



**TiO<sub>2</sub>/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT  
ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL  
OLARAK HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Elif TEMUR**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Bilim Dalı  
Prof. Dr. Ümit DEMİR  
2017  
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TiO<sub>2</sub>/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN  
ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Elif TEMUR**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
Analitik Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2017**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü  
TEZ ONAY FORMU



TiO<sub>2</sub>/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL OLARAK  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında, Elif TEMUR tarafından hazırlanan bu çalışma 05/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba ÖZNLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 06.07/2017 tarih ve 27.../..50..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ  
Enstitü Müdürü

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **TiO<sub>2</sub>/ERGO/ITO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Elif TEMUR

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Fotovoltaik uygulamalarda oldukça önemli bir malzeme olan TiO<sub>2</sub>, katodik elektrodepozisyon tekniği kullanılarak doğrudan ITO elektrot yüzeyinde biriktirildi. Titanyum tuzu kaynağı olarak da TiCl<sub>3</sub> ve TiOSO<sub>4</sub> kullanılarak yapılan voltametrik çalışmalarda, her iki tuzun TiO<sub>2</sub> depozisyonu için seçilebileceği ancak TiCl<sub>3</sub>'ün klor bileşiminin değişmesinden dolayı TiOSO<sub>4</sub> tuzunun daha uygun olduğu görüldü. TiOSO<sub>4</sub> ortamında -1100 mV'ta 2 saatlik depozisyon sonrasında ara tür olan TiO(OH)<sub>2</sub> formu elde edildi. TiO(OH)<sub>2</sub> ara ürünü 400°C'de 2 saat süreyle ısıtılınca TiO<sub>2</sub> anataz kristal yapısı oluşturuldu. ITO substrat üzerinde depozit edilen TiO<sub>2</sub> filmi XRD, XPS, EDS ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi. TiO<sub>2</sub>/ERGO yapılarının sentezi için GO ile TiOSO<sub>4</sub> çözeltileri karıştırıldı ve -1100 mV sabit potansiyel değerinde elektrokimyasal depozisyon yapıldı. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesiyle elde edilen ERGO yapısı üzerinde eşzamanlı olarak TiO<sub>2</sub>'in elektrodepozisyon sonucu TiO<sub>2</sub>-ERGO nanokompozitleri sentezlendi. Elektrot materyali yüzeyinde sentezlenen bu kompozit malzemenin karakterizasyonu XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak yapıların karakterizasyon işlemleri, TiO<sub>2</sub>/ERGO/ITO kompozit yapının elektrokimyasal teknik ile başarılı bir şekilde sentezlenebileceğini gösterdi.

**2017, 93 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, elektrokimyasal depozisyon, metal oksit, TiO<sub>2</sub>, nanokompozit.

## ABSTRACT

Master Thesis

### ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO<sub>2</sub>/ERGO/ITO NANOCOMPOSITE ELECTRODES

Elif TEMUR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

TiO<sub>2</sub>, which is a very important material in photovoltaic applications, was directly deposited on the ITO electrode surface using cathodic electrodeposition technique. In the voltammetric studies, where both TiCl<sub>3</sub> and TiOSO<sub>4</sub> were used as the salt source, it was found that the TiOSO<sub>4</sub> salt was more suitable for TiO<sub>2</sub> formation due to the change of the chlorine composition of TiCl<sub>3</sub>. The TiO(OH)<sub>2</sub> form, which is the intermediate product, was obtained after 2 hours of deposition at -1100 mV in the TiOSO<sub>4</sub> solution. The TiO<sub>2</sub> anatase crystal structure was formed when the TiO(OH)<sub>2</sub> intermediate was annealed at 400°C for 2 hours. The deposited TiO<sub>2</sub> film on the ITO substrate was characterized using XRD, XPS, EDS and SEM techniques. Electrochemical deposition of TiO<sub>2</sub>-ERGO was performed at a constant potential of -1100 mV from the mixed solution of GO and TiOSO<sub>4</sub> solutions on the ITO electrode. Simultaneous electroreduction of GO and TiOSO<sub>4</sub> yielded TiO<sub>2</sub>/ERGO composite structures. Characterization of this composite material was investigated using XRD, XPS, SEM and EDS techniques. The characterization process showed that the composite structure could be successfully synthesized by electrochemical technique.

**2017, 93 pages**

**Keywords:** Electrochemically reduced graphene oxide, electrochemical deposition, metal oxide, TiO<sub>2</sub>, nanocomposite

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yüksek lisans tezi olarak planlanması ve yürütülmesi esnasında engin bilgi birikimi ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, davranış, fikir ve düşüncelerini örnek aldığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında samimiyeti ve içtenliği ile desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNLÜER'e, kapısını her çaldığımda güler yüzünü eksik etmeyen, pozitif düşünceleriyle bana güç veren her daim desteğini ve güvenini hissettiğim Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a, çalışma grubu arkadaşlarım Bingül KURT URHAN'a, Mesut ERYİĞİT'e ve Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her adımda verdikleri destek, moral ve sayısız yardımlar için değerli dostlarım Elif AK, Elanur DAŞBAŞI ve Eftade Pınar GÜR'e teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle bana hem baba hem abi olan Emre TEMUR'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

**Elif TEMUR**

**Haziran, 2017**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Titanyum Dioksit.....	2
1.1.2. TiO <sub>2</sub> özellikleri ve kristal yapıları .....	3
1.1.3. TiO <sub>2</sub> 'in sentez yöntemleri .....	5
1.1.3.a. Hidrotermal sentez.....	6
1.1.3.b. Solvotermal sentez .....	7
1.1.3.c. Sol-jel yöntemi .....	7
1.1.3.d. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD) .....	9
1.1.3.e. Sonokimyasal ve mikrodalga sentez.....	11
1.1.3.f. Elektrokimyasal sentez .....	11
1.4. TiO <sub>2</sub> -Grafen nanokompozitler.....	14
1.5. TiO <sub>2</sub> -Grafen nanokompozitlerinin uygulama alanları.....	16
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>19</b>
2.1. TiO <sub>2</sub> 'in Elektrokimyasal Sentezi.....	19
2.2. GO'in Elektrokimyasal İndirgenmesi .....	30
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>44</b>
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	44
3.1.1.a. Referans elektrot.....	46
3.1.1.b. Karşıt elektrotlar .....	50
3.1.1.c. Çalışma elektrodu .....	50
3.1.2. Grafit oksit sentezi .....	52
3.1.3. Kimyasallar .....	53

3.1.4. Potansiyostat.....	53
3.1.5. Tavlama işlemi .....	55
3.2. Yöntemler .....	56
3.2.1. Dönüşümlü voltametri .....	56
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri .....	59
3.2.2.a. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) .....	59
3.2.2.b. X-ışınları kırınımı (XRD).....	61
3.2.2.c. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	64
3.2.2.d. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) .....	66
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>67</b>
4.1. TiO <sub>2</sub> 'in Katodik Depozisyonu.....	67
4.2. TiO <sub>2</sub> /ERGO Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi .....	70
4.3. TiO <sub>2</sub> Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu .....	72
4.3.1. TiO <sub>2</sub> filmlerinin yapısal karakterizasyonu .....	72
4.3.2. TiO <sub>2</sub> filmlerinin morfolojik karakterizasyonu .....	79
4.4. TiO <sub>2</sub> -ERGO Kompozitinin Yapısal Karakterizasyonu .....	81
4.5. TiO <sub>2</sub> -ERGO Kompozitinin Morfolojik Karakterizasyonu .....	85
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>88</b>
KAYNAKLAR .....	89
ÖZGEÇMİŞ .....	94



## SİMGELER DİZİNİ

A	Amper
Å	Angstrom
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
d	Ortalama partikül boyutu
dk	Dakika
e	Elektron
E	Enerji
eV	Elektron volt
F	Faraday sabiti
g	Gram
h	Planck sabiti
kV	Kilovolt
L	Litre
M	Molar
m	Kütle
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
n	Elektron sayısı
nA	Nanoamper
nm	Nanometre
°	Derece
s	Saniye
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Volt

Z	Kütle numarası
$\beta_{1/2}$	Kırınım pikinin yarı pik genişliğinin $\theta$ cinsinden açı değeri
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu$	Mikro
$\mu\text{A}$	Mikroamper
$\mu\text{m}$	Mikrometre
v	Tarama Hızı



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. TiO <sub>2</sub> 'in üç fazının kristal yapısı.....	4
Şekil 1.2. Otoklav görüntüsü .....	6
Şekil 1.3. Sol-Jel Sentez yöntemleri .....	9
Şekil 1.4. CVD işlem basamakları .....	10
Şekil 1.5. Grafen-TiO <sub>2</sub> nanokompozit oluşumu.....	16
Şekil 2.1. Ti levha elektrotta TiO <sub>2</sub> 'nin anodik depozisyonuna ait dönüşümlü voltamogramı.....	20
Şekil 2.2. Ti elektrot yüzeyinde anodik depozit edilmiş TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin SEM görüntüsü .....	21
Şekil 2.3. TiCl <sub>3</sub> ve NaNO <sub>3</sub> çözelti karışımlarının fotoğrafları.....	23
Şekil 2.4. 0,47M HCl (1,4), 25mM TiCl <sub>3</sub> + 0,47M HCl (2,5), ve 25mM TiCl <sub>3</sub> + 0,47M HCl + 75mM NaNO <sub>3</sub> (3,6) elektrolitlerinde (1-3) Ti ve (4-6) TiO <sub>2</sub> /Ti elektrotlara ait 5 mV.s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 25°C'de alınan doğrusal tarama voltamogramları .....	24
Şekil 2.5. Tavlanmamış (a), 200°C'de (b) ve 500°C'de (c) 1 saat tavlanmış numunelere ait FTIR spektrumları .....	25
Şekil 2.6. 0,02 M TiOSO <sub>4</sub> , 0,03 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve 0,1 M KNO <sub>3</sub> çözeltisinde -1,1 V'ta katodik depozit edilmiş ve 400°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş TiO <sub>2</sub> 'in XRD spektrumu.....	27
Şekil 2.7. X-ışını kırınımı desenleri.....	28
Şekil 2.8. CP tekniği (A ve B) ve PRP tekniği (C-H) ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> 'in SEM görüntüleri .....	29
Şekil 2.9. a) Au(111) substrat yüzeyine depozit edilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü b) Boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (adatom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü ( .....	32
Şekil 2.10. (A) ERGO'nun SEM görüntüsü. (B) 20 µg mL <sup>-1</sup> için UV-vis spektroskopisi (a) GO (b) ERGO. Sağ üstteki fotoğraflar GO ve ERGO dispers çözeltilerini göstermektedir. Sol alt ERGO dispers çözeltisinin	

büyütülmüş görüntüsüdür. (C) Farklı pH'lar altında GO'in ve ERGO'in Zeta Potansiyeli. ....	33
<b>Şekil 2.11.</b> pH 2'de (a) ve pH 12'de (b) 0.1 M fosfat tamponu içerisinde 10 mV/s tarama hızında GO film indirgememesinin dönüşümlü voltomogramı .....	35
<b>Şekil 2.12.</b> GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde kullanılan hücre şekli .....	37
<b>Şekil 2.13.</b> 0,1 M KNO <sub>3</sub> çözeltisinde indirgenmemiş GO ve 20 dakika, 30 dakika ve 1 saatlik elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO süspansiyonunun eksfoliyasyon görüntüleri .....	38
<b>Şekil 2.14.</b> TiO <sub>2</sub> kullanılarak GO'in fotokatalitik indirgenmesi .....	40
<b>Şekil 2.15.</b> TiO <sub>2</sub> -İndirgenmiş grafen oksit nanokompozit sentez şeması .....	40
<b>Şekil 2.16.</b> TiO <sub>2</sub> nanotüp (TNT) üzerine elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO)'in hazırlanış şeması) .....	41
<b>Şekil 2.17.</b> (a) 16 çevrim, (b) 26 çevrim ve (c) 36 çevrim ile TNT üzerine elektrodepozit edilmiş ERGO elektrotların FESEM görüntüleri (d) 30, 40 ve 50 mV/s'de 36 çevrim için ERGO'in Raman spektrumu .....	42
<b>Şekil 2.18.</b> Ti/TiO <sub>2</sub> /GO elektrot için; 8, 10 ve 25 çevrim'de anodik eğrileri ve pozitif tarama sırasında gözlenen anodik CV piki .....	43
<b>Şekil 3.1.</b> İki (a) ve üç (b) elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemleri .....	45
<b>Şekil 3.2.</b> Çalışmamızda kullanılan elektrokimyasal hücre sistemi gösterimi .....	46
<b>Şekil 3.3.</b> Standart hidrojen referans elektrot (SHE) .....	47
<b>Şekil 3.4.</b> Doygun kalomel referans elektrot (SCE) .....	48
<b>Şekil 3.5.</b> Ag/AgCl referans elektrodu .....	49
<b>Şekil 3.6.</b> Pt tel karşıt elektrotlar .....	50
<b>Şekil 3.7.</b> Camsı karbon çalışma elektrodu .....	51
<b>Şekil 3.8.</b> İndium kalay oksit (ITO) .....	51
<b>Şekil 3.9.</b> GO sentezinin şematik özeti .....	53
<b>Şekil 3.10.</b> Bir potansiyostat düzeneği ve BAS100W elektrokimyasal analizörü .....	55
<b>Şekil 3.11.</b> Tavlama fırını resmi .....	56
<b>Şekil 3.12.</b> Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar .....	58
<b>Şekil 3.13.</b> XPS yönteminin temel prensibi .....	60
<b>Şekil 3.14.</b> XPS spektrumu oluşumunun şematik gösterimi .....	61
<b>Şekil 3.15.</b> XRD cihazının çalışma prensibi .....	62

