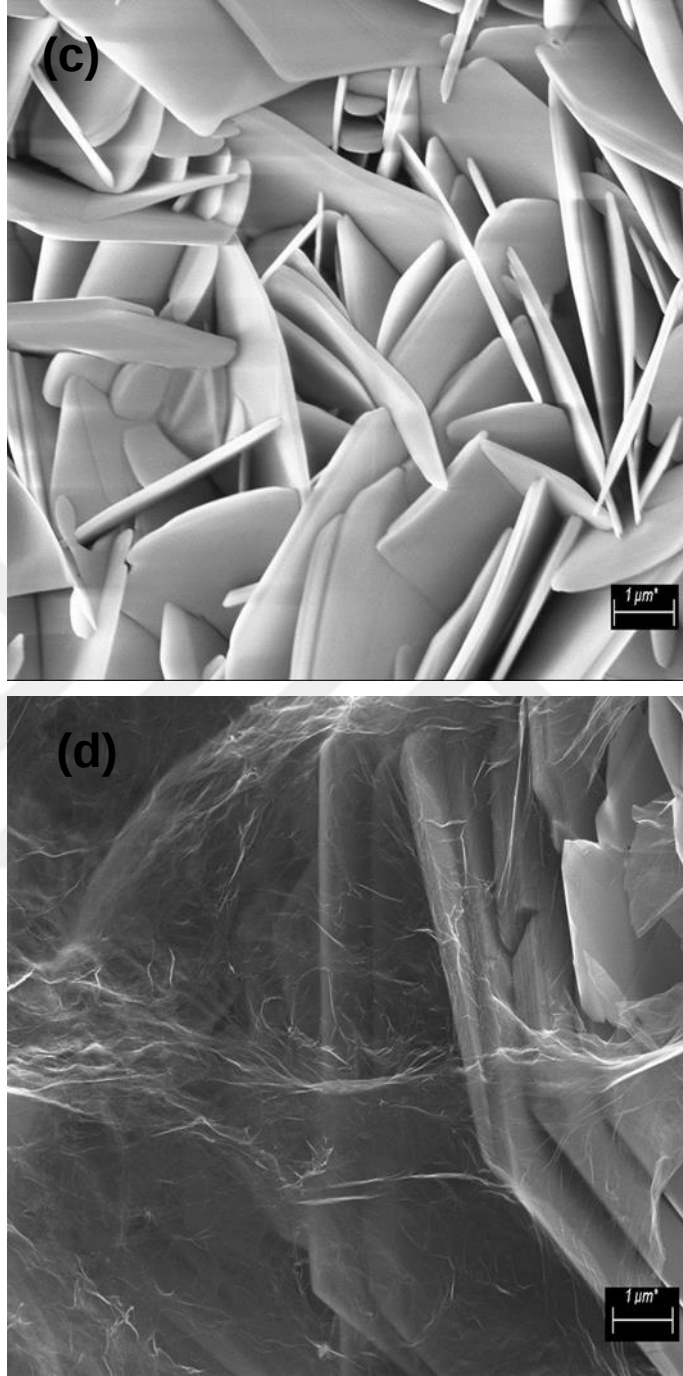


Şekil 4.5. 0,1 M KNO_3 ve GO (1 mg/ml) çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 1 saat boyunca depozit edilen ERGO tabakasına ait **a)** düşük büyütme (8000x) **b)** yüksek büyütme (27000x) SEM görüntüleri

0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 'ın sulu çözeltisi içerisinde GO eklenerek -1100 mV'da değişik sürelerde depozisyon yapıldığı zaman sentezlenen ZnO/ERGO kompozitine ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Değişik büyütmelelerdeki bu görüntülerden, transparan ITO elektrot üzerinde elektrodpozit edilen ZnO/ERGO kompozit filminin hem oldukça kıvrımlı ERGO tabakalarını ve hemde sıra düzenli çiçek benzeri ZnO nanoparçacıklarının içeren yapılardan oluştuğu açık bir şekilde gözlenmektedir. Bir saatlik kısa elektrodpozisyon zamanlarında sentezlenen filme ait görüntülerden, ZnO yaprakları arasına dağılan ERGO tabakalarının yanı sıra ZnO yaprakları ile de kaplı ERGO tabakalarının varlığı da açık bir şekilde yer almaktadır (Şekil 4.6.a). Elektrokimyasal olarak sentezlenen bu kompozit filmde ZnO nanoparçacıklarının würtzit kristal yapısının oluşumuna uygun olarak hekzagonal şekilli yaprakları oluşturacak şekilde düzenlendiği belirgin bir şekilde fark edilmektedir. 10 nm'lik kalınlığa ve 400-500 nm'lik boyutlardaki yapraklara sahip ZnO nano çiçeklerin oldukça kıvrımlı ve katlı ERGO tabakaları ile kaplanarak bir ağ yapısı oluşturması ERGO ve ZnO'nun iyi bir kombinasyonunun bir göstergesidir. Yüksek büyütmele olarak (50000x) sentezlenen filme daha yakından bakıldığında ise ilginç bir şekilde, çiçek benzeri bir morfolojiye sahip olan bu ZnO nanoyapıların van der Waals etkileşimleri yardımıyla ince nano yaprakların iç içe geçerek organize olduğu sıralı yapılar şeklinde düzenlendikleri göze çarpmaktadır (Şekil 4.6.c). Referanslara göre, hem çiçek-benzeri ZnO nanoyapılarını ve hemde iki boyutlu grafen tabakasına sahip ZnO/grafen kompozit filmlerinin oluşum mekanizması hazırlama metotlarına göre farklılık göstermesine rağmen böyle bir morfoloji, özellikle boya ve oksijen türlerinin adsorpsiyonu ve kütle transferine yarayan yüksek yüzey alanı ve hiyerarşik bir poroziteye sahiptir. Buna benzer bir morfolojiye sahip ZnO/GO kompozit filmler Li ve çalışma grubu tarafından (2012) kimyasal depozisyon yöntemi ile hazırlandı. Görünür ışık altında organik boyaların foto giderimi için, ZnO/GO nanokompozitinin, grafen oksit tabakaları ve çiçeğimsi ZnO parçacıklarından çok daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterdiğini tespit edildi.



Şekil 4.6. 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 2 saat boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.6. (devam)

Grafen olarak bilinen tek tabaka grafit, kendine has iki boyutlu yapısı, yüksek iletkenliği, mükemmel elektron mobilitesi ve yüksek yüzey alanından dolayı önemli bir materyaldir. Grafenin daha farklı özelliklerini keşfetmek için, grafen hibritler, grafenin metaller veya metal oksit nanoparçacıkları ile birleştirilmesiyle sentezlendiler. Bu

grafen-nanoparçacıklı yapılar, hibritleşmeden sonra hem grafen ve nanoparçacıklarının ferdi özelliklerini ve hem de sinerjik özellikler göstermelerinden dolayı ilgi çekicidirler.

Hemen hemen bütün metal türleri için benzer bir morfolojik karakter sergileyen yani küresel olarak grafen substrat üzerine homojen olarak dağılmış metal nanoparçacıklarının aksine metal oksitleri farklı yapılara sahiptirler. Yani metalin türü değiştikçe grafen veya grafen oksit substrat üzerindeki yapıda değişmektedir. Bu konuda herbir metal oksit yapısı özellikle katalitik aktiviteyi ve özellikle güneş hücrelerinde önemli olan fotoakım performansını arttıracak şekilde geniş yüzey alanına sahip geometrik şekiller sunarlar. Örneğin ERGO tabakalarıyla sıkıca sarılmış oldukça yoğun ZnO nano çiçekleri, metal oksit ve grafen temelli kompozitler içerisinde en ilgi çekici olanlardan birisidir. ZnO'nun geniş yapraklı çiçeğimsi morfolojisinin ve aynı zamanda grafenin buruşuk yapısının korunduğu kompozit malzemeyi sentezlerken kullanılan bu basit ve çevre dostu olan tarafımızca geliştirilen yaklaşım oldukça dikkate değerdir. Bu çinko oksit nanoyapılarının ERGO yüzeyinde başarılı bir şekilde büyütüldüğünü gösteren SEM sonuçları aynı zamanda XRD ve XPS gibi yapısal analiz yöntemleriyle de desteklenmektedir.

Böylece farklı büyütme oranlarına sahip bu topografik görüntüler hem yüzey alanının büyümesini sağlayacak şekilde hiyerarşik (sıra düzenli) ZnO nano çiçekler ve ERGO tabakalarıyla elektrot yüzeyinin tamamen kaplandığını ve hemde foto oluşumlu elektron-boşluk çiftlerinin ayrımı ve ışık üretimi için istenilen yapılar olan bir çok nano-ve mikro yaprağa sahip 3 boyutlu porozlu yapıların oluştuğunu gösterir. Böylece bu sıra düzenli 2 boyutlu nano tabakalı yapılar hem yüzey alanını büyümesini sağlarlar ve hemde yüzey üzerinde çoklu yansılardan dolayı güneş ışığının çok daha verimli kullanımına neden olurlar (Li *et al.* 2007). ZnO/ERGO kompozitlerinin sentezlenmesi ve elde edilen bu kompozitlerin karakterizasyon işlemlerinde kompozit malzemelerin elektrot yüzeyinde homojen bir birikme gösterdiği tespit edilmiştir. Kompozit malzemede elektrokimyasal sentezin en büyük avantajı depozisyon süresinin ve uygulanan potansiyelin kontrol edilmesi ile yüzeyde oluşacak film kalınlığının da kolay bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Tüm bu topografik görüntülerden açıkça

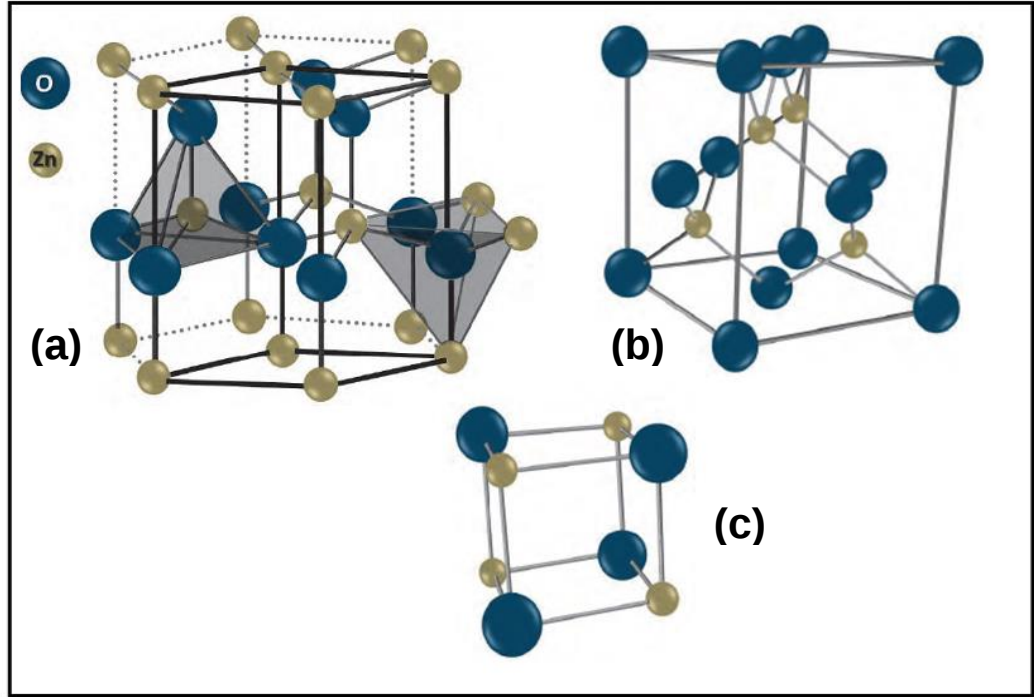
farkedilebildiği gibi sıra düzenli bu nanoyapılar yüksek yüzey hacim oranına sahip düzinelerce nanoyapraklardan oluşmaktadır. Herbir yaprağın kalınlığı yaklaşık olarak 20-30 nm kadardır. Bu nanoyapraklar porozlu yapıyla sonuçlanacak şekilde birbirleri içerisine girmiş durumdadır.