<b>Şekil 3.16.</b> Bir X-ışını tüpü.....	63
<b>Şekil 3.17.</b> SEM cihazının çalışma prensibi .....	65
<b>Şekil 4.1.</b> $TiCl_3$ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	67
<b>Şekil 4.2.</b> 0,04M $TiOSO_4$ , 0,1M $KNO_3$ ve 0,2M $H_2O_2$ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ITO elektrodun dönüşümlü voltamogramı.....	69
<b>Şekil 4.3.</b> $TiOSO_4$ çözeltisinde meydana gelen renk değişimi .....	70
<b>Şekil 4.4.</b> ITO elektrodun GO çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı .....	71
<b>Şekil 4.5.</b> $TiOSO_4$ ile GO karışım çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram .....	72
<b>Şekil 4.6.</b> $TiO_2$ ince filmlerinin a) tavlama öncesi b) tavlama sonrası XRD spektrumları .....	74
<b>Şekil 4.7.</b> Farklı sürelerde depozit edilen $TiO_2$ filmlerinin XRD spektrumları a) 10 saat b) 3 saat. ....	75
<b>Şekil 4.8.</b> $TiO_2$ filminin XPS spektrumu .....	76
<b>Şekil 4.9.</b> Ti 2p orbital elektronlarının XPS spektrumu.....	77
<b>Şekil 4.10.</b> O1s orbital elektronunun XPS spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.11.</b> $TiO_2$ filminin EDS spektrumu .....	79
<b>Şekil 4.12.</b> $TiO_2$ filminin tavlama öncesi alınan SEM görüntüsü.....	80
<b>Şekil 4.13.</b> $TiO_2$ filminin tavlama sonrası alınan SEM görüntüsü.....	81
<b>Şekil 4.14.</b> $TiO_2$ -ERGO kompozitinin tavlama öncesi ve sonrası alınan XRD spektrumları.....	82
<b>Şekil 4.15.</b> $TiO_2$ ve $TiO_2$ -ERGO kompozitinin XRD spektrumları.....	83
<b>Şekil 4.16.</b> $TiO_2$ -ERGO kompozitinin XPS spektrumu.....	84
<b>Şekil 4.17.</b> Kompozit malzeme için C1s bölgesine ait XPS spektrumu .....	84
<b>Şekil 4.18.</b> $TiO_2$ -ERGO kompozitinin EDS spektrumu .....	85
<b>Şekil 4.19.</b> ITO yüzeyine depozit edilen ERGO filminin SEM görüntüsü.....	86
<b>Şekil 4.20.</b> $TiO_2$ -ERGO kompozitine ait SEM görüntüsü .....	87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. TiO <sub>2</sub> 'in yapısal özellikleri.....	3
Çizelge 2.1. Elektrokimyasal indirgeme işlemleri.....	30



## 1. GİRİŞ

Genellikle yalıtkan ya da yarıiletken özelliğe sahip metal oksitler, kimya, fizik ve materyal bilimi gibi pek çok alanda önemli rol oynarlar. Metal oksitlerin yasak enerji aralıklarının geniş olması, p-n bağlantılarının oluşması ve çevresel uyumlulukları elektrot malzemesi olarak onları daha avantajlı kılmıştır. Teknolojik uygulamalarda oksit yapıları mikroelektronik devreler, sensörler, piezo elektrik aygıtları, yakıt hücreleri, korozyona karşı yüzey pasive edici ve katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca metal oksitler fotokatalitik sistemlerde yarıiletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu sistemlerde, fotokatalitik reaksiyon boyunca kararlı yapıya sahip olmalarından dolayı Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ), ZnO,  $\text{WO}_3$ , CdS, ZnS,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , GaP, GaAs gibi yarıiletkenler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan yarıiletken ise 3,2 eV yasak enerji aralığına sahip olan  $\text{TiO}_2$ 'dir.

1972'de Fujishima ve Honda ultraviyole (UV) ışık altında  $\text{TiO}_2$  elektrodunun suyun fotokatalitik parçalanmasında çok etkili olduğunu keşfetmiş, organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin çözümlenmesinde büyük bir öneme sahip olduğunu açıklamıştır. Bu yöntemle zararlı organik bileşikler karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) gibi bileşiklere dönüştürülmektedir. Ayrıca 20. yüzyılın başları itibariyle  $\text{TiO}_2$  pigment, boya, ilaç ve kozmetik endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

$\text{TiO}_2$  farklı elektriksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan bir metal oksittir.  $\text{TiO}_2$  geniş yasak bant aralığına ve yüksek kırma indisine sahiptir. Ayrıca dalga boyu spektrumu geniş bir aralıkta ve yüksek bir geçirgenliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı Titanyum dioksit fotovoltaikler, fotokatalizler, sensörler ve elektrokromikler gibi gelecek vaad eden birçok uygulamalarda araştırılmıştır.

Bu üstün özelliklere ve geniş uygulama alanına sahip  $\text{TiO}_2$ 'in sentezlenmesi için pek çok metot geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları Sol-Jel sentez, kimyasal buhar biriktirme

(CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD) hidrotermal sentez ve elektrokimyasal depolamadır. Düşük maliyeti, deneysel kolaylığı, istenilen boyutlarda substrat kullanılabilmesi, düşük sıcaklıklarda ince film elde edilebilmesi ve film kalınlığının istenilen parametreler ile kontrol edilebilmesi, çevre dostu olması gibi avantajlar ile elektrokimyasal depolama yöntemi en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

### 1.1. Titanyum Dioksit

Titanyum, periyodik cetvelde 4. periyot IVB grubunda bulunur. Atom numarası 22, atom ağırlığı ise 47,90'dır. Elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  şeklindedir. Erime noktası  $1850^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $3287^\circ\text{C}$ , özgül ağırlığı  $4,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Nadir bir element olarak bilinirse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Kütle numaraları 43'ten 51'e kadar olan çeşitli izotopları vardır. Tabiatta bulunan ve kararlı olan izotoplarının kütle numaraları 46, 47, 48, 49 ve 50'dir. Diğer izotopları ise radyoaktiftir. Titanyumun oksidasyon basamakları +2, +3 ve +4'tür. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler göstermesinin yanı sıra hafif, güçlü, parlak ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. Titanyum metalik halde kuvarı çizebilecek kadar sert bir elementtir. Sıkı istiflenmiş hegzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Titanyum demir, alüminyum, vanadyum, molibden gibi elementler ile alaşım yapabilir. Titanın oksijene, karbona ve azota ilgisi çok fazladır. En yaygın bileşiği titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ )'tir.

Titanyum beyazı ya da titanyum pigmenti olarak adlandırılan  $\text{TiO}_2$ , 1821 yılında keşfedilmiş ve teknolojik uygulamaların çoğunda kullanılmıştır. Geniş bant aralığı, yüksek elektron bağlanma enerjisi ve görünür ışıktaki yüksek geçirgenliği fotoelektronik cihazlar için  $\text{TiO}_2$ 'i ideal bir malzeme yapmaktadır (Chen and Mao 2006).  $\text{TiO}_2$  fotokatalizör olarak heterojen katalizlerde, hidrojen ve elektrik enerjisi üretimi için güneş pillerinde, gaz sensörlerinde, beyaz pigment olarak boya ve kozmetik ürünlerinde, korozyon koruyucu kaplamalarda, varistör gibi elektrikli aletlerde, seramiklerde ve optik kaplamalarda kullanılır (Pfaff and Reynders 1963). Ayrıca  $\text{TiO}_2$  nanoyapılarının lityum temelli pillerde ve elektrokromik aletlerde uygulamaları vardır.



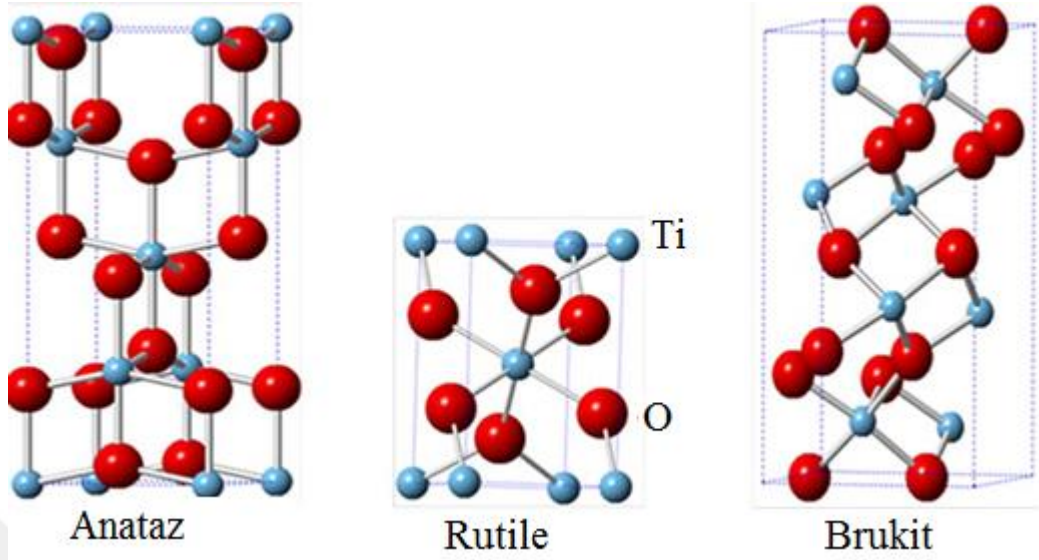
TiO<sub>2</sub>'in fotovoltaiik güneş pillerinde önemli uygulamaları bulunur. Güneş pillerinde TiO<sub>2</sub> arayüzeyine boya, konjuge polimer ya da yarıiletken nanokristal malzeme modifiye edilerek güneş enerjisinin dönüşümü ve absorblanması kolaylaştırılmıştır (O'Regan and Gratzel 1991).

### 1.1.2. TiO<sub>2</sub> özellikleri ve kristal yapıları

İkili bileşik yarıiletkenlerden biri olan TiO<sub>2</sub> titanyum (Ti) atomu ile oksijen (O) atomunun iyonik ve kovalent bağlarla biraraya gelmesiyle oluşur. Literatürde TiO<sub>2</sub>'in farklı yapılara sahip onbir farklı polimorf tan oluştuğu rapor edilmiştir (Swamy *et al.* 2001). Anataz, rutil ve brukit doğada en bol miktarda bulunan üç polimorf halidir. Her üç kristal yapı, kenarları ve köşeleri ile farklı şekilde bağlanmış TiO<sub>6</sub> oktahedralinden oluşur. Brukit ortorombik, anataz ve rutil tetragonal yapıdadır (Şekil 1.1). TiO<sub>2</sub>'in nano boyutta uygulamaları kristal faz, partikül boyutu, yüzey alanı ve termal kararlılığına bağlıdır (Gablenz *et al.* 1998). TiO<sub>2</sub>'in üç kristal yapısına ait değişen yapısal özellikleri Çizelge 1.1'de karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 1.1.** TiO<sub>2</sub>'in yapısal özellikleri (Mo and Ching 1995, Cromer and Herrington 1955)

S.N.	Özellik	Rutile TiO <sub>2</sub>	Anataz TiO <sub>2</sub>	Brukit TiO <sub>2</sub>
1.	<b>Formül Ağırlığı</b>	79,890	79,890	79,890
2.	<b>Z</b>	2	4	2
3.	<b>Kristal Sistem</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
4.	<b>Nokta Grubu</b>	4/mmm	4/mmm	Mmm
5.	<b>Uzay Grubu</b>	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
6.	<b>Birim Hücre</b>			
	A (Å°)	4,5845	3,7842	9,184
	B (Å°)			5,447
	C (Å°)	2,9533	9,5146	5,145
	Hacim	62,07	136,25	257,38
7.	<b>Molar Hacim</b>	18,693	20,156	19,377
8.	<b>Yoğunluk</b>	4,2743	3,895	4,123
9.	<b>Yasak Enerji Aralığı</b>	3,0 eV	3,2 eV	3,4-3,55 eV
10.	<b>Kırılma İndisi</b>	2,7	2 – 2,4	2- 2,4
11.	<b>Dielektrik Sabiti</b>	110-117	48	78



Şekil 1.1. TiO<sub>2</sub>'in üç fazının kristal yapısı

Brukit yapısı adını mineralojist H.J. Brooke'den almıştır. Brukit laboratuvar ortamında sentezi oldukça zor doğal fazdır. Doğada anataz ve rutileden daha nadir bulunur ve TiO<sub>2</sub>'nin diğer iki kristal yapısından daha kompleks yapıya sahiptir. Ortorombik yapıya sahip 8 formül birimi içeren bir elementel hücre tarafından oluşur. Brukit sarıdan kahve-kırmızıya değişen oldukça farklı renklere sahip düz, küçük, borumsu kristallerden oluşmaktadır. Bu polikristal basınç ve sıcaklık uygulanmadığında kararlı yapıya sahiptir. Basınç ve sıcaklık uygulandığında anataz ve rutile fazına dönüşür (Kandiel *et al.* 2010).