4.2.2. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin yapısal analizi

4.2.2.a. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XRD ile yapısal analizi

ZnO, würtzit, çinko sülfür (zinc blende) ve kaya tuzu (rock salt) kristal yapısına sahiptir. (Şekil 4.7a). ZnO'nin doğal kristal yapısı hekzagonal würtzit yapısıdır. Zn ve O atomları, her bir Zn iyonunun dörtyüzlü O iyonlarıyla veya tam tersi bir şekilde sarıldığı iç içe girmiş kafeslere sahip hekzagonal bir kristal yapısı şeklinde düzenlenmiştir. Atmosfer şartları altında X-ışınları kırınım metodu ile belirlenen hekzagonal birim hücrenin örgü parametreleri, $c/a=1,6$ eksenel orana sahip $a=3,2490 \text{ Å}$, $c=5,2069 \text{ Å}$ 'dur ve yoğunluğuda $5,605 \text{ g cm}^{-3}$ 'dür.

Zn^{2+} ve O^{2-} iyonları arasındaki dörtyüzlü koordinasyon hekzagonal eksenler boyunca polar simetriden sorumludur. Bu polar yapı ise piezoelektrik ve ani polarlaşmayı içeren ZnO'nin çeşitli özelliklerinin arkasındaki nedendir ve kristal büyümesi, aşınma ve kusur oluşumunda can alıcı noktadır. Zn – O bağı aynı zamanda çok güçlü bir iyonik karaktere sahiptir ve sonuç olarak ZnO, Phillips iyoniklik ölçeğinde $f_i = 0,316$ 'lık bir iyonikliğe sahip kovalent ve iyonik bileşik olarak sınıflandırılanlar arasındaki sınırdaki yer almaktadır.



Şekil 4.7. ZnO'nin üç farklı doğal kristal yönelimine ait birim hücre gösterimleri
(a) hekzagonal würtzit (b) çinko sülfür (zinc blende) ve (c) kaya tuzu (rock salt) yapısı (Hasan 2012)

Würtzit ZnO'nin dört en yaygın yüzey yönelimleri, polar Zn sonlu (0001) ve O uçlu (0001) yüzeyler (c-ekseni yönelimli) ve non-polar (1120) (a-ekseni) ve (1010) yüzeyleridir. Bu polar yüzeylerin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bilinir. Çoğunlukla, pozitif yüklü (0001)-Zn ve negatif yüklü (0001)-polar yüzeyleri üreten karşıt yüklü iyonlar yüzey enerjisindeki farklılaşmalar ile c-ekseni boyunca ani polarizasyona neden olurlar. Böylece, ZnO'nin büyümesi esnasında yapı çeşitli nanoyapıların oluşumuna yönlendiren yüzey enerjisini en aza indirecek bir yolda ilerler.

ZnO'nin kararlı würtzit fazının yanında aynı zamanda çinko sülfür yani zinc blende ve kaya tuzu fazıda mevcuttur (Şekil 4.7b-c). Zinc blende ZnO, sadece kübik yapılardaki büyümede kararlıdır yani ZnO zinc blende yapısının büyümesi çinko sülfür (ZnS) kullanılarak sağlanabilir. Ancak kaya tuzu (rock salt) yapısı, yüksek basınç altında yarı kararlı bir fazdır. Normal şartlar altında, würtzit ZnO termodinamik olarak kararlıdır ve yaklaşık olarak 9 GPa basınçlarda kübik forma dönüşür. Würtzit faza geri dönüşüm, oda

sıcaklığında ZnO'de ileri ($w \rightarrow rs$) ve geri ($rs \rightarrow w$) faz dönüşümleri arasında büyük bir histeresis gösterecek şekilde basınç 2 GPa'ya düştüğü zaman meydana gelir.

Direkt geniş bir yasak enerji aralıklı yarıiletken olan çinko oksit, elektronik, optik, fotonik ve bunun gibi birçok alanda seçkin bir performans sergilemektedir. Son yıllarda, farklı morfolojilere, farklı kristal doğasına ve yine farklı boyutlara sahip ZnO yapılarının, farklı üstün özelliklere sahip olduğu ve çok yönlü uygulamalarda kullanılabilecekleri gösterildi. Bu yüzden, ZnO kristalinin yapısını değiştirme ZnO'in belirli özelliklerini geliştirmede merkezi bir rol oynamaktadır.

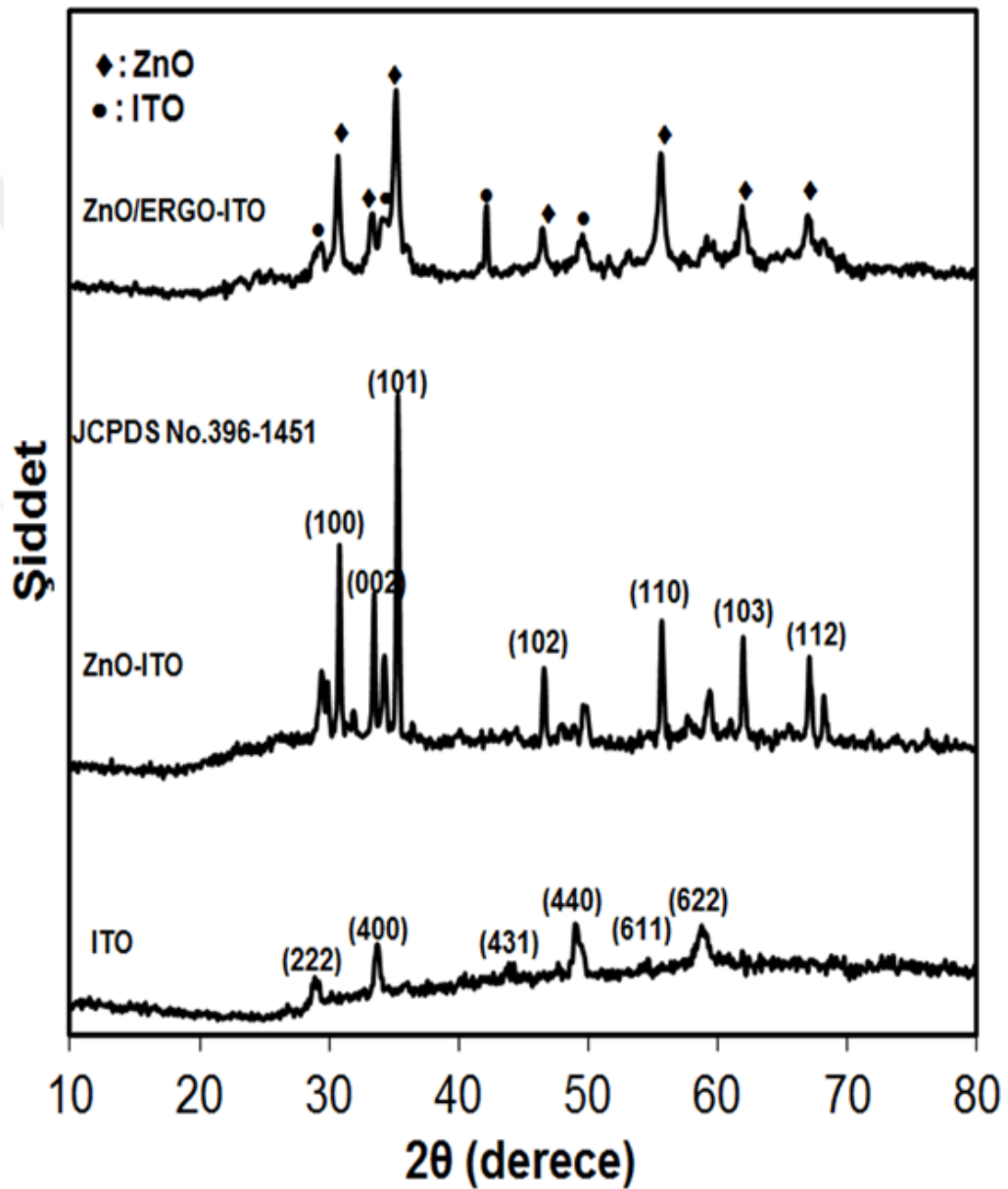
Son zamanlarda, bazı uygulamalarda daha iyi performans kazanmak için çeşitli büyüleyici özellikleri ve mükemmel nanoyapısından dolayı da grafen tabakalarının ZnO ile hibritleşmesi gerçekleştirildi. Pan ve grubu, grafen-ZnO elektrotları ekran-baskılama yaklaşımı ile hazırladılar ve onlar bu elektrotların süperkapasitörlerde iyi bir uygulama özelliğine sahip olduklarını bildirdiler (Lu *et al.* 2010). Lee ve grubu da, grafenden daha iyi elektriksel iletkenlik ve ışık geçirgenliğine sahip grafen/ZnO çok fonksiyonlu iletken materyalleri metal organik buhar depozisyonu ile sentezlediler (Lee *et al.* 2009). Shi ve çalışma arkadaşları, organik boyaların giderimin de yüksek performans ve yeniden üretilebilirlik gösteren ZnO/indirgenmiş grafen oksit hibritini hazırlamak için hidrotermal metodu kullandılar (Zhou *et al.* 2012). Yine de, yukarıdaki metotlar spesifik ortam, yüksek sıcaklık ve basınç gibi kendi karmaşıklıkları ile sınırlıdır. Bu yüzden, grafen/ZnO kompozitlerinin doğrudan sentezi için basit, ölçeklendirilebilir ve kolay bir yol geliştirmek hala büyük bir sorundur.

Çeşitli sentez metotları arasında, elektrokimyasal depozisyon, büyük ölçekli üretim ve uygulama kolaylığından dolayı metal oksit nanoyapılarının hazırlanması için basit ve ekonomik bir yaklaşım olarak gösterilmiştir. Depozisyon potansiyeli ve süre ile akım yoğunluğu ayarlanarak kompozit nanoyapıların büyüme hızı ve boyutu elektrokimyasal depozisyon yönteminde oldukça kolay bir şekilde kontrol edilebilir. Üstelik nanoyapılı metal oksitler enerji dönüşümü ve depolama, sensör gibi çeşitli uygulamaların çoğunda elektrot yüzeyine transfer edilmeyi gerektirirler.

Kontrol edilebilir boyutlara ve morfolojilere sahip hiyerarşik (sıra düzenli) ZnO/ERGO kompozit nanoyapısı yüksek fotokatalitik performans amacıyla istenir. Buna rağmen, şu zamana kadar iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) ZnO/ERGO filmlerinin sentezinde daha çok hidrotermal ve solvotermal yöntemleri kullanılmıştır. Çevre dostu ve kolay uygulanabilir bir sentez yöntemi olan elektrokimyasal depozisyon ile tek basamakta, kalıpsız özel bir kimyasal reaktif gereksinimi olmadan sıra düzenli ZnO/ERGO kompozit filmlerinin sentezi yapılmamıştır.

ITO elektrot üzerinde grafen oksit, çinko asetat ve potasyum nitrat içeren zayıf asidik çözeltiden (pH:4), -1100 mV'da potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütülen sıra düzenli çiçek benzeri bir morfolojiye sahip ZnO/ERGO kompozit filmlerinin kristalografik özellikleri XRD (X-ray diffraction) spektrumları ile belirlendi (Şekil 4.8). Bunun için bütün ölçümler dalga boyu 1,5405 Å olan CuK α ışın kaynaklı Rigaku D-max 2200 X-ışını difraktometresi kullanılarak 4 derece/dakika tarama hızı ve 0,01 derece tarama adımı ile 10-80 2 θ açısı aralığında alınmıştır. Spektrum üzerinde substrat olarak kullanılan ITO'ye ait kırınım pikleri haricindeki diğer kırınım piklerinin tamamı çiçek benzeri bir morfolojiye sahip çinko oksit nanoyapısına aittir. İndiyum kalay oksit üzerinde 2 saatlik bir süre elektrodpozit edilen ZnO/ERGO filmine ait XRD difraktogramında 2 θ ölçeğinde 31,7°, 34,3°, 36,1°, 47,4°, 56,4°, 62,91° ve 67,9°'de yüksek şiddetlerde gözlenen difraksiyon pikleri sırasıyla çinko oksitin (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerdeki yansımalarına karşılık gelmektedir. JCPDS No.396-1451 numaralı karttaki değerlere çok yakın olan bu değerler aynı zamanda transparan substrat üzerinde sabit potansiyelde tek basamakta büyütülen kompozit filmin ZnO'in kristal yöneliminin 2 boyutlu hekzagonal $P6_3mc$ uzay grubuna sahip würtzit fazında büyüdüğünü de açık bir şekilde göstermektedir. Aynı spektrumdaki ZnO'ye ait kırınım piklerinin çok sayıda ve şiddetli olması da sentezlenen ürünlerin yüksek kristal özellikte olduğunu ve herhangi bir safsızlık pikine rastlanmaması da bu elektrot üzerinde büyütülen filmin sadece metal oksit kristallerinden oluştuğunu ifade etmektedir. Aynı zamanda, 2 θ = 10,6°'de GO'ye ait herhangi bir pikin gözlenmemesi de grafen oksitin elektrokimyasal olarak tamamen grafene dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde sentezlenen kompozit

içerisindeki ERGO'nun düzenli tabakalarının tahrip olması ve sınırlı miktarından dolayıda grafenin varlığını ifade eden yaklaşık 26° 'deki karakteristik yayvan kırınım pik belirlenemedi (Xu *et al.* 2008). Ancak, FESEM görüntüleriyle desteklenen bu spektrumlardan ZnO ve ERGO nano tabakaları arasındaki birleşmenin olduğu ve bir hibrit yapının oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.8. GO içeren ve içermeyen 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltilerinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da 2 saat boyunca depozit edilen ZnO ve ZnO/ERGO filmlerine ait XRD difraktogramları

Böylece elde edilen SEM ve XRD bulguları, Zn^{2+} , GO ve NO_3^- iyonlarını içeren zayıf asidik çözeltide ITO elektrotlar üzerinde sabit potansiyelde elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle tek bir basamakta sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO kompozit filmlerinin büyütülebileceğini göstermektedir.