Rutile ismi Latince rutilus (kırmızı) kelimesinden gelmektedir. Rutile doğada TiO<sub>2</sub> mineral formunun en yaygınıdır. Rutile yapısı sıkıştırılmaz, birim hücresi tetragonaldır. Rutile kristalleri doğada saf halde transparandırlar, safsızlıklar olduğunda kırmızı ya da siyah renge dönüşürler. Kristallerinin şekli çok ince iğneli yapıda olduğunda turuncu renkte olabilir. Rutile yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olup hava şartlarında yülsetgenmeye karşı dirençlidir. Yüksek kırılma indisinden dolayı kaplamalarda ve beyaz boya pigmenti için daha uygundur (Zhang and Banfield 1998). Bu yüzden rutile fazı TiO<sub>2</sub>'in brukit ve anataz fazları arasındaki geçişlerde gerçekleşen proseslerdeki basınç, sıcaklık gibi parametre etkisini daha iyi anlamak için önemlidir.

Rutile, anataz ve brukite yapısına göre termodinamik olarak daha karardır (Zhang and Banfield 2000). HF ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te anataz ve brukitten daha az çözüür. Fakat termodinamik kararlılık partikül boyutuna bağıdır. 14 nm altındaki partikül boyutlarında anataz fazı rutileden daha karardır. Bu anatazın niçin ultra-ince boyutlarda sentezlenebildiğini açıklar. Partikül boyutu küçüldüğünde rutilenin yüzey enerjisi anatazın yüzey enerjisinden düşük olduğu açıklanmıştır. (Finnegan *et al.* 2008). Fotokatalitik çalışmalarda rutile ve anataz fazı oldukça çok kullanılır.

Anataz ismini Yunanca anataxis kelimesinden almaktadır. Rutilenin doğrusal düzenlenmesi ile karşılaştırıldığında anatazın yapısı TiO<sub>6</sub> oktahedranın daha bozuk düzenlenmesi ile rutileden ayrılmaktadır. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutile yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutile yapıdan daha uzundur. Her iki yapıda da her bir Ti<sup>+4</sup> iyonu, 6 tane O<sup>-2</sup> iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir. Anatazın rutileden daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu düşünülmektedir. Tek kristal halinde anataz büyük bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu için yüksek düzeyde fotokatalitik etki gösterir. Bu nedenle diğer kristallere göre daha çok incelenen kristal fazdır (Jin *et al.* 2011). Anataz kristalleri küçüktür ve doğal rengi maviden sarı-kahveye değişir (Nolan 2009).

### 1.1.3. TiO<sub>2</sub>'in sentez yöntemleri

TiO<sub>2</sub>, toz kristaller veya ince filmler şeklinde hazırlanabilir. Hazırlanan malzeme nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen kristallerden oluşturulabilir. Nano boyutlu kristaller yığılma eğilimindedir. Eğer ayrı nanoboyutlarda malzeme sentezlenmek isteniyorsa yığılmanın olmaması istenir. Birçok sentez yöntemi ile yığılma olmaksızın nanopartiküller sentezlenebilir.

TiO<sub>2</sub>'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri TiO<sub>2</sub> sentezi yöntemi için önemli bir parametredir. Temel olarak, gaz fazı yöntemleri ve çözelti yöntemleri olmak üzere iki

farklı hazırlama yöntemi vardır. Gaz fazı yöntemleri arasında başlıca teknikler kimyasal buhar birikimi (CVD), fiziksel buhar çökeltme (PVD) ve sprey piroliz depolaması (SPD)'dir. Çözelti yöntemleri arasında hidrotermal ve solvotermal yöntem, çökeltme yöntemi, mikroemülsiyon yöntemi, yanma sentezi, elektrokimyasal sentez ve sol-jel yöntemi bulunur (Carp *et al.* 2004).

### 1.1.3.a. Hidrotermal sentez

Hidrotermal terimi genellikle normal şartlar altında nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Çeşitli ortamlarda gerçekleşebilir. En çok kullanılan ortam paslanmaz çelik teflon otoklava ait resim Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** Otoklav görüntüsü

Rabenau hidrotermal sentezi 1 bar basınç ve 100°C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır (Rabenau 1985). Laudise'e göre hidrotermal sentez çevre veya çevre koşullarına yakın şartlarda sulu çözeltilerden büyümenin gerçekleştiği reaksiyonlardır (Laudise 1970). Roy ise hidrotermal sentezi 1

atm'den daha büyük basınçta oda sıcaklığının üzerinde sulu bir ortamda gerçekleştirilen herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlamaktadır (Roy 1994). Sonuç olarak, hidrotermal teknik adı altında; kristal büyümesi, elektrokimyasal reaksiyon, arıtma, değişim, çöktürme, kristallendirme, bozunma, dehidrasyon, ekstraksiyon, reaksiyon sinterleşmesi, mekanik kimyasal reaksiyon ve buna benzer çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Günümüz bilim insanları hidrotermal reaksiyonu kapalı bir sistemde, 1 atmosferden daha büyük bir basınçta ve oda sıcaklığında bir çözücü varlığında (sulu veya susuz) gerçekleşen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlamaktadırlar. Sıcaklık suyun kaynama noktasının üzerine çıkabilir ve buhar doygunluğunun basıncına ulaşılabilir. Otoklava eklenen çözelti miktarı ve sıcaklık iç basıncı belirler. Hidrotermal reaksiyonda su genellikle bir katalizör olarak kullanılır. NaOH, KOH, HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonları genellikle mineralleştirici olarak kullanılır. Hidrotermal yöntem seramik endüstrisinde küçük partiküllerin üretimi için oldukça yaygındır. TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri titanyumun sulu çözeltilerinin hidrotermal olarak işlenmesi ile elde edilebilir. TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin yanı sıra nanoteller ve nanotüpler de hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir (Wanga *et al.* 2009).

#### **1.1.3.b. Solvotermal sentez**

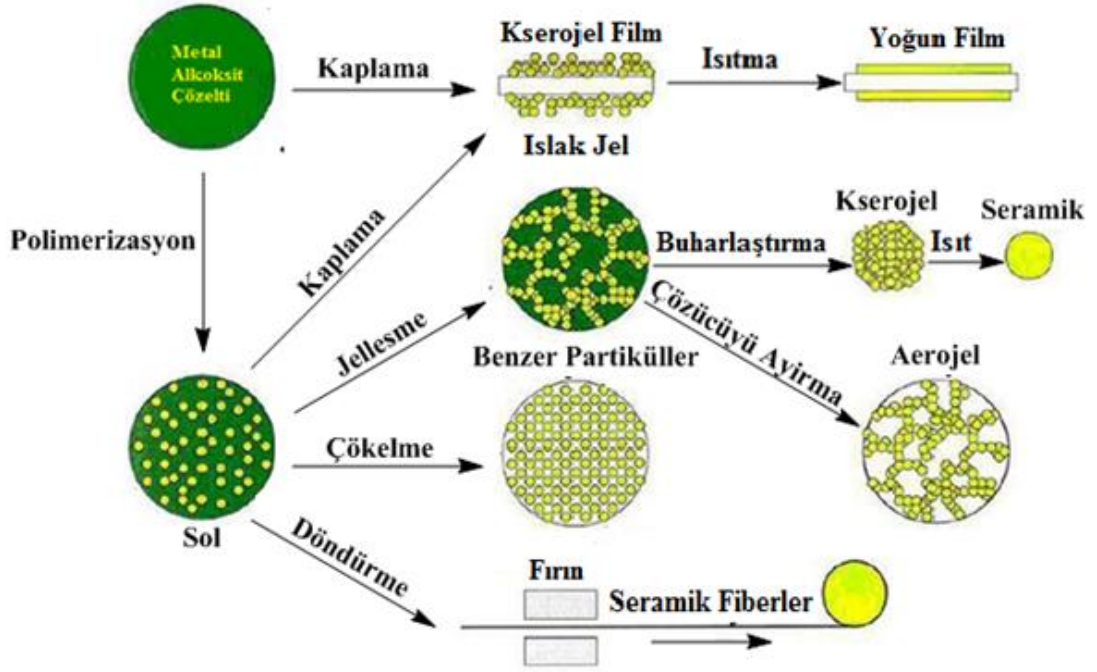
Solvotermal yöntem hidrotermal yönteme benzer ancak bu sentezde su yerine çeşitli çözücüler kullanılır. Bu yöntemde yüksek kaynama noktalı organik çözücüler kullanılması durumunda dar bir aralıkta dağılmış nanopartiküller sentezi mümkün olmaktadır. Solvotermal yöntem nanopartiküllerin şekil dağılımı, boyut büyüklüğü ve kristal oranını hidrotermal yönteme göre daha iyi kontrol edilmesini sağlar. Literatürde yüzey aktif madde bulunan veya bulunmayan çözeltilerde TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri sentezlemek için solvotermal sentez kullanılmıştır.

#### **1.1.3.c. Sol-jel yöntemi**

Sol-jel yöntemi solüsyon içeren bir malzemenin jel yapısına dönüştürülmesi esasına dayandığı için sol-jel adını alır. Çeşitli oksit maddelerinin ve seramik malzemelerin çok

yönlü sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel işlemleri sırasında bir kolloid süspansiyon ya da solüsyon genellikle inorganik metal tuzları veya metal alkoksitler gibi metal organik bileşikler öncülüğünde polimerizasyon reaksiyonları ve hidrolizden oluşur (Fernandez *et al.* 2004). Alkoksitler sol-jel sentezinde en yaygın kullanılan kimyasallardır çünkü zehirli değildirler. Sol, sıvıdaki kolloidal ve katı parçacıkların veya polimerlerin dengeli bir süspansiyonudur. Parçacıklar amorf ve kristal olabilir. Jel ise sıvı fazı çevreleyen ve destekleyen gözenekli 3 boyutlu sürekli bir katı örgü yapısına sahiptir. Sol-jel işlemleri kristallenme ile çökmeden ziyade jelleştirme ile katı ürünlerin elde edilmesini sağlar. Sol-jel yöntemi katının yapısal, kimyasal ve morfolojik özelliklerin kontrol edilmesine izin verir.  $TiO_2$  ince filmi oluşturmada en çok kullanılan yöntemdir ve çeşitli sentez teknikleri sunmaktadır (Şekil 1.3).  $TiO_2$ 'in sol-jel ile sentezi için  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$  ve  $Ti(SO_4)_2$  inorganik bileşikleri kullanılmıştır.  $TiO_2$ 'in farklı kristal yapıları sol-jel yönteminde farklı sıcaklık uygulamaları gerektirir. Anataz fazı yaklaşık  $400^\circ C$  sıcaklıkta elde edilirken, rutile fazının sentezinin  $400-1200^\circ C$  sıcaklıkta olduğu bildirilmiştir (Hanaor and Sorrell 2011).

Hidrotermal ve solvotermal yöntemlere göre bu tekniğin avantajları; büyük ölçekli sentez, homojen yüzey elde edilebilmesi, nanokristal malzeme sentezine imkan vermesi, parametrelerinin ayarlanabilir olması (sıcaklık, basınç), çevre dostu, istenilen kalınlıkta film oluşturulması olarak sıralanabilir. Çözücü proseslerine bağlı ürün oluşumu ve çözücü giderme zorluğu bu yöntemin dezavantajıdır (Kolen'ko *et al.* 2005).