4.2.2.b. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XPS ve EDS ile analitik analizi

Kimyasal enerjiye güneş enerjisinin dönüşümünde olduğu kadar çevre ıslahında da büyük bir potansiyele sahip yarıiletken fotokatalizörlerin hem bugün ve hemde gelecek için umut verici materyaller oldukları kanıtlanmıştır. Fotokatalitik aktivite, fotokatalizörün boyutu, morfolojisi ve mikro yapısı ile yakından ilişkili olduğundan dolayı belirli morfoloji ve boyutlara sahip kompozit malzemeler optoelektronik ve fotokatalitik uygulamalar için gereklidir ve bu yüzden pratik bir sentez yöntemi çok fazla arzu edilmektedir. Ancak, bildiğimiz kadarıyla pratik bir şekilde sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO tabakalarının sentezini sağlayan basit tek basamaklı bir yöntem literatürde henüz mevcut değildir. Ancak son zamanlarda grubumuz tarafından geliştirilen grafen oksitin elektrokimyasal olarak yüksek bir oranda indirgenebileceğini gösteren metodumuz sınırlı redüksiyon sentez yöntemleri arasındaki yerini aldı (Ozturk Dogan *et al.* 2013). Yine grubumuz tarafından, son on yıldan daha uzun bir süredir tek basamaklı elektrokimyasal bir yöntem ile hem ikili ve üçlü bileşik yarıiletkenlerin ve hemde metal oksitlerin sentezlerinin oldukça başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği iyi bilinmektedir (Oznuluer *et al.* 2005; Bayrakceken Nisanci *et al.* 2013). Bu metot ile bileşik yarıiletken malzemeler, tek bir depozisyon potansiyeli kullanılarak aynı çözeltiden oldukça yüksek kalitede ve çok pratik olarak sentezlenebilmektedir. Bu tez kapsamında ise hem grafen oksitin indirgenmesinin ve hemde ZnO filmlerinin tek bir çözeltide ve tek bir basamakta sentezlenebilmesi için grubumuz tarafından başarılı bir şekilde kullanılan elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi modifiye edilmiş ve geliştirilmiştir. Tek bir çözeltiden tek bir sabit potansiyelde kontrollü bir şekilde sentezlenen sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO kompozit filmler hakkında daha fazla

kalitatif ve kantitatif bilgi edinmek ve GO'nin ERGO'ya etkin bir şekilde indirgenebildiğini göstermek için XPS ve EDS gibi analitik tekniklerinden yararlanıldı.

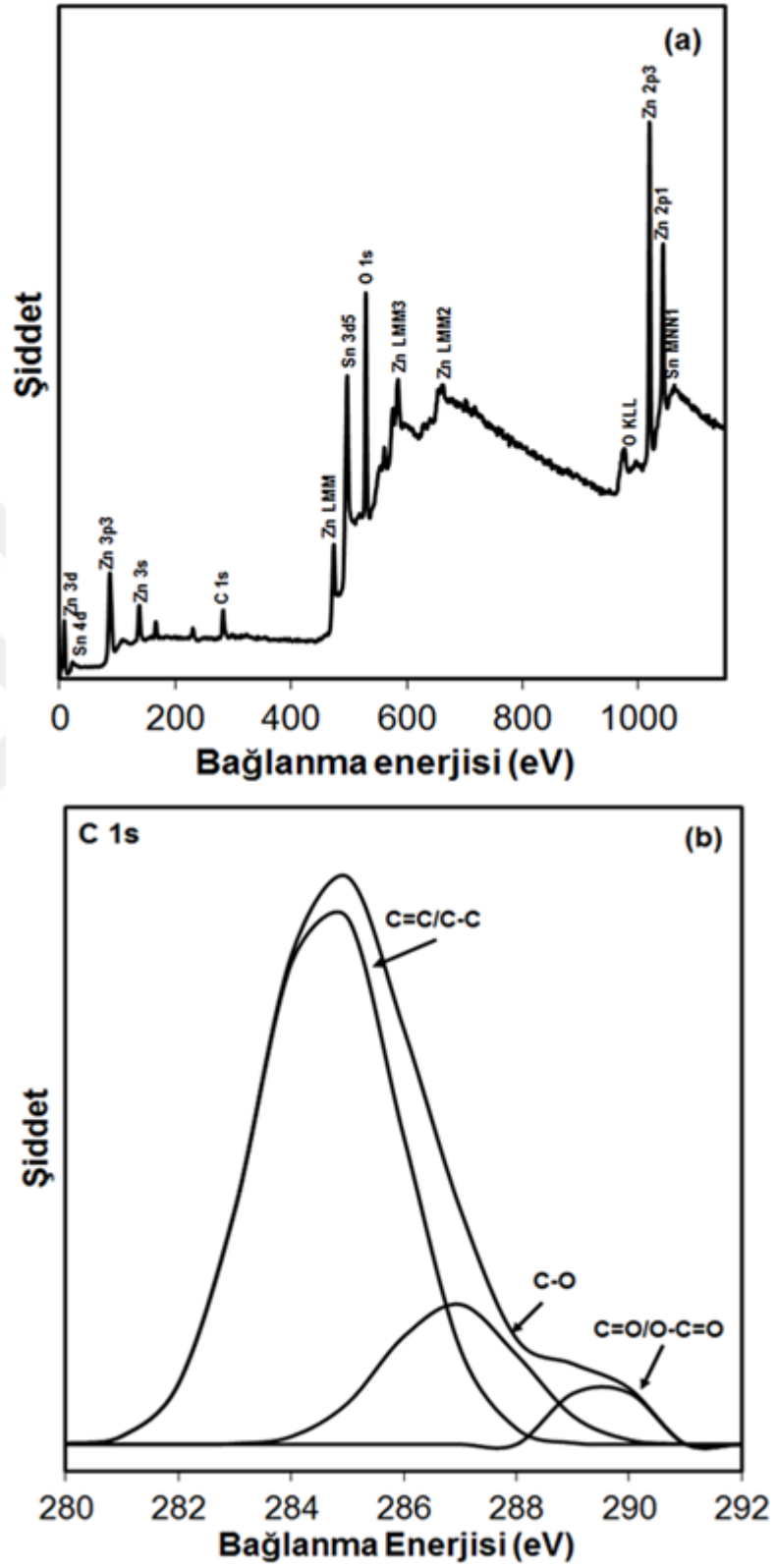
0,3 M Zn^{2+} iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO_3 içeren zayıf asidik çözeltide (pH:4) hem grafen oksitin ve hemde çinko iyonlarının indirgenmesi için yeterli -1100 mV'da ITO elektrot üzerinde iki saat süreyle depozit edilen ZnO/ERGO ince filmlerinin kimyasal analizinin gerçekleştirilmesi için alınan XPS spektrumları Şekil 4.9'da verilmektedir. Elektrodepozit edilen bu kompozit filmin elemental bileşiminin ve aynı zamanda her bir elementinde kimyasal basamağının belirlenmesi XPS analizi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.9.a'da, ZnO/ERGO kompozit filmlerine ait genel bir tarama sonucu elde edilen XPS spektrumu sunulmuştur. Bu genel XPS spektrumu, kompozit filminin sadece Zn, O ve C elementlerinden oluştuğunu ve substrata ait elementlerin dışında herhangi başka bir elementin varlığına rastlanmaması da sentezlenen filmin temiz ve saf olduğunu da açık bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.9.b, c ve d'de ise yapıda bulunan üç temel elementin (C, Zn ve O) yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumları yer almaktadır. ZnO/ERGO kompozitine ait Şekil 4.9b'de verilen C 1s XPS spektrumu oksijensiz C halkası (284,8 eV, C – C, C = C), C – O – C veya C – OH grupları (286,8 eV) içerisindeki C – O bağı ve O = C – OH içerisinde karboksilat karbonunu (288,7 eV) içeren farklı bağlara uygun karbon bileşenlerinin üç türünü göstermektedir. Bu XPS spektrumundaki pik alanları belirlenip oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait yüzde değerleri daha önce sadece GO için elde edilen değerle karşılaştırıldığında; elektrokimyasal indirgenme sonucu bu türlerin yüzde dağılımlarının azalması ve yine oksijen içeren fonksiyonel gruplardan özellikle de karbonil (C=O) çift bağ yapısına ait yüzde değerindeki azalış oldukça dikkati çekmektedir (Çizelge 4.1)

Çizelge 4.1. GO, ERGO ve ZnO/ERGO'nun C_{1s} XPS spektrumları ve bağlanma enerjilerinin yüzde dağılımları

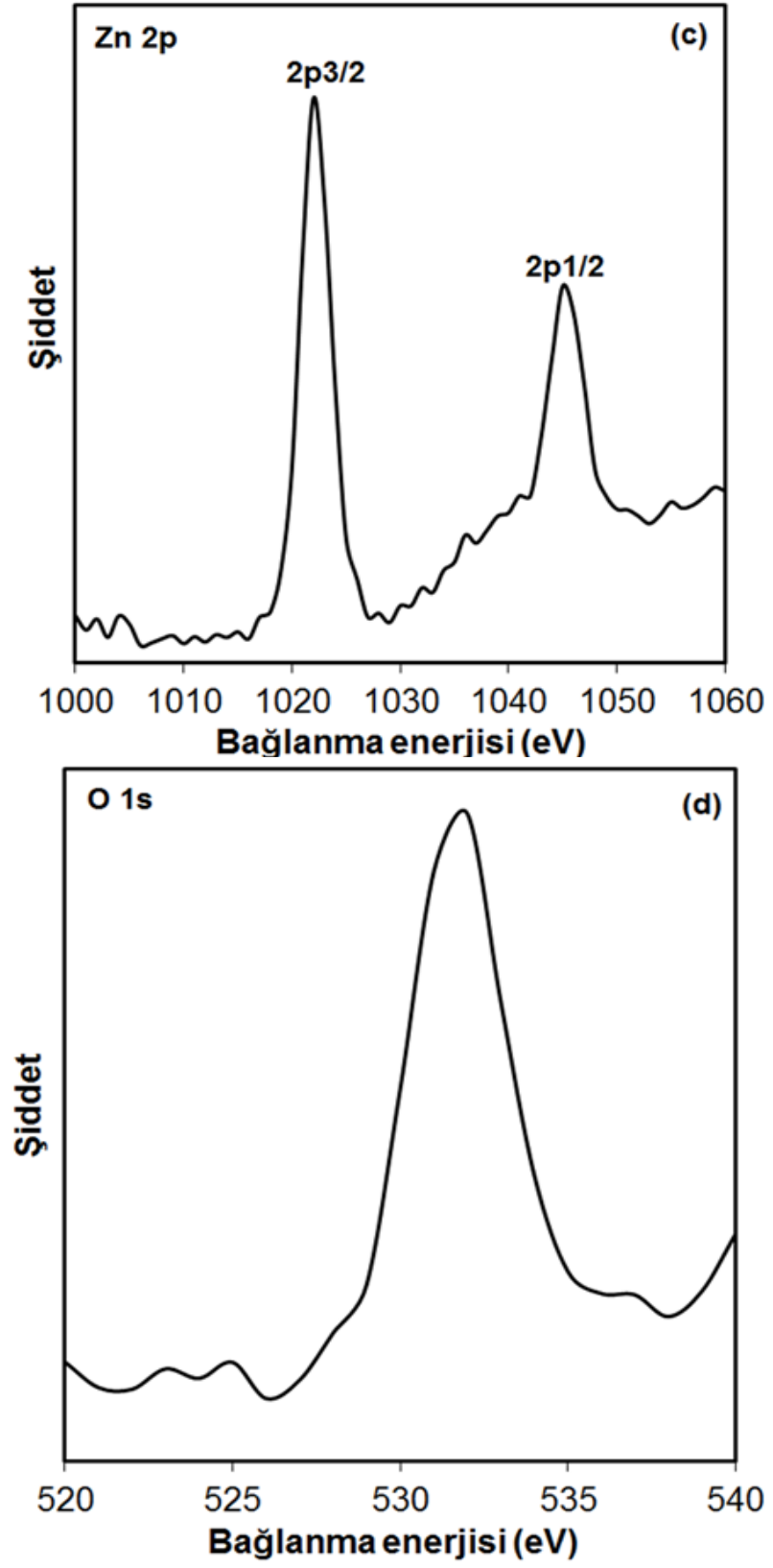
Örnek	$A_{\text{C-C/A}}$	$A_{\text{C-O/A}}$	$A_{\text{C=O/A}}$
GO	0,40	0,27	0,13
ERGO	0,45	0,24	0,064
ZnO/ERGO	0,74	0,18	0,085