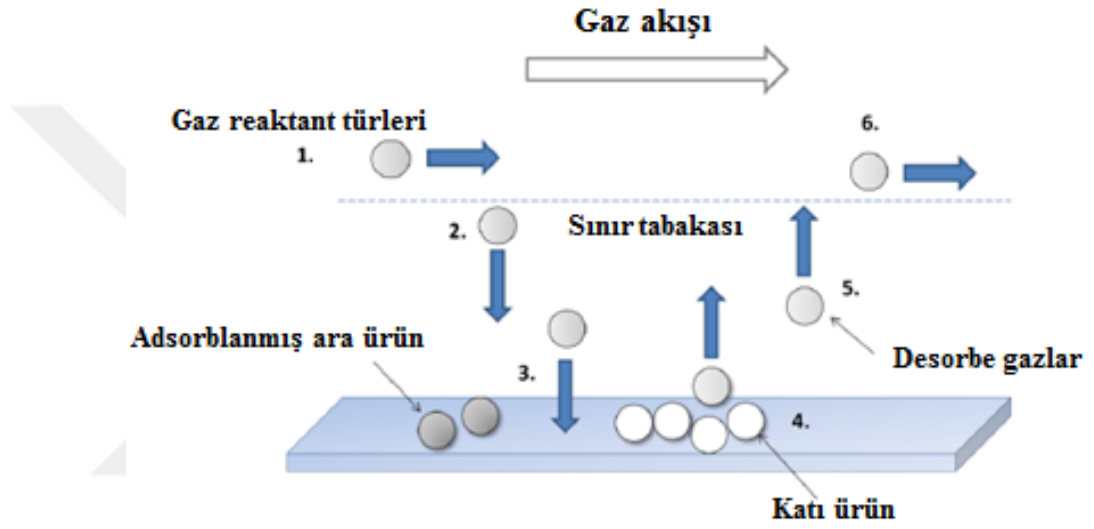


Şekil 1.3. Sol-Jel Sentez yöntemleri (Brinker and Scherer 1990)

#### 1.1.3.d. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)

Kimyasal buhar depozisyonu (CVD), en basit haliyle bir substrat üzerinde ince bir tabaka oluşturma yöntemidir. Silindir şeklinde bir kapalı alan içerisinde gazların salınmasıyla ortamda meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu sıcak substrat üzerinde ince film oluşturma metodudur. Reaktif gaz karışımları ve inert gazlar sabit bir akış hızıyla reaksiyon ortamına verilir. Reaktifler bir sınır tabaka yoluyla ortama girer substrat üzerine yayılır ve yüzeyde bir gaz bulutu oluşur, bu gaz bulutu içinde kimyasal reaksiyonlar sonucu yüzey üzerinde kümeleşmeler meydana gelir ve bunlar birleşerek sürekli oluşan bir ince film haline gelir. Oluşan yan ürün gazları ise geri bırakılır ve vakum ile ortamdan uzaklaştırılır (Sayılkan 2007). Yüksek saflıkta ve performansta katı maddeleri üretmek için yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1000°C) gerçekleştirilir. Depozit malzemenin kalitesi reaksiyon sıcaklığına, reaksiyon hızına ve reaktantların konsantrasyonuna bağlıdır. Bu tekniğin avantajı nanoparçacıkların ve nanofilmlerin homojen bir şekilde kaplanmasıdır. Bununla beraber bu işlemde gerekli olan yüksek sıcaklıkların sınırlamaları vardır ve ölçeklendirmek zordur (Kim *et al.* 2004). Vakumda

buharlaştırma yönteminden farklı olarak buhar oluşturmak için dışarıdan ısı verilmez. CVD çeşitli metaller ve metal oksitler olmak üzere geniş bir yelpazede malzeme biriktirmek için kullanılan yöntemdir. Mikroelektronik ve cam endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu işlem normalde çeşitli yüzeylerin mekanik, elektriksel, termal, optik, korozyon direnci ve aşınma direnci özelliklerini değiştirmek için kaplamalarda kullanılan tekniktir. CVD işlem basamakları Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. CVD işlem basamakları

CVD tekniğinin kullanılan araçlara göre farklı çeşitleri vardır. Sıcaklıkla uygulanan iki CVD tekniği buharın fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılan çalışma basıncına bağlı aerosol yardımcı CVD (AACVD) ve atmosferik basınçlı CVD (APCVD) yöntemleridir. APCVD işlemi 1 dakika süre içerisinde 200nm-4µm aralığı oranında çok hızlı ve kontrolsüz film büyümesi sağlar. AACVD, APCVD tekniğine benzerdir, fakat vektörel bir hareket için ultrasonik oluşturulan aerosol kullanılır. Büyüme oranları genellikle APCVD'ye göre daha düşüktür. Gaz fazında çeşitli çözücülerle farklı tepki verebileceğinden reaktant sıklıkla üretilecek malzemeye karışır. Bu farklı ara ürünlerin oluşumuna ve dolayısıyla  $TiO_2$ 'in farklı kristalografik fazına yol açabilir (Edusi *et al.* 2012).



### 1.1.3.e. Sonokimyasal ve mikrodalga sentez

Ultrason yüksek yüzey alanlı geçiş metalleri, alaşımlar, karbürler, oksitler ve kolloidler içeren nanoyapılı materyallerin sentezinde oldukça yaygın kullanılır. Sentezlenmek istenen malzemenin çözelti ortamında kuvvetlice karıştırılması, maddenin çözünmesi, radyasyona tabi tutulması, santrifüjlenmesi ve yıkanıp kurulması esaslarına dayanır (Arami *et al.* 2007). Ultrasonun kimyasal etkileri sadece molekül türlerinin etkileşiminden gelmez. Bir sıvıda kabarcıkların oluşması, büyümesi, patlaması ve çökmesi anlamına gelen sonokimyasal akustik kavitasyondan kaynaklanır. Zhu ve arkadaşları sonikasyon tekniği ile titanya nanotüplerini geliştirmişlerdir (Zhu *et al.* 2001).

Mikrodalga ile desteklenen sentezlerde bir mikrodalga sistemi kullanılır. Bu sistemlerde kullanılan mikrodalgaların frekansı 900-2450 MHz'dir. Hem sıcaklık hem basınç tarafından kontrol edilir. Literatürdeki verilere göre mikrodalga sentezler 194°C'de 5 dk<sup>-1</sup> ile saat içeren değişik zamanlarda yapılmıştır (Komarneni *et al.* 1999). Zaman, basınç, sıcaklık ve güç bilgisayar sistemiyle kontrol edilir. Wu ve arkadaşları rutile, anataz ya da karışık fazda TiO<sub>2</sub> kristallerini NaOH sulu çözeltisinde belirli bir mikrodalga gücü altında reaksiyona sokarak TiO<sub>2</sub> nanotüplerini sentezlemişlerdir (Wu *et al.* 2005).

### 1.1.3.f. Elektrokimyasal sentez

İnorganik katıların sentezinde difüzyon engeli problemi yaşanmakta ve bu engeli aşmak için partikül boyutlarının küçültülmesi veya düşük sıcaklık uygulaması avantaj sağlamaktadır. Çözelti içerisinde dağılmış türlerin elektrostatik yüklenmesi ve difüzyon ortamının gözenekli, katmanlı veya kusurlu olması durumunda uygulanabilecek alternatif strateji, bir elektrik potansiyeli uygulamaktır. Mevcut sentez teknikleri arasında olan elektrosentez yöntemi; oksit bazlı elektroniklerin geliştirilmesi ve nanometreden mikrometreye kadar değişen kalınlıkta filmlerin imalatı için çok iyi sonuçlar göstermektedir. Ayrıca oda sıcaklığında istenilen ürünün sentezi mümkündür.

Bu yüzden elektrokimyasal depozisyon yöntemi ince film oluşturma teknikleri arasında en çok tercih edilen tekniktir.

Elektrokimyasal sentez, bir elektrolit içerisinde iki veya daha fazla elektrot arasından elektrik akımı geçişine dayanır. Elektrokimyasal tepkime elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşir. Elektrosentezi diğer sentez metodlarından ayıran birkaç özellik aşağıda listelenmiştir:

- 1) Elektrokimyasal sentez, elektrodun yakınında  $10^5$  V/cm'lik çok yüksek bir potansiyel gradiyentine sahip olan elektriksel çift tabakada gerçekleşir. Bu koşullar altında meydana gelen reaksiyonlar sonucu çoğu zaman bir kimyasal sentezde elde edilemeyen ürünler elde edilebilir.
- 2) Ürün, elektrot üzerine ince bir film veya tabaka formunda depozit edilir.
- 3) Elektrokimyasal sentezde kullanılan elektrolitin kaynama noktası sıcaklığına kadar çalışma imkanı vardır ve hem çalışma sıcaklığını yükseltmek hem de iletkenliği arttırmak için elektrolitlerin içerisine tuz ilave edilebilir.
- 4) Hücreden geçen akım kontrol edilerek kinetik kontrol sağlanırken; uygulanan hücre potansiyelini değiştirilerek termodinamik kontrol gerçekleştirilebilir.
- 5) Elektrokimyasal sentez indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonu sonucunda gerçekleşir. Uygulanan hücre potansiyeli ayarlanarak, oksitleyici veya indirgeyici reaksiyonlar değiştirilebilir. Bu özellik elektrokimyasal sentezi kimyasal sentezden daha avantajlı kılar.
- 6) Depozit edilen malzeme kompozisyonu çözeltinin bileşimi çeşitlendirilerek kontrol edilebilir.
- 7) Deneylemlerin uygulanması basittir, aletler ekonomiktir ve kolaylıkla kullanılabilir.

Fakat elektrosentez yönteminde ortam sıcaklığına bağlılıktan kaynaklı amorf film eldesi ve yapısal karakterizasyonu zor düzgün olmayan ürün oluşumu gibi bazı dezavantajlar vardır.

Elektrokimyasal sentez başarısı birçok reaksiyon parametresinin doğru seçilmesine bağlıdır. Bu parametreler:

- Elektrodun inert ya da reaktif olması.
- Elektrolit seçimi.
- Sıcaklık, pH ve konsantrasyon seçimi.
- Bölünmüş veya bölünmemiş hücre sistemi
- Potansiyostatik veya galvanostatik elektroliz tekniğidir (Therese and Kamath 2000).

Elektrokimyasal depozisyon anodik ve katodik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilir. Katodik depozisyon sentezi genelde katotta indirgeme ile yüzeye metalik bir kaplama oluşturmak için kullanılır. Kaplanacak malzeme katot görevi yapar ve kaplanması istenen malzemenin tuzunu içeren bir çözeltiliye daldırılır. Metalik iyonlar katotta metalik forma indirgenir. Katodik depozisyon yönteminde TiO<sub>2</sub> oluşumu titanyum oksihidroksit (TiO(OH)<sub>2</sub>) üzerinden gerçekleşir. TiO(OH)<sub>2</sub> ısıtılınca tabii olarak kolaylıkla TiO<sub>2</sub> yapısına dönüşür.



Katodik depozisyonun avantajı doğrudan elektrot yüzeyinde, yapı kusurları daha az ve pürüzsüz nano yapıların oluşmasına imkân verir (Maijenburg *et al.* 2014).

Anodizasyon metal yüzeyinde koruyucu oksit oluşturulan elektrolitik işlemdir. HF temelli sulu çözeltilerde TiO<sub>2</sub>'in anodik sentezi oldukça yaygındır. 1984 yılında ilk Ti oksidasyonu raporları vardır. TiO<sub>2</sub> nano yapıları (nanotel ve nanotüp) anodizasyon altında oksidant kullanarak Ti metalinin oksidasyonu ile elde edilebilir (Ryu *et al.* 2008). Kristal TiO<sub>2</sub> nanotelleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Ti metalinin doğrudan oksidasyonu ile elde edilmiştir. TiO<sub>2</sub> kristal formunda bozulma olabilir. İnorganik tuzların eklenmesi ile TiO<sub>2</sub> kristal fazı kontrol edilebilir. Anodik oksidasyon yönteminde Ti levha elektrota

15-20 V arası potansiyel uygulandığında Ti elektrot yüzeyinde büyük ölçekli tek kristal yapıda Ti nanotüpler oluşur. Ancak bu yöntemin dezavantajı oluşan nanotüpler iletken bir geri elektrot malzemesi içermez ve uygulamalarda kullanılmadan önce ekstra basamaklara gereksinim duyar (Hayakawa *et al.* 2002).

Proses parametrelerine bağlı olarak Ti yüzeyinin anotlanması kompakt, rastgele veya düzenlenmiş gözenekli ve boru şeklinde TiO<sub>2</sub> üretmeye neden olabilir. Ti metalinden anodizasyon yöntemi ile TiO<sub>2</sub> sentezi için genel reaksiyon aşağıdaki gibidir:



TiO<sub>2</sub> nanomalzemesinin büyümesini etkileyen faktörler; elektrolitin pH'sı, sıcaklık, konsantrasyon, anodizasyon potansiyeli, akım yoğunluğu ve anodizasyon zamanı olarak sıralanabilir. Sonrasında oluşan malzemenin ısı ile muamelesi yapının özelliklerini ve kristallerini kontrol etmek için gerçekleştirilir (Robin *et al.* 2014). TiO<sub>2</sub> nanoyapılarının uygulama etkinliği tabakaların geometrisine ve yüzey alanına bağlı olduğu için TiO<sub>2</sub> nanoyapılarının anodik büyümesi önemli ilgi görmüştür. Bu bağlamda nanoyapıların çapı, uzunluğu, en/boy oranı nanoölçekli cihazların hassasiyetini ve seçiciliğini etkilemektedir (Kulkarni *et al.* 2016).

#### 1.4. TiO<sub>2</sub>-Grafen nanokompozitler

Gelişen teknoloji daha iyi yüzey özelliklerine sahip malzeme gereksinimini arttırmıştır. Metaller en iyi iletken malzemelerdir ancak yüksek ağırlık ve şekil verememe gibi dezavantajları vardır. Bu problemi çözebilmek için iletkenliği yüksek malzemeli kompozitlerin üretilmesi düşünülmüştür. Metal alaşımların aksine kompozit malzemede her bileşen kendi kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini muhafaza eder.

En az iki farklı makro seviyede ve birbiri içinde çözünmeyecek şekilde bir araya gelen malzemelere kompozit malzeme denir. Malzemelere kazandırdığı iyi ve yeni özelliklerden dolayı nanoteknoloji kompozit uygulamalarını yaygın olarak kullanmaya

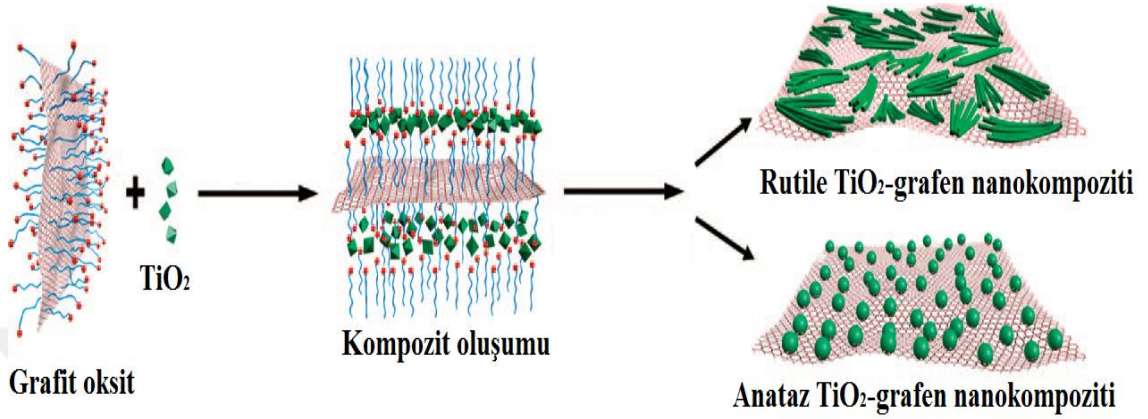
başlamıştır. Parçacık boyutunun küçülmesi ile erime ve kaynama noktası gibi temel fiziksel özellikler değişime uğramakta ve oluşan nanoparçacıkların özgün (ısı, elektromanyetik, optik ve mekanik) özellikleri boyut etkisine bağlı olarak oluşmaktadır. Nanoparçacık kullanarak malzemenin özelliklerini geliştirmenin en iyi yolu, özellikleri kontrol edilebilen çeşitli bileşimlere sahip kompozit yapılar oluşturmaktır (Maeda 1992).

Nanokompozitler en az iki farklı fazdan meydana gelen ve bu fazlardan en az birinin 100 nm'nin altında olduğu malzemelerdir. Nanokompozitler küçük boyutlarından dolayı yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler ve kompozit malzemelerden daha iyi özellikler gösterirler ve tanecik, tabaka veya lif takviyeli olarak üretilmektedirler. Nanokompozitler dolgu ve matris olarak bilinen iki temel bileşenden oluşur. Genelde dolgu maddeleri nanoboyuttadır. Matrisler ise nanodolgunun yerleşik olarak tutulduğu yapılardır (Ajayan *et al.* 2003).

TiO<sub>2</sub>, yüksek kararlılık, düşük maliyet, nispeten düşük toksik özellik ve diğer yarıiletken malzemelerle karşılaştırıldığında mükemmel fotokatalitik performans nedeniyle standart bir fotokataliz olarak geniş ölçüde kullanılmıştır. Bununla birlikte, TiO<sub>2</sub> kullanımının dezavantajı dünya güneş spektrumunun görünür aralığında sınırlı bir fotoaktivite sunmasıdır. Bu bağlamda, tipik fotokatalizlerden yüksek fotoaktivite üretmek için diğer materyaller ile kompozit oluşturulmuş veya metal partiküllerinin depozisyonu ile modifiye edilmiştir.

TiO<sub>2</sub> ile kompozitler hazırlamak için seçilebilen farklı malzemeler arasında, karbon materyalleri hem asit hem de bazik ortamda kimyasal inertlik ve stabilite, ayarlanabilir yapısal ve kimyasal özellikler gibi benzersiz avantajlar sunar (Morales *et al.* 2012). Özellikle, bal peteği yapısına benzer, sp<sup>2</sup> karbon bağlarına sahip 2 boyutlu tek tabaka olan grafen, yük taşıyıcılarının mükemmel hareket kabiliyetine, geniş spesifik yüzey alanına, esnek yapıya, yüksek şeffaflığa ve iyi elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olması nedeniyle, yeni nesil fotokatalizörlerde en umut verici malzemelerden biri olarak ortaya çıkmıştır. Grafeni sentezlemek için birçok yöntem kullanılmıştır ve grafitin

oksidasyonu ile grafit oksidin (GO) indirgenmesinden oluşan yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır (Lambert *et al.* 2009).



**Şekil 1.5.** Grafen-TiO<sub>2</sub> nanokompozit oluşumu (Wang *et al.* 2009)

Grafitin kuvvetli kimyasal oksidasyonu ile Hummers ve Offeman (1958) tarafından geliştirilen metod kullanılarak GO hazırlanabilir ve ardından elde edilen GO'nin sonikasyon yardımıyla eksfoliyasyonu ile GO tabakaları birbirinden uzaklaştırılabilir. Bu nedenle büyük ölçekli GO'nin indirgenmesi ile grafen sentezinde bu yöntem güvenilirdir ve literatürde de oldukça sık kullanılmaktadır (Morales *et al.* 2012).

### 1.5. TiO<sub>2</sub>-Grafen nanokompozitlerinin uygulama alanları

Son zamanlarda suyun parçalanması ile hidrojen üretimi, hava ve suyun dezenfeksiyonu, solar uygulamalar için fotokatalitik reaktör tasarımı ve etkili fotokataliz üretimi gibi uygulamalara ilgi bilimsel anlamda artmaktadır. TiO<sub>2</sub>-grafen nanokompozitleri güneş pilleri, lityum iyon pilleri, sensörler, CO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik indirgenmesi, kendi kendini temizleme özelliğine sahip yüzeylerin geliştirilmesi ve antibakteriyel/anti-kanser aktiviteleri gibi uygulamaları da artmaktadır.

TiO<sub>2</sub>-grafen nanokompozitlerin oldukça iletken, şeffaf ve fotokatalitik aktiviteleri oldukça yüksek olduğu ve kompozitlerin saf bir TiO<sub>2</sub> filmi ile karşılaştırıldığında ışık

altında kısa sürede süper hidrofilitiklik gösterdiği literatürde belirtilmiştir. TiO<sub>2</sub>-grafen nanokompozit ince filminin elektriksel iletkenliği, kirletici partiküllere karşı çürümeyi önleyerek kendi kendini temizleme işlemine katkıda bulunduğu rapor edilmiş ve pahalı metaller yerine (Pt, Pd) düşük maliyetli bir ortak katalizör olarak grafenin yeteneğini ortaya koymuştur. Bu çalışma TiO<sub>2</sub>-grafen nanokompozitlerin şeffaf, kendi kendini temizleyen kaplamaların uygulanmasına yönelik kapasitesini göstermekte ve özellikle çeşitli iç mekân uygulamalarında kullanılabilirliğini sunmaktadır (Anandan *et al.* 2012).

Güneş enerjisini kullanarak sera gazlarını yararlı kimyasal yakıtlara dönüştürmek için CO<sub>2</sub>'in fotokatalitik indirgenmesi oldukça önemlidir. TiO<sub>2</sub>-grafen nanokompozitleri fotokatalizasyon uygulamalarında görünür ışık altında tek başına TiO<sub>2</sub>'e kıyasla yaklaşık yedi kat daha iyi fotoaktivite sergilediği bildirilmiştir (Liang *et al.* 2011).

Elektrokimyasal enerji depolama, rüzgâr ve güneş kaynaklı enerji sistemlerinde, elektrikli araçlarda, yenilenebilir enerji sistemlerinde ve potansiyel uygulamalar da büyük ilgi görmektedir. Grafen iyi bir elektrik depolayıcı olduğu için şarj ömrünü yüksek derecede uzatabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda TiO<sub>2</sub> Li iyon pillerindeki uygulamasında Li'un elektrokimyasal depozisyonunda yapısal olarak kararlıdır. Grafenin ve TiO<sub>2</sub>'nin sahip oldukları özellikleri kompozit içerisinde de koruması ile grafen-TiO<sub>2</sub> nanokompozitler Li-iyon pillerinde yüksek tersinirlik ve öz kapasitesi sergilemektedirler. TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri Li<sub>2</sub>O üzerine homojen bir şekilde dağılmış haldedir. Nanokompozit Li iyonlarının redoks reaksiyonu esnasında metalin hem iyonik hem de metalik durumlarında giriş/çıkış yapmasını kolaylaştırarak daha yüksek kapasite sergilemesini sağlar. Nanokompozit malzemenin şarj kapasitesi, saf TiO<sub>2</sub> fazına kıyasla, iki katından fazla artmıştır (Wang *et al.* 2009).

Boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri (DSSC'ler) foto-anotları düşük maliyetli, basit proses ve büyük ölçekli üretim gibi avantajlara sahip oldukları için, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmede umut verici bir teknolojidir. DSSC'lerin foto-anotları tipik bir mezo-gözenekli ağa sinterlenmiş ince TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin kalın filmleri kullanılarak oluşturulmaktadır. Kalın nanopartikül film yeterli boya moleküllerini

tutmak için geniş bir yüzey alanı sağlar. Bununla birlikte, düzensiz  $TiO_2$  nanopartiküllerindeki elektron taşınımı olayı, elektronların elektrot yüzeyine ulaşmadan önce çok sayıda koloidal parçacıklar içerisine sınırlı difüzyon işlemi sayesinde ilerlemektedir. Fotojenleştirilmiş elektronlar için böyle rasgele bir geçiş yolu, taşıyıcı rekombinasyon şansını artırır ve böylece DSSC'lerin etkinliğini azaltır. Fotojenerasyonlu taşıyıcılarda oluşturulan elektronların, elektroda iletilme yollarının geliştirilmesi, güç dönüştürme verimliliğini önemli ölçüde artıracak düşünülmemektedir. Güneş pillerindeki bu elektron taşınmasını hızlandırmak için bazı araştırma grupları  $TiO_2$  grafen kompozitlerini üretmişler ve DSSC uygulamalarındaki verimini araştırmışlardır (Tang *et al.* 2010).

Literatürde  $TiO_2$ -grafen nanokompozitlerinin bir uygulaması olarak fotokatalitik bakteri dezenfeksiyonu incelenmiştir. Güneş ışığı altında sulu bir solüsyonda *E. coli* bakterilerinin parçalanması için yapılan bir çalışmada; farklı ışınlama sürelerinde, 4 saat boyunca fotokatalitik olarak bakteriler indirgenmiştir. İndirgenme esnasında  $TiO_2$  üzerine biriktirilen grafen tabakası,  $TiO_2$  ince filminin antibakteriyel aktivitesinin yaklaşık 7,5 kat yükselmesine neden olmuştur. Ayrıca grafen tabakaları bakterilerin foto-aktifleştirilmesinden sonra kimyasal olarak da oldukça kararlıdır (Akhavan and Ghaderi 2009).

$TiO_2$ -grafen kompozitleri literatürde çoğunlukla fotokatalitik özellik incelemelerinde kullanılmışlardır. Bu tez kapsamında  $TiO_2$  ince filmlerinin elektrokimyasal olarak sentezi ve karakterizasyonu yapılacaktır. Sonrasında  $TiO_2$ -elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) kompozitleri tek aşamalı elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenecektir.