Kompozit filmdeki ERGO'nun XPS spektrumunda elektrokimyasal indirgenmeden sonra da çok azda olsa oksijen içeren fonksiyonel grupların hala varolması elektrokimyasal indirgenmenin kontrollü olarak gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Yani uygulanan potansiyel değeri ve elektroliz zamanının kontrol edilmesi ile indirgenmesi beklenen fonksiyonel gruplar ve indirgenme derecesi kontrol edilebilir. Bu durum sıfır yasak enerjili grafen yapısında bazı kusur bölgelerinin kalmasına bağlı olarak yasak enerjisinin kontrol edilmesine olanak sağlar. Böylece elektronik teknolojisinde yasak enerjisi bulunmadığı için modifiye edilmesi gereken grafen örgüsü istenilen derece fonksiyonel grup içerecek şekilde kolaylıkla elde edilebilmektedir.

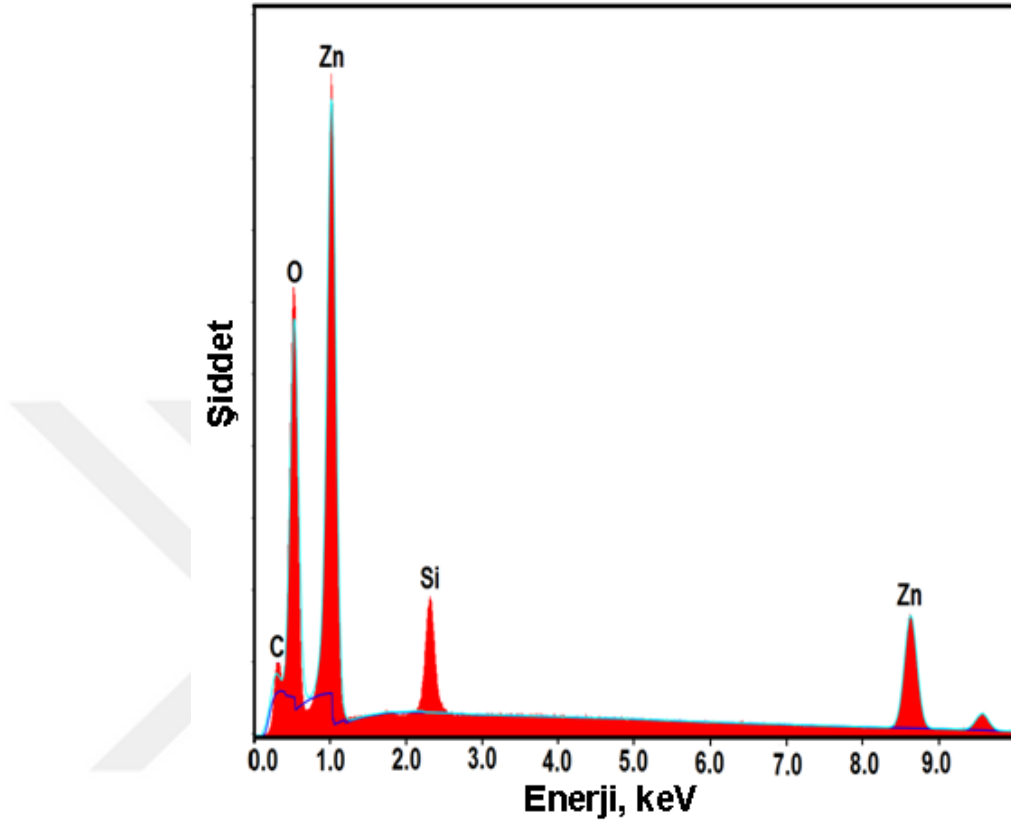
Şekil 4.9c ZnO/ERGO'ya ait Zn 2p'nin XPS spektrumunu gösterir. Yüksek çözünürlüklü bu spektrumda Zn'nun karakteristik iki tipik piki, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} geçişlerine uygun olarak 1022 ve 1045 eV'lar da gözlenir. 23 eV'luk bir spin-orbit yarılmaya sahip olan bu spektrumdaki bağlanma enerjileri hem daha önce literatürde rapor edilen değerlerle ve hemde bizim sentezlediğimiz saf ZnO'ya ait değerlerle oldukça uyumluluk sergilemektedir. Gözlenen bu sonuç ise ZnO üzerine GO'nin dekorasyonunun Zn 2p'nin iç kimyasal durumunu etkilemediğini doğrulamaktadır. Elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit ince filmlerinin Şekil 4.9d'deki oksijene ait yüksek çözünürlüklü spektrumu incelendiğinde, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisinde gözlenen pikin ZnO materyallerindeki O²⁻'nin karakteristik özelliği olan 1s orbitalinden kaynaklandığı söylenebilir. Daha yüksek bağlanma enerjisinde omuzumsu bir pike rastlanmaması da filmdeki oksijenin kimyasal basamağının (-2) şeklinde olduğunun bir kanıtıdır. Genellikle oksijenin daha düşük ve daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip sırasıyla O⁻ ve O₂⁻ yapılarından dolayı iki farklı kimyasal basamakta yer aldığı daha önceki yıllarda bakır oksit filmlerine ait XPS spektrumlarında gözlenmiştir (Desai *et al.* 2005). Kısacası, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisi kompozit filmdeki O1s XPS sinyali oksitlerde bulunan sadece O⁻² türlerine atfedilir.



Şekil 4.9. ITO elektrot üzerinde 0,3 M Zn^{2+} iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltiden -1100 mV'da elektrodepozit edilen ZnO/ERGO ince filmine ait **a)** Genel tarama **b)** C 1s'nin **c)** Zn 2p'nin **d)** O 1s'in XPS spektrumları



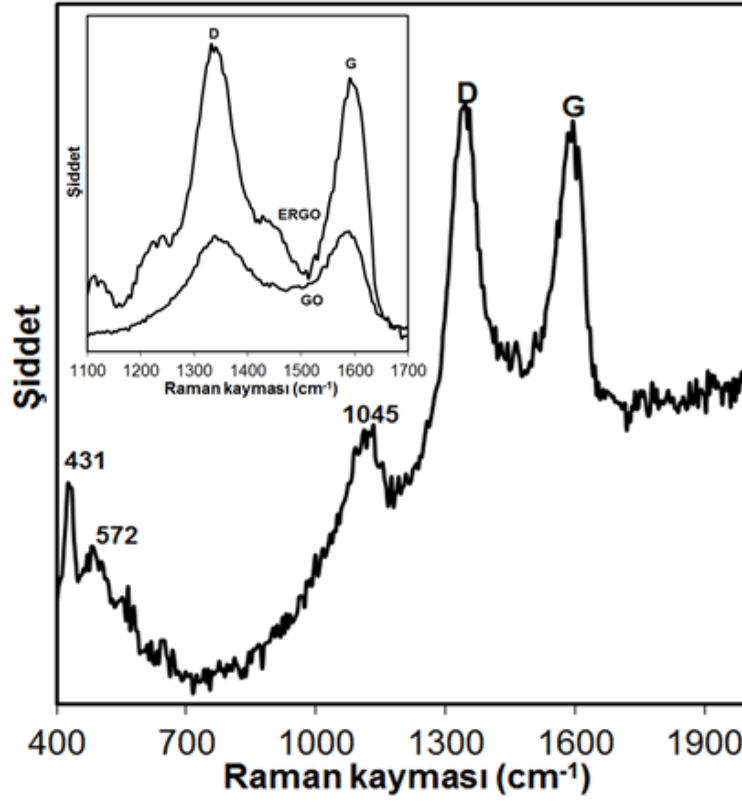
Şekil 4.9. (devam)



Şekil 4.10. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait EDS spektrumu

Zn^{2+} ve GO'nin eş zamanlı elektrokimyasal redüksiyonu ile sentezlenen sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO fimlerinin elementel analizi Şekil 4.10'da verilen EDS spektrumu ile de gerçekleştirildi. ITO elektrot üzerinde büyütülen kompozit filmler için alınan EDS spektrumunda Zn, O ve C'dan kaynaklanan oldukça şiddetli pikler gözlenmektedir. Bu piklere ilaveten substrat olarak kullanılan ITO'dan (Si, In ve Sn) kaynaklanan piklerden başka herhangi bir pikin varlığına rastlanmaması da tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlediğimiz ZnO/ERGO kompozitlerinin elementel kirlilik içermediğini de ifade etmektedir. Ayrıca film içerisindeki Zn ve O'e ait atomik oranların kullanılmasıyla yapılan kantitatif analizde, stokiometrinin yaklaşık olarak 1:1'lük bir orana sahip olduğu görülür. Kısacası, ITO elektrotların EDS analizleri XPS ve XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak kıvrımlı grafen tabakalarıyla kaplı ZnO hiyerarşik yapıların Zn, O ve C'dan oluştuğunu göstermektedir.