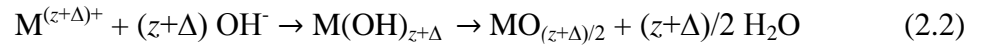


## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. TiO<sub>2</sub>'in Elektrokimyasal Sentezi

Tipik bir elektrosentezde, elektrolit içerisinde çözünen reaktif, katı bir ürün olarak depozit edilir. Depozisyon akımı ve hücre potansiyeli reaksiyonun gidişatını belirleyen iki önemli parametredir. Bu parametrelerden herhangi biri, reaksiyon sırasında zamanın bir fonksiyonu olarak kontrol edilebilir. Depozisyon potansiyelinin indirgenme veya yükseltgenme oluşturacak şekilde uygulanmasına bağlı olarak elektrodepozisyon anodik ve katodik olmak üzere ikiye ayrılır.

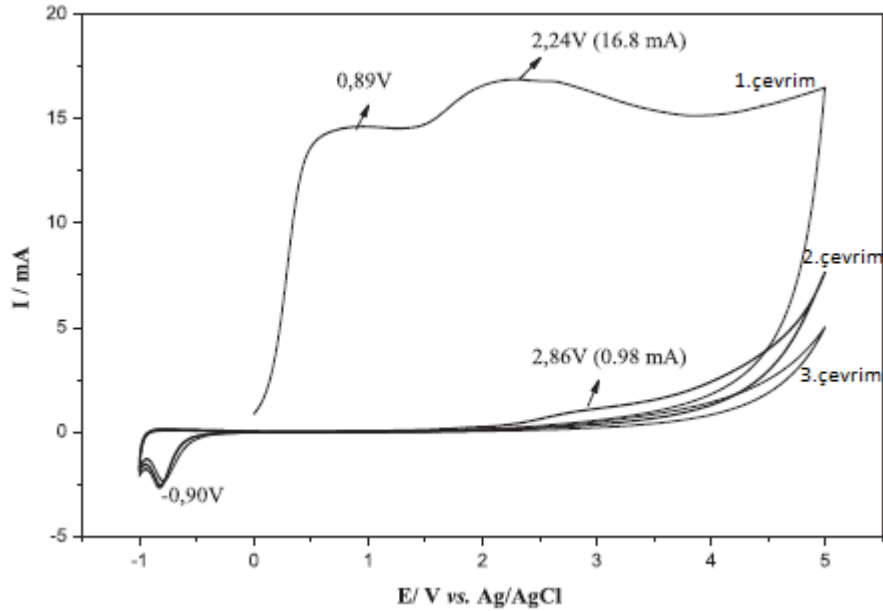
Anodik depozisyon tekniğinde, daha düşük bir oksidasyon derecesinde olan bir metal iyonu, anodik olarak daha yüksek bir oksidasyon derecesine yükseltilmektedir. Elektrolitin pH değeri metal iyonunun oksidasyon derecesine bağlı olarak kararlı yapıda olmasına ve yüksek oksidasyon derecelerinde metal oksit/hidroksit verecek şekilde hidrolize uğramasına sebep olur.



Ayrıca bu teknik kullanılarak Pb<sup>2+</sup> ve Mn<sup>2+</sup> iyonlarını içeren çözeltilerin anodik oksidasyonu ile PbO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub> elektrotlarının fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrosentez ile sentezlenen yarı-kararlı PbO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub> oksitleri kimyasal sentezle elde edilen diğer polimorfik modifikasyonlara kıyasla daha yüksek bir elektrokimyasal aktivite sergilemiştir (Therese and Kamath 2000).

Oliveira vd (2016) yaptıkları çalışmada TiO<sub>2</sub> filmlerini anodik depozisyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. TiO<sub>2</sub> filminin elektrokimyasal depozisyonu için çalışma elektrodu olarak 30 cm<sup>2</sup>'lik geometrik alana sahip 2 mm kalınlığında saf Ti levhası kullanılmıştır.

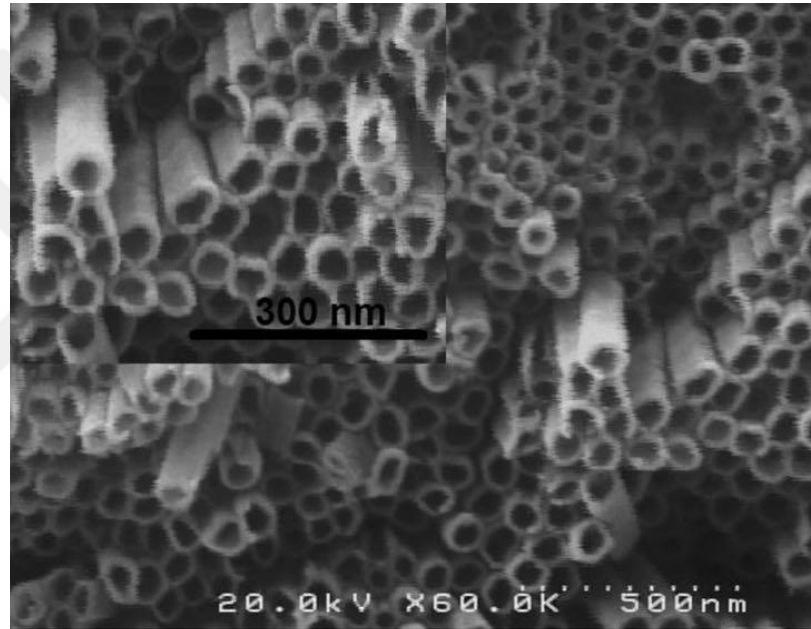
Ti levha yüzeyi, 360-2000 gritli bir SiC kağıdı ile zımparalanmış, asetonla yıkanmış, 20 dakika boyunca izopropil alkol içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiş ve daha sonra kullanılmaya kadar izopropil alkol içerisinde korunmuştur. Ti-levhanın ucuna platin tel bağlanarak elektriksel bağlantı sağlanmıştır. Üç elektrotlu bir hücrede karşıt elektrot olarak platin folyosu ( $30 \text{ cm}^2$ ) ve referans olarak bir Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde destek elektroliti olarak pH 9,0 fosfat tamponu seçilmiştir. Voltametri deneyleri,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ 'lik tarama hızında -1,0 ve +5,0 V potansiyel aralıkta gerçekleştirilmiştir. Bu ortamda Ti levha elektrot ile alınan voltamogram Şekil 2.1'de verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Ti levha elektrotta  $\text{TiO}_2$ 'nin anodik deposiyonuna ait dönüşümlü voltamogramı (Oliveria *et al.* 2016)

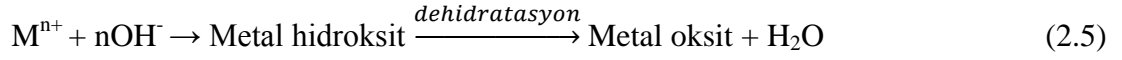
Şekil 2.1'de alınan dönüşümlü voltamogramda -1.0 ile +5.0 V potansiyeller arasında tarama gerçekleştirilmiştir. 0,89 V ve 2,24 V merkezli anodik pikler  $\text{TiO}_2$  oluşumuna aittir. Anodik oksidasyon işlemi sırasında metalik Ti levhasının çözünmesini engellemek amacıyla oksit tabakası oluşturulmuştur. Artan çevrim sayılarında, ilk taramadan sonra Ti yüzeyinin şarj transfer direncini arttıran oksit tabaka tarafından elektrot yüzeyi pasifleşir ve akım önemli ölçüde azalır (Oliveira *et al.* 2016).

Ti metalinin anodik oksidasyonu sonucu  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri elde edilmektedir. Elde edilen  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri yüksek yüzey alanı, termal kararlılık, kontrollü gözenek yapısı ve nispeten düşük sentez maliyetine sahiptir. Ti metali iki elektrotlu hücre sistemi kullanılarak oda sıcaklığında kütlece %2,5'lik su ve %0,5'lik amonyumflorit içeren etilenglikolde 2 saat boyunca 30 V'ta anodize edilmiş ve anodize ürün  $450^\circ\text{C}$ 'de 2 saat tavlansak anataz formundaki  $\text{TiO}_2$  nanotüplerine dönüştürülmüştür (Gobal and Faraji 2015).



**Şekil 2.2.** Ti elektrot yüzeyinde anodik depozit edilmiş  $\text{TiO}_2$  nanotüplerinin SEM görüntüsü (Gobal and Faraji 2015)

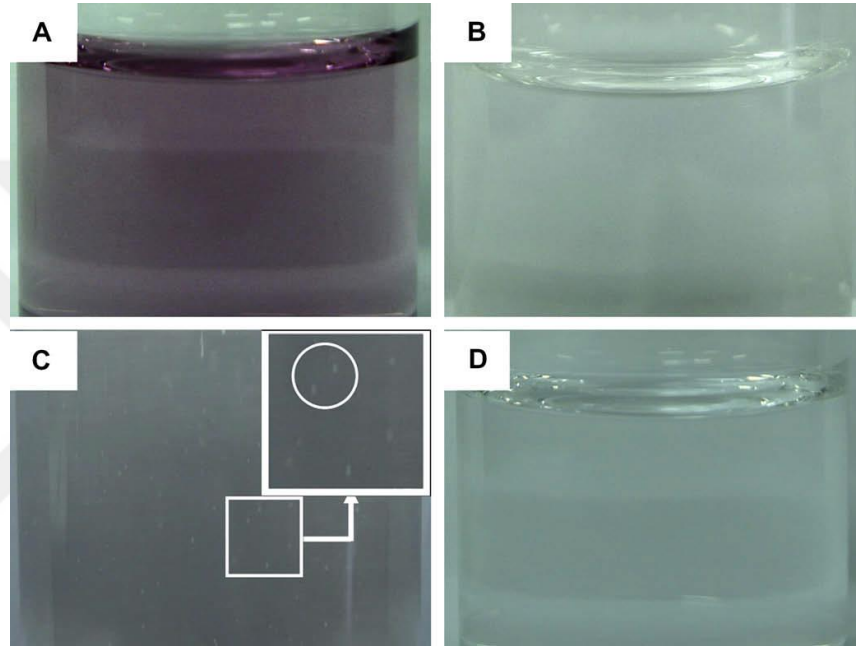
Metal tuzlarını içeren çözeltilerden elektrik akımı geçirildiğinde, metal iyonları katot elektrotta birikir. Katodik depozisyon yöntemi ile güneş pilleri ve fotovoltaik uygulamalar için  $\text{TiO}_2$  yapılarının farklı substrat yüzeylerinde biriktirilmesi sağlanabilir bu amaçla  $\text{TiO}_2$  ve çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) ince filmlerinin katodik elektrodepozisyonu araştırılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda  $\text{ZnO}$  ve  $\text{TiO}_2$ 'in yanı sıra katodik depozisyon  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SnO}_2$  gibi birkaç geçiş metal oksiti hazırlamak için de kullanılmıştır. Genel olarak metal oksit oluşumuna ait reaksiyon basitçe aşağıdaki gibi tanımlanabilir:



Katot elektrodunun yakınındaki  $\text{OH}^-$  oluşumundan dolayı alt tabakaya metal hidroksitler çöker ve bu basamak metal oksit hazırlanmasında anahtar adımdır. Çökeltiden dehidratasyon aracılığıyla okso bağları oluşur, bu bağlar sonrasında oksit formuna dönüşür. Yukarıdaki fikri temel alan birkaç araştırmacı,  $\text{OH}^-$  kaynağı olarak  $\text{NO}_3^-$  ve suyu kullanarak  $\text{TiO}_2$ 'nin katodik biriktirilmesini araştırmışlardır. Fakat depozisyon çözeltisini hazırlamak nispeten komplekstir ve işlemler karmaşık adımlar içerir. Örneğin; Zhitomirsky  $\text{TiO}_2$ 'in katodik sentezini  $\text{TiCl}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  içeren bir solüsyonda gerçekleştirirken, Karuppuchamy ve ark.  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{KNO}_3$  içeren bir depozisyon ortamı kullanmışlardır. Peiro ve ark. amorf Ti(IV)-perokso kompleksinin katodik depozisyonunu ve süspansiyon nanokristalin P25  $\text{TiO}_2$  tozlarının elektroforetik depolanmasını bildirmiştir. Dziejowski ve Grzeszczuk ise dönüşümlü voltametri yöntemiyle seçilen kompleks Ti(IV) ortamından  $\text{TiO}_2$  filmlerini hazırlamışlardır. Ayrıca, bu grup gözenekli anataz- $\text{TiO}_2$  filminin katodik depolanması için yeni ve basit bir çözüm olarak  $\text{TiCl}_3$  ve  $\text{NaNO}_3$  içeren çözelti ortamında depozisyon yapmışlardır. Bu elektrolit ortamından elde edilen  $\text{TiO}_2$  filmi önceki raporlarda önerilenlere kıyasla çok daha hızlı bir depozisyon oranı göstermiştir. Bu durumun sebebi olarak;  $\text{TiO}_2$ 'in elektrokatalitik etkinlik göstermesi ile katot yakınındaki  $\text{NO}_3^-$ 'in  $\text{OH}^-$  üretiminde daha fazla aktivite sergilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Huang *et al.* 2010).