4.2.2.c. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin raman analizi



Şekil 4.11. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait Raman spektrumu

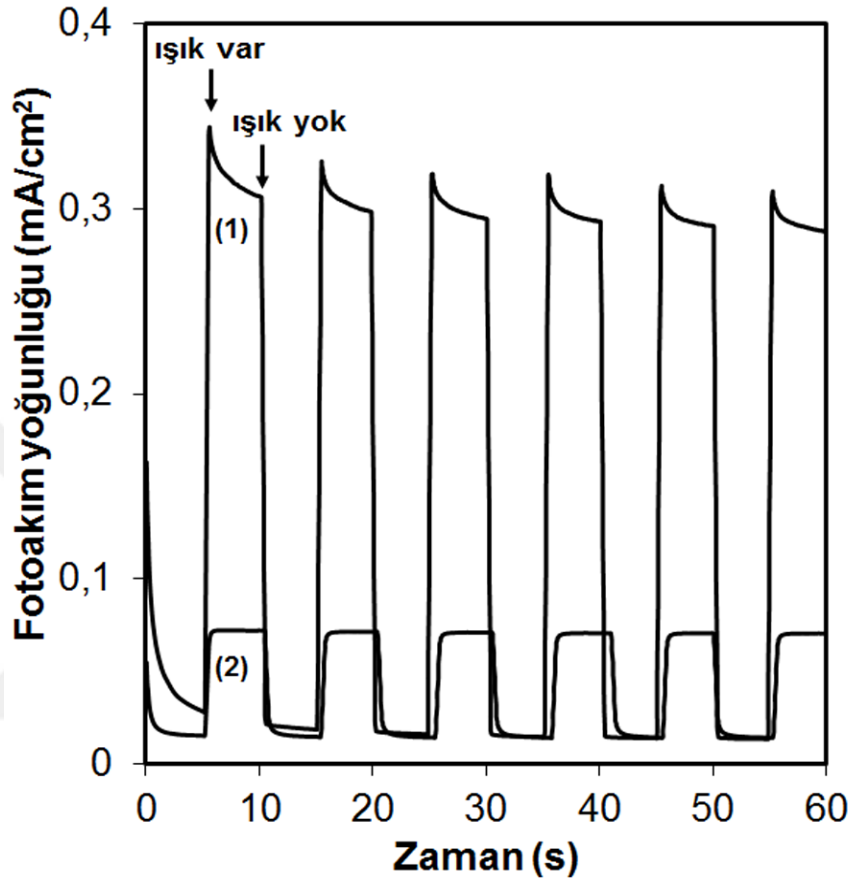
Raman saçılması, karbon materyalinin elektronik yapısını karakterize etmek için kullanılan hassas bir araçtır. Şekil 4.11, bir basamaklı elektrokimyasal depozisyon ile hazırlanan ZnO/ERGO hibritinin Raman spektrumunu göstermektedir. Yine aynı şeklin içerisinde GO ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO (ERGO)'e ait Raman spektrumları da verilmiştir. Bilindiği gibi GO'nun indirgenmesinin belirlenmesinde kullanılan en önemli ölçütlerden biri Raman spektrumundaki D ve G bantlarında meydana gelen kaymalardır. Modifiye Hummers metodu ile sentezlediğimiz GO'ya ait Raman spektrumunda sırasıyla 1587 ve 1341 cm^{-1} 'de gözlenen G (E_{2g} modunun ilk düzenli saçılmasına ait) ve D (A_{1g} simetrisinin κ -nokta fononlarının gerilme modundan kaynaklanan) bantlarına ait titreşim değerleri literatürde GO'nun G ve D bandı için elde edilen Raman spektrumundaki dalga sayılarıyla (1590 ve 1330 cm^{-1}) oldukça

uyumluluk göstermektedir (Wilson *et al.* 2009). Elektrokimyasal olarak indirgenmeden sonra alınan Raman spektrumunda ise G bandı 1590 cm^{-1} 'de ve D bandı 1347 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca indirgenmeden sonra pik şiddetlerinde de değişiklik de mevcuttur.

Aynı şekilde ZnO/ERGO kompozit filmi içinde D bandı ve G bandı 1595 ve 1348 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. Ayrıca, filmde elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO spektrumuna benzer olarak grafen yapısının istif şekli ile ilgili olan G bandına ait pik şiddetinin azaldığı, sistemin düzensizliği ile ilişkili olan D bandına ait pik şiddetinde arttığı gözlenmiştir. Yani kompozitteki D ve G bandının şiddetleri oranı (I_D/I_G) (1,04), GO'inkinden (0,91) daha büyüktür. Elektrokimyasal indirgenmeden sonra D bandının şiddetinin azalması beklenirken tersine artış göstermektedir. Bu grafen yapısında kusurların artmış olduğu anlamına gelmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme sonrası yapıyı terk ettiği böylece geride yapısal boşluklar yani kusur bölgeleri bıraktığı düşünülmektedir. Elektrokimyasal indirgenme öncesi GO ile indirgenme sonrası ERGO'nun D/G bandı oranı karşılaştırıldığında da indirgenme sonucu bu oranın azalması beklenirken oran artmaktadır. Bu durum elektrokimyasal indirgenme ile GO yapısından daha küçük ve daha çok sayıda grafen yapısının oluşumuyla açıklanmaktadır (Wang *et al.* 2008). Tek başına ERGO'ya ait Raman spektrumundan farklı olarak 431 , 572 ve 1045 cm^{-1} 'de gözlenen Raman pikleri kompozit filminde ZnO nanoyapısının oluşumunu ifade edecek şekilde Zn-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

ZnO/ERGO kompozit filmler için Raman spektroskopiden elde ettiğimiz sonuçlar da gözlenen bant kayması ve D ve G bant oranının (I_D/I_G) artması da elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi esnasında GO'nun indirgendiğinin bir başka göstergesidir.

4.3. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin fotoelektrokimyasal karakterizasyonu



Şekil 4.12. Kesikli yapay güneş ışığı altında sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO kompozit filminin fotoakım geçişi

Elektronları ve boşlukları ayırabilme gücünün fotokatalitik reaksiyonda bir anahtar rolü oynadığı çok iyi bilinir. Yani daha iyi elektron ve boşluk ayırım gücü aynı zamanda daha yüksek fotokatalitik aktivenin olması demektir. Fotoakım, bir yarıiletkenin görünür bölge ışığıyla uyarıldığı zaman o yarıiletkenin iletkenlik bandındaki fotooluşumlu elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, bir yarıiletkenin fotoakım testi elektronların ve boşlukların ayırım gücünü değerlendirmek için kullanılabilir. Bu amaç doğrultusunda ZnO/ERGO kompozit filmlerinin fotoelektrokimyasal performansı bir potansiyostat ve solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Bu fotoelektrokimyasal ölçümlerde sadece ZnO ve

ZnO/ERGO ile kaplı ITO elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel ve Ag/AgCl elektrotlar da sırasıyla karşı ve referans elektrot olarak kullanıldı. ZnO ve ZnO/ERGO kompozit filmiyle kaplı ITO elektrotun kesikli olarak yapay güneş ışığı ile aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım-zaman diyagramlarını Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Her iki modifiye elektrot için fotoakım cevabı, herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0,1 M Na₂SO₄ içerisinde açık devre potansiyelinde her 5 saniyelik bir zaman diliminde ölçülmüştür. Bu fotoakım diyagramından ışık açıldığı zaman her iki elektrotunda cevap verdiği ve ışık kesilir kesilmez akımın ise aniden sıfıra düştüğü açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.12’de gösterilen bu fotoakım geçişlerindeki hızlı ve homojen fotoakım sentezlenen materyallerdeki yük iletiminin hızlı bir şekilde ilerlediğini ve kusur yoğunluğu düşük bir filmin oluştuğunu ifade eder. Ancak, ZnO/ERGO kompoziti ile modifiye edilen fotoelektrot (1), ZnO ile modifiye elektrottan (2) çok daha yüksek fotoakımlar sunmaktadır. Bu sonuç, würtzit kristal yapısına sahip ZnO/ERGO kompozitinin fotooluşumlu taşıyıcıların birleşmesini baskıladığını ve böylece hidrojen peroksit, süper oksit ve hidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türlerinin indirgenmesinde daha yüksek bir fotokatalitik performans göstereceğini ifade etmektedir. İlaveten sıra düzenli çiçek benzeri morfolojiye sahip ZnO/ERGO ince filmleri ile oluşturulan fotoakımlar, elektrotun fotokorozyondan bağımsız olduğunu gösterecek şekilde kararludur ve birçok çevrim esnasında tekrar edilebilirliğe sahiptirler.

Kompozit ince filmleri için fotoakım spektrumlarının sadece ZnO kaplı elektrota göre çok daha büyük şiddete sahip olmasının nedeni olarak hem ZnO/ERGO ile kaplı ITO elektrotun daha büyük yüzey alanına sahip olması ve hemde kompoziti oluşturan bileşenler arasındaki sinerjik etki gösterilebilir. ZnO’nin fotokatalitik aktivitesi, onun yasak enerji aralığını değiştirmek için Au ve Cu gibi metallerin katkılanmasıyla geliştirildi. Fotokatalitik aktiviteyi artırmanın maliyetini düşürmek için RGO, ZnO’nin fotokatalitik özelliğini geliştiren düşük maliyetli ve etkin fotokatalizörler olarak düşünüldü. Bu konuda yapılan daha önceki incelemeler, RGO ve ZnO’nin (RGO/ZnO hibritler) birleşiminin fotovoltaiik uygulamalardaki performansı arttırdığını gösterdi. Bir elektron akseptör olarak RGO’nin yapıya katılmasıyla fotooluşumlu elektronlar ZnO ile

RGO arasında transfer edilirler ve böylelikle yarıiletken güneş dönüşüm performansını düşüren fotooluşumlu elektron-hol çiftlerinin birleşimi engelenmiş olur.

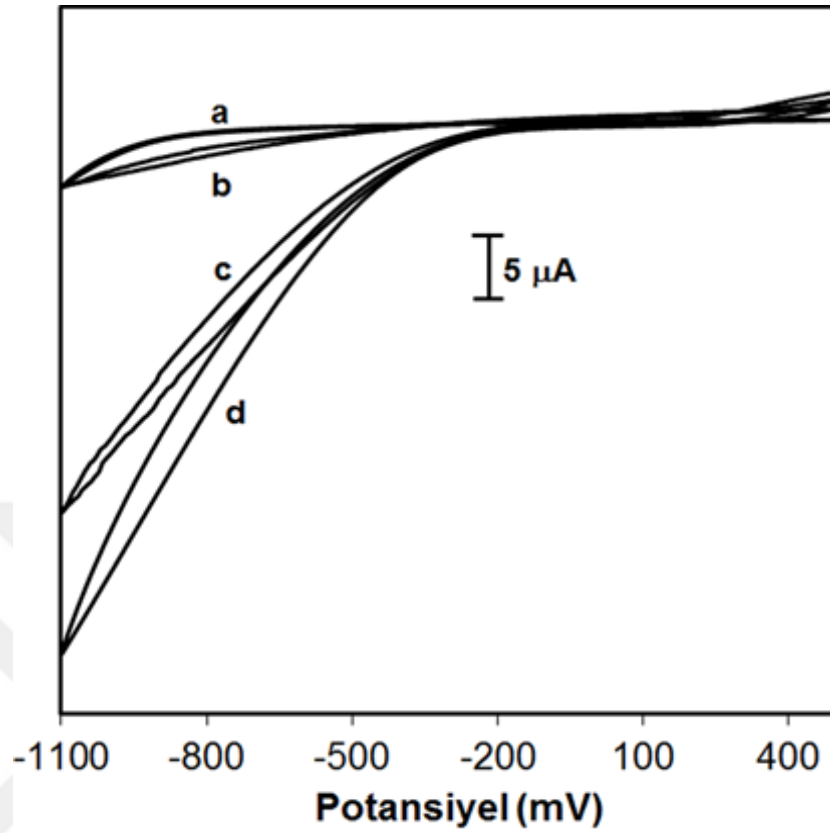
Kısacası, yukarıdaki analizler, sıra düzenli çiçek benzeri morfolojiye sahip ZnO/ERGO materyallerinin foto-oluşumlu elektron ve boşlukların birleşimini etkin bir şekilde azaltabilen ve daha uzun ömürlü foto-oluşumlu taşıyıcıların üretildiğini göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı, elektrokimyasal depozisyonla tek bir basamakta kontrollü olarak sentezlenen grafen temelli bu kompozit materyallerinin organik kirliliğin giderilmesi için gelişmiş bir fotokatalitik aktivite sağlayacağı da beklenmektedir.

4.4. ZnO/ERGO Modifiye ITO Elektrotlar ile H₂O₂'nin Elektrokimyasal Belirlenmesi

Geçtiğimiz son on yılda H₂O₂'in hızlı ve kolay belirlenmesi, biyoloji, endüstri, gıda, ilaç ve çevresel araştırmalardaki önemli rolünden dolayı oldukça fazla dikkat çekti. Şimdiye kadar, titrimetri, spektrofotometri, kromatografi, kemilüminesans, kolorimetri ve elektrokimya gibi çeşitli metotlar H₂O₂'in belirlenmesi için kullanıldı. Bu analitik metotlar arasında, elektrokimyasal sensörler, basitlik, pratiklik ve düşük maliyetlerinden dolayı oldukça cazip bir seçenektir. Miyogloblin, yaban turpu (horseradish) peroksidaz, hemoglobin gibi enzimlerin immobilizasyonu temeline dayanan enzimatik elektrokimyasal sensörler, H₂O₂'in seçici ve hassas analizi için kullanılırlar. Diğer taraftan, bu sensörlerin düşük tekrarlanabilirlikleri, kimyasal ve termal kararsızlıkları ve kompleks immobilizasyon prosedürlerinden dolayı enzimsiz sensörler üzerinde H₂O₂'in doğrudan belirlenebilmesi konusunda büyük bir çabalama mevcuttur. Enzim temelli analizlerle karşılaştırıldığında inorganik metal oksitler ve onların kompozitlerinin daha düşük maliyetli olmaları, çok daha kolay hazırlanabilmeleri ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olmaları yönlerinden dolayı oldukça avantajlı oldukları görülmektedir. Özellikle, çinko oksit H₂O₂ algılamada büyük potansiyel uygulamalara sahiptir. Günümüze kadar çeşitli kimyasal ve fiziksel metotlar ile sentezlenen ZnO'nin morfolojik özellikleri ve biyosensörlerdeki muhtemel uygulamaları arasındaki ilişki geniş bir şekilde incelenmiştir. Son zamanlarda, hidrojen peroksidin belirlenmesine yönelik uygulamalar

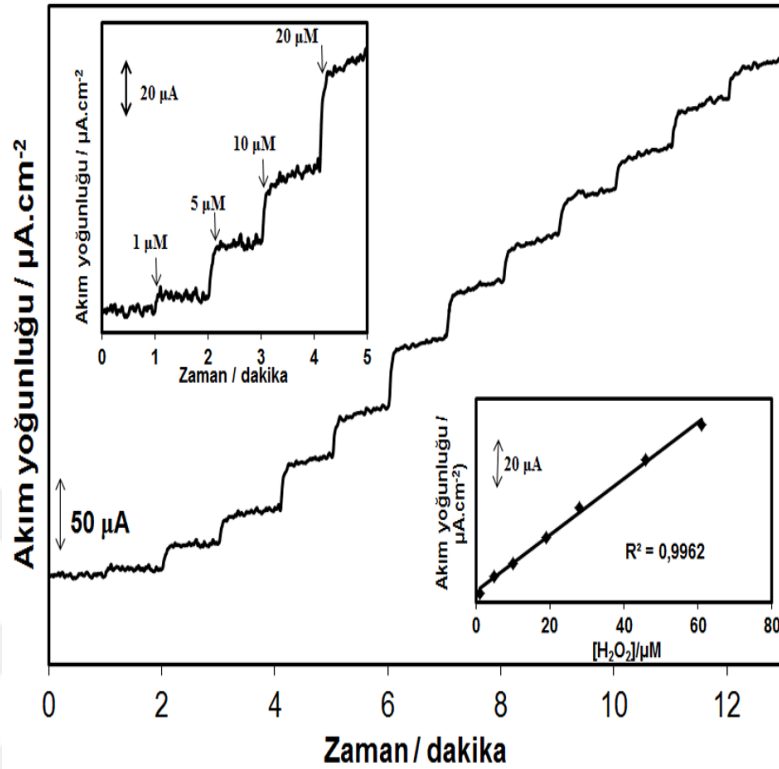
için çok yönlü stratejiler kullanılarak farklı morfolojilere sahip ZnO yapılarının sentezine karşı oldukça yoğun bir ilgide gösterilmektedir. Çeşitli yaklaşımlar arasında, daha az zararlı ve makul stratejiler içeren elektrokimyasal depozisyon yeni, etkileyici nano ve mikro-yapılara sahip ZnO hazırlanmasına olanak sağlayan basit olduğu kadar düşük sıcaklıkta uygulanan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Ancak, bugüne kadar sadece birkaç yayın düşük sıcaklıkta sıra düzenli çiçek benzeri ZnO nanoyapılarının elektrodpozisyonu için mevcuttur ve bildiğimiz kadarıyla, literatürde tek bir çözeltiden tek bir basamakta ZnO/ERGO kompozit elektrotların oda sıcaklığında sentezine dair hiçbir yayın mevcut değildir.

Bizde sentezlediğimiz sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/grafen modifiye ITO elektrotun H_2O_2 'e karşı elektrokatalitik performanslarının değerlendirilmesinde non-enzimatik sensör olarak kullanımını inceledik. Şekil 4.13, azotla doyrulmuş pH 7 fosfat tamponu içerisinde $1 \mu M$ H_2O_2 'in elektroredüksiyonu için ZnO (eğri b), ERGO (eğri c) ve ZnO/ERGO (eğri d) kompozitiyle modifiye edilmiş ve edilmemiş ITO (eğri a) elektrotlarına ait dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir.



Şekil 4.13. 1 μM H_2O_2 içeren pH 7 tamponunda, a) boş ITO, b) ZnO-, c) ERGO- ve d) ZnO/ERGO modifiye edilmiş ITO elektrotların voltamogramları

H_2O_2 'in yokluğunda bu dört farklı elektrot üzerinde hiçbir elektrokimyasal cevap elde edilmemesine rağmen H_2O_2 'in katalitik redüksiyonu için en yüksek aktivite hem ERGO tabakasıyla ve hemde ZnO/ERGO kompozitiyle modifiye elektrotlar için elde edildi. Bu yüzeylerde Ag/AgCl'e karşı yaklaşık olarak -250 mV'da artmaya başlayan bir katalitik redüksiyon akımı gözlemlendi. Bu iki elektrotun aksine, aynı şartlar altında çıplak ITO ve sadece ZnO modifiye elektrotun H_2O_2 'in redüksiyonuna karşı çok zayıf aktivite gösterdiği belirlendi. En büyük elektrokatalitik aktiviteye sahip kompozit modifiye elektrot üzerinde hidrojen peroksitin daha kolay indirgendiğini gösterecek şekilde hem daha pozitif potansiyellere doğru bir kayma ve hemde en yüksek akım cevabının elde edildiği çok bir şekilde görülmektedir. Bütün bunların sebebi olarak; sıra düzenli çiçek yapılı ZnO/ERGO modifiye elektrotunun diğerlerine göre daha büyük etkin yüzey alanına sahip olması ve kompozitlere ait sinerjik etki gösterilebilir.



Şekil 4.14. pH 7 fosfat tamponu içerisinde ZnO/ERGO modifiye ITO elektrotun H_2O_2 'in farklı konsantrasyonlarda eklenmesine ait amperometrik cevaplar

Amperometrik $i-t$ eğrisi, elektrokimyasal sensörlerin ve enzim-temelli biyosensörlerin elektrokatalitik aktivitesini değerlendirmek için genellikle kullanılmaktadır. Sunulan çalışmada, bizde geliştirdiğimiz ZnO/ERGO filminin performansını değerlendirmek için amperometri tekniğini kullandık. Amperometrik $i-t$ ölçümleri esnasında, elektrot potansiyeli elektrokataliz için alınan voltamogramdan belirlenilen potansiyel değerinde yani -700 mV 'da sabit tutuldu ve pH'ı 7 olan N_2 ile doymuş fosfat tamponunun 1200 rpm 'lık bir hızla karıştırıldığı esnada ölçümler alındı. Her 60 saniye için, H_2O_2 çözeltisi destek elektroliti içerisine ardışık olarak enjekte edildi. Şekil 4.14, çeşitli H_2O_2 konsantrasyon eklemelerine karşı ZnO/ERGO kompozit modifiye ITO elektrot üzerinde elde edilen amperometrik $i-t$ cevaplarını göstermektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda açık bir şekilde her bir H_2O_2 ilavelerine karşı hızlı ve belirgin akım cevaplarını da ifade etmektedir. Sabit potansiyel altında ölçülene akıma karşı zaman diyagramı incelendiğinde özellikle düşük konsantrasyon aralığında (Şekil 4.14'ün içerisinde), hızlı bir amperometrik cevap 96% 'lık sabit hal akımı 5 s içerisinde gözlenmiştir. H_2O_2

biyosensörü olarak geliştirdiğimiz bu tür non-enzimatik elektrotun $2,64 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 'lik bir hassasiyete sahip olduğu ve 3,7 ile 66,6 μM 'lık bir konsantrasyon aralığında da lineer bir ilişki ($R=0,996$) gösterdiği yapılan hesaplamalar sonucunda bulunmuştur. İlaveyen, sinyal-gürültü oranı 3 olduğunda dedeksiyon limiti (LOD) yaklaşık 1,1136 μM , tayin sınırı (LOQ) 3,7121 μM ve üst tayin sınırı (LOL) 45,5 μM olarak hesaplanmıştır.



5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, son yıllarda grubumuz tarafından metal oksitler ve grafen oksitin redüksiyonu için geliştirilen oldukça pratik elektrokimyasal depozisyon metodu kullanılarak çinko ve nitrat iyonlarını içeren GO'li bir karışımdan depozisyon parametrelerinin kontrolü ile yüksek kristalin formda, boyutlarının kolaylıkla kontrol edilebildiği sıra düzenli çiçek benzeri morfolojiye sahip ZnO/ERGO kompozitler sentezlendi. ITO elektrotlar üzerinde bu yöntemle büyütülen filmlerin kristal ve faz analizleri için XRD, morfolojik analizleri için SEM tekniği, elementel bileşim, kimyasal yapı analizleri ve grafen oksitin indirgenme derecesinin belirlenmesi içinde sırasıyla EDS, XPS ve Raman Spektroskopi teknikleri ve fotoakım ölçümleri içinde solar simülatör gibi spektroskopik teknikler kullanıldı. Ayrıca hazırladığımız bu kompozit elektrotların, elektrokatalitik aktiviteleri ise hidrojen peroksitin amperometrik tayini ile belirlendi.

0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,1 M KNO_3 ve GO (1 mg/ml) içeren zayıf asidik çözeltide ITO elektrot üzerinde -1100 mV'luk sabit potansiyelde 2 saatlik bir depozisyon zamanı sonucunda elde edilen kompozit için değişik büyütmelerde SEM görüntüleri alındı. Bu morfolojik görüntüler, transparan ITO elektrot üzerinde elde edilen filmlerin sıra düzenli çiçek benzeri ZnO ve buruşuk çarşaf şeklindeki grafen tabaklarından oluştuğunu göstermektedir. Her bir çiçek benzeri ZnO yapısına daha detaylı olarak bakıldığında oldukça yoğun biçimdeki bu çiçeklerin birbiri ile bağlı birçok nanotabakadan oluştuğu göze çarpmaktadır. Ayrıca yüksek büyütmeli görüntülerden yine bu nanotabakaların ortak bir merkezden çiçek yüzeyine doğru dik olarak sıralandığı da açık bir şekilde görülmektedir. Referanslara göre, sıra düzenli çiçek-benzeri ZnO'nin elektrokimyasal sentezine ait literatürde sadece birkaç yayın mevcuttur. Bilindiği gibi, spesifik yapılı ZnO tasarlamak onların belirli özelliklerini geliştirmek için oldukça önemlidir. Bugüne kadar bu tarz ZnO nanoyapıları, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, uzun reaksiyon zamanı ve kalıp ajanların kullanımını içeren çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile çoğunlukla sentezlenmişlerdir. Elde ettiğimiz kompozit film içerisindeki bu ZnO yapılarının hem katalitik ve hem de güneş hücrelerindeki fotoelektrokimyasal

performans için potansiyel olarak önemli olabilecek bir geniş etkin alana sahip olduğu gözlenmiştir.