$\text{TiCl}_3$  tuzu kullanılarak literatürde porlu  $\text{TiO}_2$  filmlerinin katodik depozisyonu için yapılan bir çalışmada  $\text{TiCl}_3$  ile  $\text{NO}_3^-$  iyonlarının Ti(IV) ve  $\text{NO}_2^-$ 'i oluşturmak için redoks reaksiyonuna girdikleri tespit edilmiştir (Şekil 2.3). Bu redoks reaksiyonu  $\text{TiO}_2$ 'in katodik depozisyonu için önemli adımı oluşturmaktadır.  $\text{NO}_2^-$ 'nin  $\text{N}_2$ 'ye ve  $\text{NH}_3$ 'e sürekli indirgenmesi,  $\text{TiO}_2$ 'nin depozisyon oranını arttıran  $\text{OH}^-$  iyonlarını üretmektedir. Hu ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada titanya partikülleri grafit substrat üzerine

0.47 M HCl, 25 mM  $TiCl_3$  ve 75 mM  $NaNO_3$  içeren depozisyon çözeltisi içerisinde üç elektrotlu hücre sistemi kullanılarak katodik olarak depozit edilmiştir. Katodik depozisyon 50 mV/s'lik tarama hızında 0,63 V ve -1,2 V potansiyel aralığında 20 çevrim olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrotlar hava ortamında 400°C'de 1 saat süreyle tavlannmıştır.



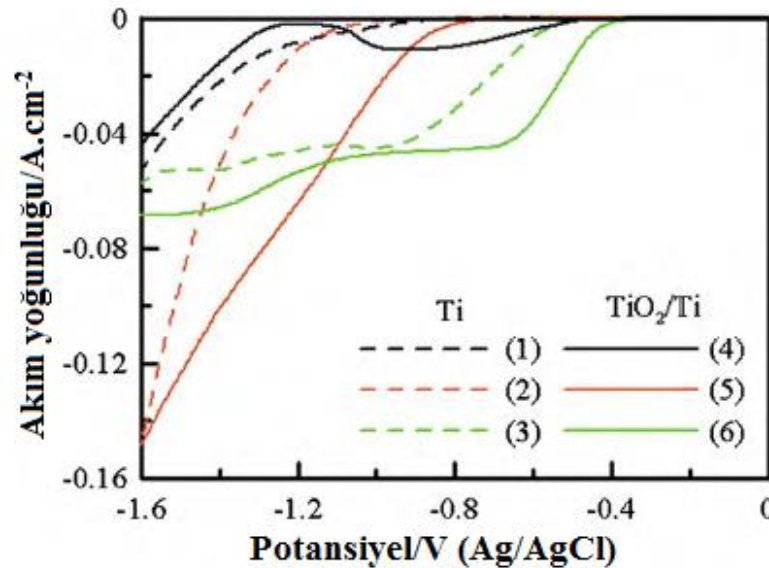
**Şekil 2.3.**  $TiCl_3$  ve  $NaNO_3$  çözelti karışımlarının fotoğrafları

(A)  $TiCl_3$  (B) 25 mM  $TiCl_3$  ve 75 mM  $NaNO_3$  karışım çözelti (C) 10. s'de karışım çözeltisinde meydana gelen değişim (D) Karışım çözeltisinin 40. S (Hu *et al.* 2009).

Şekil 2.3, depozisyon çözeltisinin hazırlanması sırasında  $TiCl_3$  ve  $NO_3$  arasındaki redoks reaksiyonunu göstermektedir. Bir oksitleyici gibi davranan  $NO_3$ , transparan  $NaNO_3$  çözeltisine (Şekil 2.3.B) mor  $TiCl_3$  çözeltisi (Şekil 2.3.A) eklendiğinde  $NO_2$  (baloncuk görünen Şekil 2.3C)'ye indirgenmiştir.  $NO_2$  molekülleri sulu ortamda çözülebilir oldukları için otomatik olarak  $NO_3^-$  ve  $NO_2^-$  iyonlarına dönüşmektedir. Bu dönüşüm sonucunda kabarcıklar 30-40 s içinde kademeli olarak kaybolur. Eş zamanlı olarak  $Ti^{3+}$ 'ün varlığını gösteren mor  $TiCl_3$  çözeltisinin renginin şeffaf hale gelmesi  $TiO^{2+}$  iyonlarının oluştuğu anlamına gelir. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir: (Hu *et al.* 2009).



Huang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada;  $\text{TiCl}_3$  içeren çözelti ortamına eklenen  $\text{NO}_3^-$  iyonlarının etkisi voltametrik olarak doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği ile incelenmiştir (Şekil 2.4). Ti ve  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  elektrotlarda alınan voltamogramlarda sadece HCl ortamında hidrojen çıkış reaksiyonu gözlenmiştir. Güçlü asidik ortamda Ti elektrotta yaklaşık -0,9 V'ta gözlenen  $\text{H}_2$  çıkışı  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  elektrotta -0,7 V'a kadar kaymıştır (1 ve 4 numaralı eğriler). HCl çözeltisine  $\text{TiCl}_3$  ilave edildiğinde katodik akım dikkati çeker bir şekilde negatife kaymış (2 ve 5 numaralı eğriler), aynı ortama  $\text{NO}_3^-$  iyonları ilave edildiğinde  $\text{NO}_3^-$  indirgenme reaksiyonu  $\text{H}_2$  çıkış reaksiyonu ile yarışmıştır (3 ve 6 numaralı eğriler).

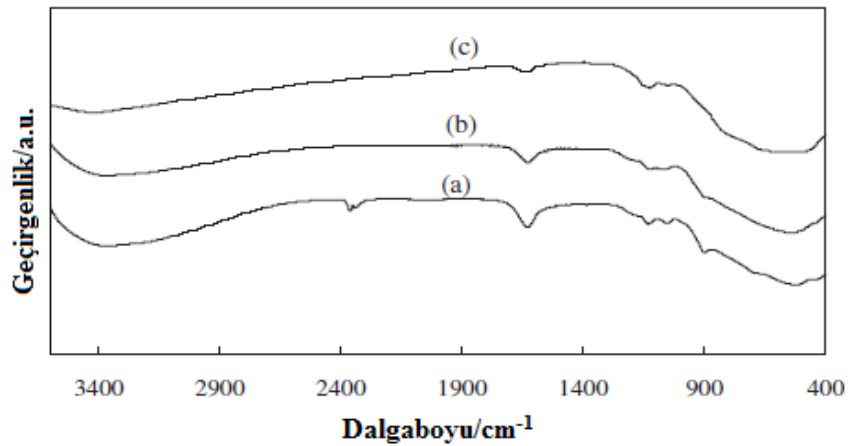


**Şekil 2.4.** 0,47M HCl (1,4), 25mM  $\text{TiCl}_3$  + 0,47M HCl (2,5), ve 25mM  $\text{TiCl}_3$  + 0,47M HCl + 75mM  $\text{NaNO}_3$  (3,6) elektrolitlerinde (1-3) Ti ve (4-6)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  elektrotlara ait  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında ve  $25^\circ\text{C}$ 'de alınan doğrusal tarama voltamogramları (Huhang *et al.* 2010)

Titanyum tuzlarının çözünürlüğünden dolayı depozisyon çözeltisi hazırlanırken asidik pH (1-3) aralığı seçilmelidir. pH ayarlaması ve elektrolit ortamı sağlamak için  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

$\text{KNO}_3$  ve  $\text{HNO}_3$ 'e ihtiyaç vardır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  titanyum tuzunun oksidasyonunu sağlar,  $\text{NO}_3^-$  ise çözeltide hidroksit ( $\text{OH}^-$ ) iyonlarını oluşturacak şekilde indirgenir. Depozisyonda kullanılan Ti çözeltilisini hazırlamak oldukça sıkıcı ve zaman alıcıdır. Literatürde çözelti hazırlanması kolaylaştırılarak porlu anataz  $\text{TiO}_2$  ince film elde edilmiştir, fakat katodik elektroliz yapılırken Ti hidroksit jel filmi oluşumundan dolayı  $\text{TiO}_2$ 'in kristalleştirilmesi için ısı muamelesinin zorunlu olduğu belirtilmiştir.

Titanyum tuzunun depozisyonu sırasında ortamda bulunması gereken  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları ile kuvvetli bir şekilde etkileşime girdiğine ve böylece bir Ti-peroksi bileşiği oluşturduğuna inanılmaktadır.  $\text{TiO}_2$  ince filmleri sulu perokso-titanyum çözeltilisinde hazırlandığında numunede Ti-O bağları, perokso grupları ve OH gruplarının varlığı bu etkileşimi desteklemiştir. Isı uygulandığında perokso gruplarının etkileşiminde meydana gelen değişiklikler FTIR spektrumu ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.5)  $200^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış numune için alınan FTIR spektrumunda perokso gruplarına ait omuzun zayıflamış olması tavlama ile perokso grubunun bozunuma uğradığını ortaya koymaktadır. Numune  $300^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra adsorblanmış suyu ifade eden pikler neredeyse kaybolmuş fakat hidroksil gruplarının piki halen  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.  $300^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda tavllanmış numunelerde perokso grubu ve adsorbe suyu ifade eden pikler görülmemektedir. Bu sonuç tavlama işlemiyle perokso grubunun tamamen ayrıldığını ispatlamaktadır (Karuppuchamy *et al.* 2007).



**Şekil 2.5.** Tavlınmamış (a),  $200^\circ\text{C}$ 'de (b) ve  $500^\circ\text{C}$ 'de (c) 1saat tavlınmış numunelere ait FTIR spektrumları (Karuppuchamy *et al.* 2007)

TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin TiOSO<sub>4</sub> tuzunu içeren elektrolitlerden katodik elektrodepozisyonu ilk olarak Natarajan ve Nogami tarafından ortaya konulmuş, sonrasında Karuppuchamy ve ark. tarafından daha da geliştirilmiştir. Bu yöntem titanyum oksisülfatın (TiOSO<sub>4</sub>) tuzunun hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sulu çözeltisinde çözünmesi ve bunun sonucunda bir peroksotitanat Ti(O<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub> kompleksinin oluşmasına dayanır; (Maijenburg *et al.* 2014).



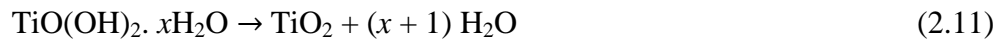
Ag/AgCl referansına karşı -0,9 V potansiyelden daha negatif potansiyelerde nitrat, hidroksil iyonları oluşturmak üzere indirgenir ve sonuç olarak elektrot yüzeyinin yakınında pH artar;



pH'daki bu bölgesel artış, denklem 3'te gösterildiği gibi bir titanyum hidroksit jelinin oluşması için gereklidir:



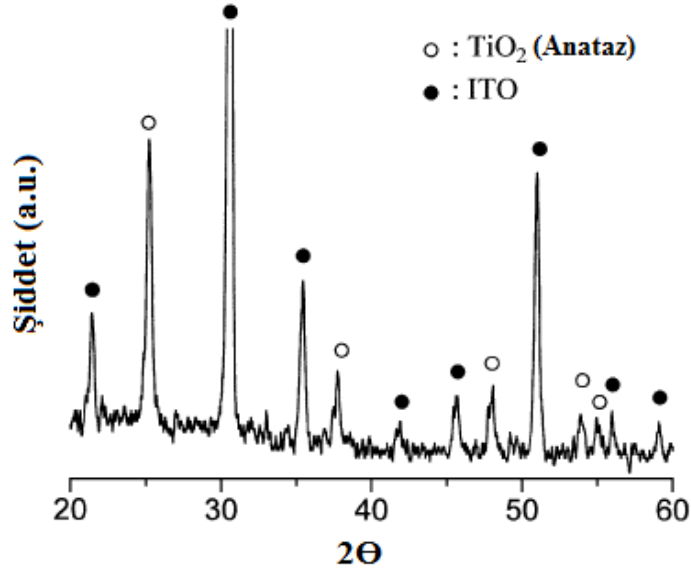
Natarajan ve Nogami'nin diferansiyel termal analiz verilerine göre jel içindeki su 283°C civarında termal tavlama ile uzaklaştırılarak amorf bir TiO<sub>2</sub> fazı elde edilir. Sıcaklık 365°C'nin üzerine artırıldığında, anataz faz kristali oluşur:



Karuppuchamy vd (2002) katodik elektrodepozisyonu 0,02 M TiOSO<sub>4</sub>, 0,03 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,1 M KNO<sub>3</sub> (pH=1,8) içeren sulu çözeltide ITO elektrot yüzeyinde -1,1 V'ta (vs. SCE) gerçekleştirerek elektrot yüzeyinde TiO(OH)<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O jel filmi oluşturmuşlardır. Sonrasında bu jel film, kristal halinde TiO<sub>2</sub> ince filmi elde etmek için 1 saat süreyle