İndiyum kalay oksit (ITO) üzerinde sentezlenen sıra düzenli çiçek benzeri morfolojiye sahip ZnO/ERGO kompozit filmlerinin kristal yapısı, kristal derecesi ve kalitesini belirlemek için XRD spektrumları alındı. Zayıf asidik çözeltide sabit bir potansiyelde 2 saatlik depozisyon sonucunda büyütülen filmlere ait difraktogramlarda JCPDS No.396-1451 JPDS kartındaki değerlerle oldukça uyumluluk gösteren würtzit ZnO yapısına ait çok sayıda ve keskin kırınım pikleri gözlemlendi. Bu spektrumlar üzerinde substrat olarak kullanılan ITO'ya ait kırınım pikleri haricindeki diğer kırınım piklerinin tamamının $P6_3mc$ uzay grubunda ve $c/a=1,6$ eksenel bir orana ve $a=3,2490 \text{ Å}$, $c=5,2069 \text{ Å}$ örgü parametrelerine sahip 2 boyutlu hekzagonal würtzit kristal düzlemindeki ZnO yapısına ait olduğu belirlendi. İki saat gibi kısa bir süre sonunda elektrodpozit edilen kompozit filmlerine ait XRD difraktogramlarında değişik açılarda ($2\theta = 31,7^\circ, 34,3^\circ, 36,1^\circ, 47,4^\circ, 56,4^\circ, 62,91^\circ$ ve $67,9^\circ$ 'de) yüksek şiddetlerde gözlenen difraksiyon piklerinin sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) yönelimlerine karşılık geldiği bulundu. Kompozite ait aynı spektrumda grafenin tipik buruşuk ince tabakalarından dolayı ERGO'ye ait herhangi bir pik belirlenememesine rağmen ZnO yapısına ait kırınım piklerinin çok sayıda ve şiddetli olması sentezlenen ürünlerin yüksek kristal özellikte olduğunu bir göstergesidir. Ayrıca elde edilen bu spektrumda $2\theta = 10,6^\circ$ 'de GO'ye ait herhangi bir pik gözlenmemesi de grafen oksitin elektrokimyasal olarak tamamen grafene dönüşümünün bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Sentezlenen çinko oksit/indirgenmiş grafen oksit filminin kimliğinin tespit edilmesi açısından yapısında bulunan çinko, oksijen ve karbon elementlerinin varlığının belirlenmesi oldukça önemlidir. Kompozit filmler için alınan EDS spektrumunda ZnO/ERGO'yu oluşturan türlere (Zn, O ve C) ve ayrıca substrat olarak kullanılan ITO'ye (Si, In ve Sn) ait oldukça şiddetli pikler gözlenmektedir. Elementel analizde bu piklerden başka herhangi bir başka elementten kaynaklanan piklerin varlığına rastlanmaması ekonomik ve çevre dostu elektrokimyasal bir yöntemle sentezlediğimiz ZnO/ERGO kompozitlerinin oldukça saf olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca kompozit

film içerisindeki ZnO için yapılan kantitatif analizde Zn ve O'ait atomik oranların yaklaşık olarak 1:1 olduğu görülür. Filmin elementel bileşiminin yanında herbir elementin yükseltgenme basamağının aydınlatılmasıyla amacıyla bu ölçümlere ilaveten ZnO/ERGO yapısını oluşturan herbir bileşenin detaylı analizi içinde XPS ölçümleri gerçekleştirildi. Alınan genel XPS spektrumunda, kompozit filminin sadece Zn, O ve C elementlerinin birleşiminden oluştuğu ve ayrıca substrata ait elementler dışında herhangi başka bir elementin varlığına rastlanmaması da sentezlenen filmin kirlilik içermediğini açık bir şekilde göstermiştir. Yine yapıda bulunan bu üç temel elementin (Zn, O ve C) yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumlarından, 1022 ve 1045 eV'luk bağlanma enerjisine sahip bölgelerde gözlenen iki simetrik pikin ise ZnO yapısındaki Zn^{2+} 'nin karakteristik özelliği Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} geçişlerine karşılık geldiği tespit edildi. Bu spektrumdaki bağlanma enerjileri hem daha önce literatürde rapor edilen değerlerle ve hemde bizim sentezlediğimiz saf ZnO'e ait değerlerle oldukça uyumluluk sergilemektedir. Böylece elde edilen bu sonuç sentezlediğimiz filmde sıra düzenli çiçek benzeri ZnO ile grafen tabakalarının kompozit oluşturmalarının Zn 2p'nin iç kimyasal durumunu etkilemediğini doğrulamaktadır. Elektrodpozit edilen kompozit filmlerdeki oksijene ait yüksek çözünürlüklü spektrum incelendiğinde ise, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisinde gözlenen pikin O^{2-} 'nin karakteristik özelliği olan 1s orbitalinden kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu bölgede O^{2-} ve O_2^- gibi diğer oksijen türlerine ait herhangi bir başka pikede rastlanmadı. Kompozit filmdeki grafen tabakalarına ait C 1s XPS spektrumu ise, 284,8 (C – C ve C = C bağları), 286,8 eV (C – O – C veya C – OH içerisindeki C – O bağı), ve 288,7 eV'da (O = C bağı) bulunan üç farklı pikin varlığını gösterdi. Bu XPS spektrumdan elde edilen pik alanları belirlenip oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait yüzde değerlerinin saf GO'e göre azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç, sentezlediğimiz kompozit film içerisindeki GO'ın indirgendiğini açık bir şekilde ispat etmektedir.

Ayrıca sentezlenen kompozit filmi için Raman spektrumları da alındı. Bu spektrumlarda hem ZnO yapısına ve hemde grafenin oluştuğuna dair titreşimler gözlemlendi. ZnO/ERGO filmdeki D (1595 cm⁻¹) ve G (1348 cm⁻¹) bantlarının GO'deki değerlerine göre daha yüksek enerjili bölgelere kaydığı ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO

spektrumuna benzer olarak grafen yapısının istif şekli ile ilgili olan G bandına ait pik şiddetinin azaldığı, sistemin düzensizliği ile ilişkili olan D bandına ait pik şiddeti arttığı gözlemlendi. Yani, kompozitteki D ve G bandının şiddetleri oranının (I_D/I_G) (1,04), GO'inkinden (0,91) daha büyük olduğu tespit edildi. Literatürde bu durumun nedeni olarak, oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme sonrası yapıyı terk etmesinden dolayı geride yapısal boşlukların sayısının artması gösterilmiştir.

Güneş enerjisinden maksimum bir şekilde verim almayı sağlayacak kadar geniş bir yasak enerji aralığına sahip ZnO/ERGO gibi bir grafen temelli yarıiletkenin fotoakım testi elektronların ve boşlukların ayırım gücünü değerlendirme amacıyla kullanılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda ZnO/ERGO kompozit ve sadece ZnO filmiyle kaplı ITO elektrotların fotoelektrokimyasal performansı bir potansiyostat ve solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Her iki modifiye elektrot için fotoakım cevapları karşılaştırıldığında, ZnO/ERGO kompoziti ile modifiye edilen fotoelektrotun, tek başına ZnO ile modifiye elektrottan çok daha yüksek fotoakım cevabı verdiği görülmüştür. Bu sonuç, würtzit ZnO/ERGO kompozitinin fotooluşumlu taşıyıcıların birleşmesini baskıladığını ve böylece hidrojen peroksit, süper oksit ve hidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türlerinin indirgenmesinde daha yüksek bir fotokatalitik performans gösterileceğini ifade etmektedir. Daha önceki çalışmalarla, çinko oksite ait değişik morfolojiler içerisinde çiçek benzeri sıra düzenli mikro yapıların hem ZnO filminin yüzey alanını arttırdığı ve aynı zamanda yüzey üzerindeki çoklu yansımalarla dolayı güneş ışığının daha etkili bir şekilde kullanımını sağladığı belirlenmiştir.

ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO modifiye edilmiş ve edilmemiş ITO elektrotların, H_2O_2 'in elektrokatalitik performanslarının değerlendirilmesinde non-enzimatik sensör olarak kullanımları da incelendi. Azotla doyrulmuş pH'ı 7 olan fosfat tamponu içerisinde $1 \mu M$ H_2O_2 'nin elektroredüksiyonu için bu dört farklı elektrot üzerinde ölçümler alındı ve biyolojik bu ajan için en yüksek katalitik aktivite ZnO/ERGO kompozitiyle modifiye elektrotlar için elde edildi. Bu durumun sebebi olarak; sıra düzenli çiçek yapılı ZnO/ERGO modifiye elektrotunun diğerlerine göre daha büyük etkin yüzey alanına

sahip olması ve ayrıca ERGO'ye kıyasla ZnO ve grafen tabakaları arasındaki sinerjik etki gösterilebilir. Amperometrik *i-t* eğriside, elektrokimyasal sensörlerin ve enzim-temelli biyosensörlerin elektrokatalitik aktivitesini değerlendirmek için genellikle kullanılır. Sunulan çalışmada, ZnO/ERGO kompozit modifiye elektrotların elektrokimyasal performansını belirlemek için amperometri tekniğini kullanıldı. Sentezlenen kompozit modifiye elektrotun H₂O₂'e karşı 2,64 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 'lik bir hassasiyete sahip olduğu ve 3,7 μM ile 66,6 μM 'lık bir konsantrasyon aralığında da lineer bir ilişki ($R=0,9962$) gösterdiği yapılan hesaplamalar sonucunda belirlendi.

Sonuç olarak, yukarıdaki tüm analizler ZnO/ERGO kompozitlerinin foto-oluşumlu elektron ve boşlukların birleşimini etkin bir şekilde azaltabileceğini ve daha uzun ömürlü foto-oluşumlu taşıyıcıların üretildiğini göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı, elektrokimyasal depozisyonla tek bir basamakta kontrollü olarak sentezlenen bu kompozit materyallerinin organik kirliliğin giderilmesi için gelişmiş bir fotokatalitik aktivite sağlayacağı literatürdeki benzer yapıya sahip muadilleriyle karşılaştırıldığında öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abergel, D.S., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., Chacabarty, T. 2010. Properties of Graphene: a Theoretical Perspective, *Advances in Physics*, 59, (4), 261-482.
- Ali, A., Jo, J., Yang, Y., Choi, K., 2014. Direct fabrication of graphene/zinc oxide composite film and its characterizations, *Appl. Phys. A*, 114, 323–330.
- An, X., Yu, J., 2011. Graphene-based photocatalytic composites, *RSC Advances*, 1, 1426-1434.
- Aşar, N., 2011. Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Sentezlenmesi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Avşar, C., 2013. Electrodeposition of zno thin films: effect of vanadium doping. Y.Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Ballıpınar, F., 2012. Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Organik Güneş Pillerinde Uygulanması. Enerji Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Bayrakceken Nisanci, F., Oznuluer., Demir U., 2013. Photoelectrochemical properties of nanostructured ZnO prepared by controlled electrochemical underpotential deposition, *Electrochimica Acta*, 108, 281– 287.
- Bley, S., Diez, M., Albrecht, F., Resch, S., Waldvogel, S. R., Menzel, A., Zacharias, M., Gutowski, J., Voss, T., 2015. Electron Tunneling from Colloidal CdSe Quantum Dots to ZnO Nanowires Studied by Time-Resolved Luminescence and Photoconductivity Experiments, *J. Phys. Chem. C*, 119, 15627–15635.
- Brumfiel, G., 2009. Graphene gets ready for the big time, *Nature*, 458, 7237, 390–391.
- Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F., 2009. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research*, 12, 1, 1-39.
- Cao, F., Oksam, G., Meyer , G.J., Searson, P.C., 1996. Electron transport in porous nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells, *J. Phys. Chem.*, 100, 17021-17027.
- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2009. The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81, (1), 109-162.
- Chen, Z., Zhang, N., Xu, YJ., 2013. Synthesis of graphene-ZnO nanorod nanocomposites with improved photoactivity and anti-photocorrosion, *Crystengcomm*, 15, 3022-3030.
- Cheng, K., Liang, C., 2010. Preparation of Zn–In–S film electrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1137–1145.
- Cruickshank, A. C., Tay, S. E. R., Illy, B. N., Da Campo, R., Schumann, S., Jones, T. S., Heutz, S., McLachlan, M. A., McComb, D. W., D. Riley, J., Ryan, M. P., 2011, Electrodeposition of ZnO Nanostructures on Molecular Thin Films, *Chem. Mater.*, 23, 3863–3870.

- Çoğal, S., 2009. Mikrodalga ve Otoklava Dayalı Farklı Kristal Yapılarında ZnO Nanoparçacıkların Sentezi ve Optik-Elektronik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Djurisic, A. B., Leung, Y. H., 2006. Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Small*, 2, No. 8-9, 944 – 961.
- Djurisic, A.B., Ng, A.M.C., Chen, X.Y., 2010. ZnO nanostructures for opto electronics: Material properties and device applications, *Progress in Quantum Electronics*, 34, 191–259.
- Emin, S., Singh, S. P., Han, L., Satoh, N., Islam, A., 2011. Colloidal quantum dot solar cells, *Solar Energy*, 85, 1264-1282.
- Fthenakis V.M., Moskowitz P.D., 1995. Thin-Film Photovoltaic Cells: Health and environmental Issues in their Manufacture, Use and Disposal, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 3, 295-306.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37–38.
- Gadzhiev, G. G., 2003. The Thermal and Elastic Properties of Zinc Oxide-Based Ceramics at High Temperatures, *High Temperature*, 41, 6, 778–782.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
- Ghosh, M., Kurian, M., Veerender, P., Padma, N., Aswal, D.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V., 2010. Photovoltaic properties of ZnO nanoparticle based solid polymeric photoelectrochemical cells. <http://arxiv.org/abs/1008.0112>
- Hasan, K., 2012. Graphene and ZnO Nanostructures for Nano- Optoelectronic & Biosensing Applications, Department of Science and Technology, Linköpings University, SE-601 74 Norrköping, Sweden.
- He, W., Zhu, L., Nan, H., Liu, H., Li, W., 2013. Thin Film of Zn/rGO Nanocomposites Fabricated by Electrodeposition *International Journal of Materials Science and Engineering*, 1, 1, 32-35.
- Hod, I., Zaban, A., 2014. Materials and Interfaces in Quantum Dot Sensitized Solar Cells: Challenges, Advances and Prospects, *Langmuir*, 30, 7264-7273.
- Huang, X., Qi, X., Boey, F., Zhang, H., 2012. Graphene-based composites, *Chem. Soc. Rev*, 41, 666–686.
- Izaki, M., Omi, T., 1996. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films, *J. Electrochem. Soc.* 143(3): L53-L55.
- Jun, H. K., Careem, M. A., Arof, A. K., 2013. Quantum dot-sensitized solar cells perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 148-167.
- Kamat V. P., 2008. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18737-18753.
- Kamat, P., 2010. Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support, *J. Phys. Chem. Lett*, 1, 520–527.
- Kondarides, D. I., (2010), Photocatalysis. Catalysis, Ed. Gabriele Centi. EOLSS Publishers, Oxford, UK.
- Korkmaz Erdural, B., 2012. Photocatalytic Antimicrobial and Self-Cleaning Properties of Titania-Silica Mixed Oxide Thin Films, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Kurbanoğlu, B. 2006. Dynamic Resistivity Behavior of Tin Oxide Based Multilayer Thin Films under Reducing Conditions, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lee, J.M., Pyun, Y.B., Yi, J., Choung, J.W., Park, W.I., 2009. ZnO Nanorod–Graphene Hybrid Architectures for Multifunctional Conductors, *J. Phys. Chem. C*, 113, 19134–19138.
- Li, B., Cao, H., 2011. ZnO/graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water, *J. Mater. Chem.*, 25, 2717-2719.
- Li, B., Liu, T., Wang, Y., Wang, Z. 2012. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance, *J. Colloid and Interface Science*, 377, 114-121.
- Li, B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y., 2006. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 90, 549-573.
- Li, Y., Jia, W.Z., Song, Y.Y., Xia, X.H., 2007. Superhydrophobicity of 3D Porous Copper Films Prepared Using the Hydrogen Bubble Dynamic Template, *Chem. Mater.*, 19, 5758-5764.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Liu, J., Xue, Y., Zhang, M., Dai, L., 2012. Graphene-based materials for energy applications. *Materials Research Society*, 37, 1265-1272.
- Liu, X., Mao, J., Liu, P., Wei, X., 2011. Fabrication of metal-graphene hybrid materials by electroless deposition, *Carbon*, 49(2), 477-483.
- Lu, T., Zhang, Y., Li, H., Pan, L., Li, Y., Sun, Z., 2010. Electrochemical behaviors of graphene–ZnO and graphene–SnO₂ composite films for supercapacitors, *Electrochim Acta*, 55, 4170–4173.
- Lund, H., 1983. Organic Electrochemistry, Chapter 5, Dekker, New York.
- Machadoa, G., Guerra, D.N., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R., Marotti, R.E., Dalchiele, E.A., 2005. Indium doped zinc oxide thin films obtained by electrodeposition, *Thin Solid Films* 490, 124 – 131.
- Manzano, C. V., Caballero-Calero, O., Hormeño, S., Penedo, M., Luna, M., Martín-González M. S., 2013. ZnO Morphology Control by Pulsed Electrodeposition, *J. Phys. Chem. C*, 117, 1502–1508.
- Marlinda, A.R., Huang, N.M., Muhamad, M.R., An'amt, M.N., Chang, B.Y.S., Yusoff, N., Harrison, I., Lim, H.N., Chia, C.H., Vijay Kumar S., 2012. Highly efficient preparation of ZnO nanorods decorated reduced graphene oxide nanocomposites, *Materials Letters*, 80, 9–12.
- Moezzi, A., McDonagh, A. M., Cortie, M. B., 2012. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*, 185– 186, 1– 22.
- Nakamura, M., Aramata, A., Yamagishi, A., Taniguchi, M., 1998. Underpotential Deposition Of Zinc Ions On Au(111) In Phosphate Solution (Ph 4.6): Kinetic And Stm Studies *J. Electroanal.Chem.* 446, 227-231.
- New Nanocarbon, *J. Mater. Chem*, 19, 2457–2469.
- Novikov, D. S., 2007. Elastic scattering theory and transport in graphene, *Phys. Rev B*, 76, 245-435.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666-669.
- Nyffenegger, R.M., Craft, B., Shaaban, M., Gorer, S., Penner, R. M., 1998. A hybrid electrochemical/chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles ve optically intrinsic thin films, *Chem. Mater.*, 10, 1120-1129.
- Oznuluer, T., Erdogan, I.Y., Sisman I., Demir U., 2005. Electrochemical atom-by-atom growth of PbS by modified ECALE method, *Chemistry of Materials*, 17, 935-937.
- Ozturk Dogan, H., Ekinici, D., Demir, U., 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide, *Surface Science*, 611, 54-59.
- Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.
- Öztürk Doğan, H., Ekinici, D., Demir, Ü., 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide, *Surface Science*, 611, 54–59.
- Palanisamy, S., Ezhil Vilian, A.T., Chen, S.M. 2012. Direct electrochemistry of glucose oxidase at reduced graphene oxide/zinc oxide composite modified electrode for glucose sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 2153–2163.
- Park, S., Singh, A., Kim, S., Yang, H., 2014. Electroreduction-Based Electrochemical-Enzymatic Redox Cycling for the Detection of Cancer Antigen 15.3 Using Graphene Oxide-Modified Indium-Tin Oxide Electrodes, *Anal. Chem*, 86, 1560–1566.
- Pauporte, T., Lincot, D. J., 2001. Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition I. deposition in perchlorate medium, *Electrochem. Soc.*, 148, C310–C314.
- Peulon, D., Lincot, D., 1996. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films, *Adv. Mater.*, 8, 166–170.
- Pumera, M., 2011. Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci*, 4, 668–674.
- Qiu, J., Guo, M., Wang, X., 2011. Electrodeposition of Hierarchical ZnO Nanorod-Nanosheet Structures and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2358–2367.
- R. Cabrero-Antonino, T. Garcia, P. Rubio-marques, J.A. Vidal-Moya, A. Leyva-Perez, S.S. al-Deyab, S.I. Al-Resayes, U. Diaz, A. Corma, 2011. Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Solids with Copper Complex Framework and Their Catalytic Activity for the S-Arylation and the Azide–Alkyne Cycloaddition Reactions, *ACS Catal.* 1, 147-158.
- Rao, C.N.R., Biswas, K., Subrahmanyam, K.S., Govindaraj, 2009. "A., Graphene, The New Nanocarbon", *J. Mater. Chem.*, 19, 2457-2469.
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., 1998. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Pres, 259, London.
- Salih, E., Mekawy, M., Hassan, R. Y. A., El-Sherbiny, İ. M., 2016. Synthesis, characterization and electrochemical-sensor applications of zinc oxide/graphene

- oxide nanocomposite, *J Nanostruct Chem*, 6, 137–144, DOI 10.1007/s40097-016-0188-z.
- Sarikaya, Y., 2003. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sero, I. M., Gime'nez, S., Santiago, F. F., Go'mez R., Shen, Q., Toyoda, T., Bisquert, J., 2009. Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 1, 1848-1857.
- Shen, T., Tian, J., Lv, L., Fei, C., Wang, Y., Pullerits, T., Cao, G., 2016. Investigation of the role of Mn dopant in CdS quantum dot sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 191, 62-69.
- Shenderova, O.A., Zhirnov, V.V., Brenner, D.W., 2002. Carbon Nanostructures, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27, 227–356.
- Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., Hasan, H., Mohamad, D., 2015. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, *Nano-Micro Lett*, 7(3), 219–242.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.
- Steiner, T., 2004. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House, Inc., Boston, London.
- Sun, Y., Wu, Q., Shi, G., 2011. Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.*, 4, 1113.
- Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S., 2010. Characterization of nanostructured ZnO produced by microwave irradiation, *Ceramics International*, 36, 257–262.
- Tian, J., Shen, T., Liu, X., Fei, C., Lv, L., Cao, G., 2016. Enhanced Performance of PbS Quantum-dot-sensitized Solar Cells via Optimizing Precursor Solution and Electrolytes, *Scientific Reports*, 6:23094, DOI: 10.1038/srep23094.
- Tian, J., Uchaker, E., Zhang, Q., Cao, G., 2014. Hierarchically Structured ZnO Nanorods-Nanosheets for Improved Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 4466-4472.
- Tryk, D.A., Fujishima, A., Honda, K., 2000. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim. Acta*, 45, 2363-2376.
- Upadhyay, R.K., Soin, N., Roy, S.S., 2014. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review, *RSC Adv.*, 4, 3823–3851.
- Vaseem, M., Umar, A., Hahn, Y-B., 2010. ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications. South Korea, son güncelleme tarihi 25.09.2017, <https://cdn.flipsnack.com/widget/v2/flipsnackwidget.html?hash=ftiyz24wm&wmode=opaque&bgcolor=EEEEEE&forcewm=1&forceWidget=1&forceSmall=1&rmm=1&novignette=1&t=1467632868>.
- Wallace, P.R., 1947. The band theory of graphite, *Pys. Rev.*, 71, 622-634.
- Wang, X., Zhu, Haojun., Xu, Y., Wang, Hao., Tao, Y., Hark, S., Xiao, X., Li, Q., 2010. Aligned ZnO/CdTe Core Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis and Photoelectrochemical Properties, *Acs. Nano*, 6, 3302-3308.
- Wang, Z. L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R829–R858.
- Wei, A., Xiong, L., Sun, L., Liu, Y., Li, W., Lai, W., Liu, X., Wang, L., Huang, W., Dong, X., 2013. One-step electrochemical synthesis of a graphene–ZnO hybrid

- for improved photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 48, 2855–2860.
- Wei, D., Liu, Y., 2010. Controllable Synthesis of Graphene and Its Applications. *Advanced Materials*, 22, 3225-3241.
- Weinberg, N. L., 1972. Simplified Construction of Electrochemical Cells. *J. Chem. Educ.*, 49, 120.
- Wong, E. M., Searson, P. C., 1999. Kinetics of electrophoretic deposition of zinc oxide quantum particle thin films, *Chem. Mater.*, 11, 1959–1961.
- Wu, Z., Zhou, G., Yin, C., Ren, L., Cheng, M., 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*, 1, 107–131.
- Xu, C., Wang, X., Zhu, J., 2008. Graphene-Metal Particle Nanocomposites, *J. Phys. Chem*, 112, 19841–19845.
- Yang J., Banerjee A., Guha S., 1997. Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies, *Applied Physics Letters*, 70, 2975-2927.
- Yang, F., Liu, W. H., Wang, X. W., Zheng, J., Shi, R. Y., Zhao, Hua., Yang, H. Q., 2012. Controllable Low Temperature Vapor-Solid Growth and Hexagonal Disk Enhanced Field Emission Property of ZnO Nanorod Arrays and Hexagonal Nanodisk Networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3852–3859.
- Yang, Y., Liu, T., 2011. Fabrication and characterization of graphene oxide/zinc oxide nanorods hybrid, *Applied Surface Science*, 257, 8950–8954.
- Yanış, H., 2008. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemiyle p-tipi çinko oksit (ZnO) üretimi ve elektriksel özellikleri. Y. Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Zhao, W., Wang, H., Qin, X., Wang, X., Zhao, Z., Miao, Z., Chen, L., Shan, M., Fang, Y., Chena, Q., 2009. "A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on multi-wall carbon nanotube/silver nanoparticle nanohybrids modified gold electrode", *Talanta*, 80, 1029-1033.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N., 2013. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, 5, 72–88.
- Zhou, X., Shi, T.J., Zhou, H.O., 2012. Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation, *Appl Surf Sci*, 258, 6204–6211.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Eftade Pınar GÜR

Doğum Yeri ve Tarihi: Tekirdağ/27.08.1988

Eğitim Durumu

Lisans: Atatürk Üniversitesi-2013 Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği

Dil: İngilizce

İletişim

Elektronik Posta: eftadepinargur@gmail.com