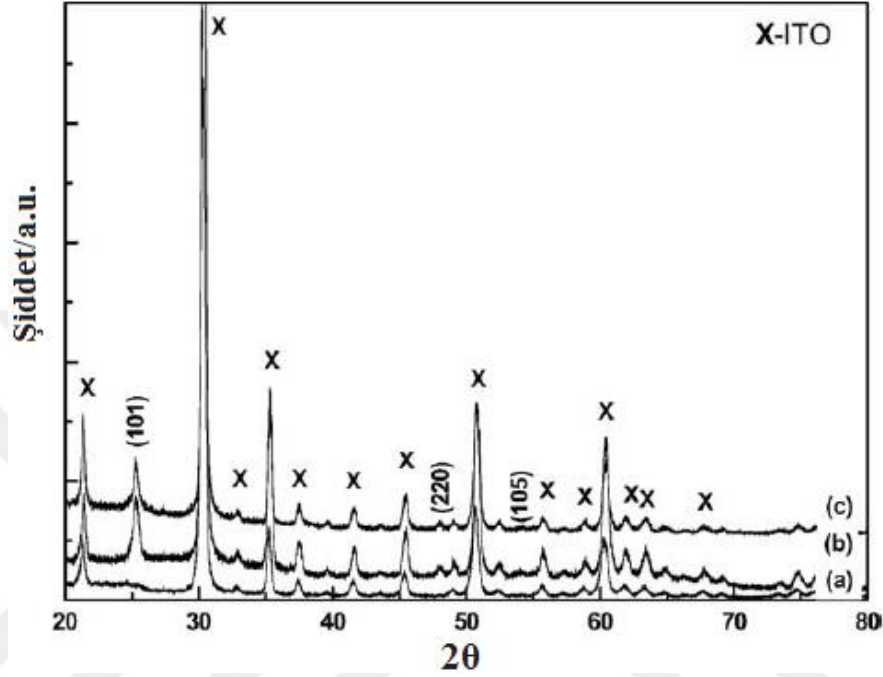
400°C'de ısıtılma tabi tutulmuştur. Elde edilen TiO<sub>2</sub> filmine ait XRD spektrumu Şekil 2.6'da verilmiştir.



**Şekil 2.6.** 0,02 M TiOSO<sub>4</sub>, 0,03 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisinde -1,1 V'ta katodik depozit edilmiş ve 400°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş TiO<sub>2</sub>'in XRD spektrumu (Karuppuchamy *et al.* 2002)

Sankapal vd (2006) kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile sentezlenmiş TiO<sub>2</sub> film yapılarını karşılaştırmışlardır. Her iki yöntem ile elde edilen TiO<sub>2</sub> yapılarının XRD ile karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 2.7). Elektrokimyasal sentez için oda sıcaklığında (25°C) muhafaza edilen 0,04 M TiOSO<sub>4</sub>, 0,2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,1 M KNO<sub>3</sub> (pH~2) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal düzenek çalışma elektrodu ITO kaplı cam elektrot, referans doygun kalomel elektrot ve karşıt Pt elektrottan oluşan üç elektrotlu sistemdir. Depozisyon, 3 saat boyunca -1,2 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Depozisyon sırasında, çözelti sürekli karıştırılmış, 3 saatlik depozisyon sunucunda 50 nm kalınlığa sahip pürüzsüz ve düz bir film elde edilmiştir. 3 saatten sonra çözeltideki hidroliz sonucunda beyaz amorf titanyum oksihidroksit jel partikülleri gözlemlenmiş ve elektrokimyasal hücrede oluşturulan jel tozu solüsyon filtrelenerek toplanmıştır. Filmler ve yan ürünler 400, 450 ve 500°C sıcaklıklarda havada ısıtılma tabi tutulmuştur. 500°C'de 1 saat tavlama işleminin diğer sıcaklıklara

göre daha iyi kristalliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Tavlama işlemi, amorf filmin anataz fazına dönüştürülmesine izin vermiş ve uygun tavlama sıcaklığı 500°C seçilmiştir.

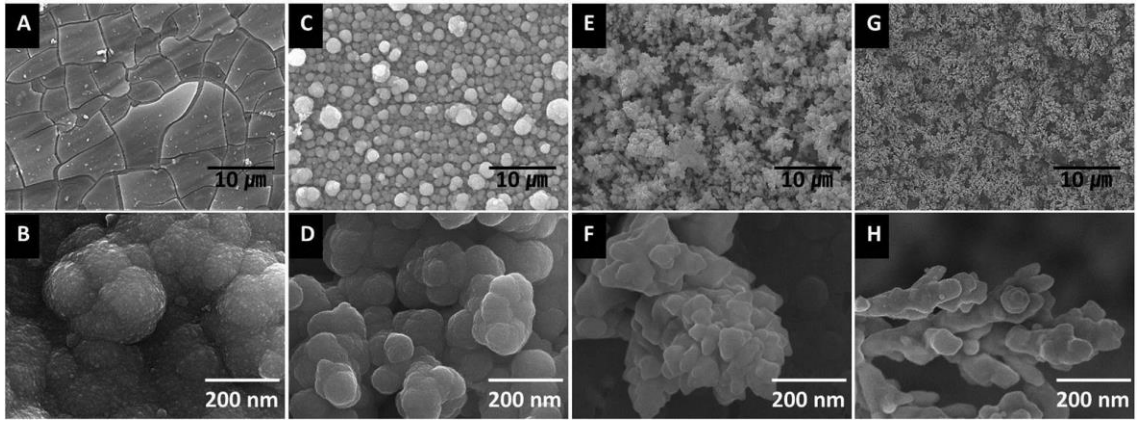


**Şekil 2.7.** X-ışını kırınımı desenleri

a)ITO b)Kimyasal olarak oluşturulmuş TiO<sub>2</sub> c)Elektrokimyasal olarak depozit edilmiş 500°C 1 saat havada tavllanmış TiO<sub>2</sub> (Sankapal *et al.* 2006)

Elektrokimyasal depozisyon tekniğinde üretilen malzemelerin morfolojisinin uygulanan potansiyele büyük ölçüde bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Lee ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, dendritik TiO<sub>2</sub> üretmek için 1,6 V'ta sürekli bir potansiyel (CP) ve -1,6/+1,6 V'da tekrarlanan bir alternatif puls (PRP) uygulanarak iki farklı metod kullanılmıştır. Şekil 2.8'de, gösterildiği gibi CP ve PRP ile sentezlenen TiO<sub>2</sub>'nin morfolojisi bir taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. TiO<sub>2</sub>'nin katodik elektrodepozisyonunun bir yığın film yapısı oluşturduğu iyi bilinmektedir. CP durumunda, büyük çatlaklara sahip tipik bir yığın film gözlenmiştir (Şekil 2.8.a), PRP durumunda ise ortalama dal çapı yaklaşık 50 nm olan bir dendrit yapısı elde edilmiştir (Şekil 2.8.h).

Dendrit yapılarının büyüme mekanizması difüzyon sınırlı agregasyon (DLA) modeli kullanılarak açıklanmıştır. Başlangıçta  $\text{TiO}_2$  öncülleri birbirleri ile bir araya gelir ve katodik (-1.6V) depozisyon sırasında ilk  $\text{TiO}_2$  partikülleri oluşur. Pozitif potansiyel uygulandığında  $\text{Ti(IV)}$  hidroksil türleri pozitif uygulanan elektrik alandan dolayı çalışma elektrodunun yakınından uzaklaşır. Bu fenomen, elektrot yüzeyinde  $\text{Ti(IV)}$  hidroksil türünün düşük konsantrasyonuna sebep olur. Katodik depozisyonun ilerleyen aşamasında  $\text{Ti(IV)}$  hidroksil türleri  $\text{TiO}_2$  yığınlarında adsorblanarak dendrit yapısını oluşturmak için dalların uçlarında ve saplarında büyüme meydana gelir. Ayrıca pozitif potansiyelde,  $\text{NO}_3^-$  iyonları elektrot yüzeyine ulaşabilir ve negatif potansiyel uygulandığında  $\text{Ti}$  iyonu oluşturmak üzere  $\text{Ti(IV)}$  ile reaksiyona giren  $\text{OH}^-$  iyonlarına indirgenebilir. Sonuç olarak, elektrot/elektrolit arayüzünde  $\text{Ti(IV)}$  konsantrasyonu, nitrat iyonlarının katodik indirgenmesiyle azalır.  $\text{Ti(IV)}$ 'ün elektrot yüzeyine yaklaşması için daha önceden ortamda bulunan  $\text{Ti(IV)}$  difüzyonu kolaylaştırır. Elde edilen dendrit yapısını kuvvetle etkileyen elektrot yüzeyindeki  $\text{Ti(IV)}$ 'ün konsantrasyonu pozitif potansiyelin şiddetinden etkilenir (Şekil 2.8. c-h). Daha yüksek bir pozitif potansiyel uygulayarak hazırlanan  $\text{TiO}_2$ 'nin daha sert bir dendrit yapısına sahip olduğu açıkça görülmektedir (Lee *et al.* 2015).



**Şekil 2.8.** CP tekniği (A ve B) ve PRP tekniği (C-H) ile sentezlenen  $\text{TiO}_2$ 'in SEM görüntüleri

C ve D -1,6/0 V; e ve f -1,6/1,0 V; g ve h -1,6/1,6 V puls uygulamalarına aittir. A, C, E, G düşük büyütme ve B, D, F, H yüksek büyütme görüntüsüdür (Lee *et al.* 2015)

## 2.2. GO'in Elektrokimyasal İndirgenmesi

Elektrokimyasal prosedür tek ve iki aşamalı olmak üzere farklı tekniklerle gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ince filmleri üretmek için tek kademeli elektrokimyasal sentez yönteminde, tampon ortamında sulu bir koloidal süspansiyondan GO tabakaları elektrot yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Elektrokimyasal indirgeme işlemi, oda sıcaklığında standart üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemde dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal tarama voltametrisi (LSV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve sabit potansiyel (CP) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir (Çizelge 2.1).

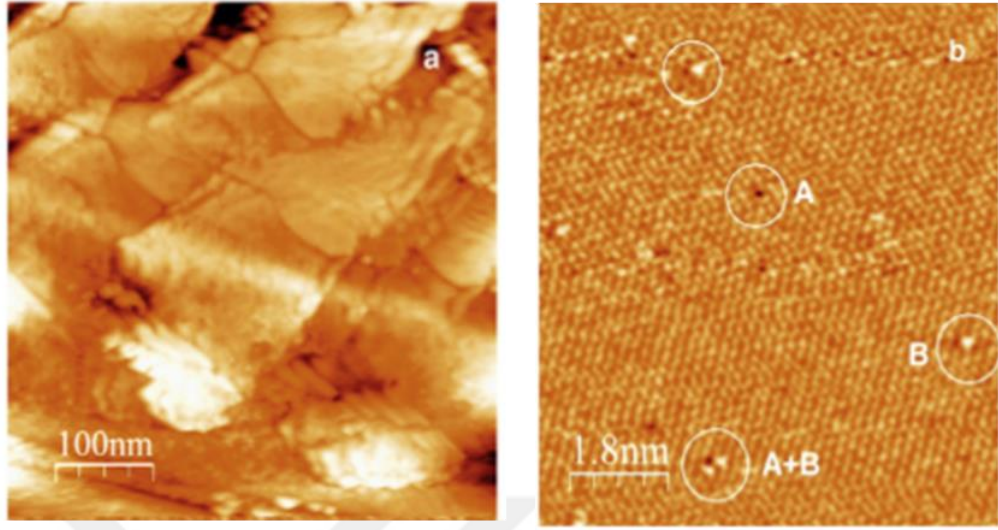
**Çizelge 2.1.** Elektrokimyasal indirgeme işlemleri (Toh *et al.* 2014)

NO	Elektrokimyasal Teknikler	Referans Elektrotlar	Karşıt Elektrotlar	Çalışma Elektrotlar	GO'in birikme metodu	Destek elektrolitler	Elektrolit ortamının pH değeri	Uygulanan potansiyeller	Elektrokimyasal zamanları	C/O Oranları
1	Sabit potansiyel	SCE	Pt tel	GC/GO	Damlatma	PBS (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	5.1-5.5	-0.80V, -0.10V, -0.12V, -0.14V, -0.16V	3 dakika	3.57, 3.85, 4.35, 5.00, 5.56
2	Sabit potansiyel	Ag/AgCl	Pt disk	Au/Pt/GO	Damlatma	0.5 M NaNO <sub>3</sub>	N/A	-1.1V	4.5 saat	N/A
3	Sabit potansiyel	SCE	Pt tel	GC/GO	Damlatma	0.05 M PBS (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	6.5	-1.2V & -1.7V	600 saniye	N/A
4	Sabit potansiyel	Ag/AgCl	Pt folyo	GC/GO	Damlatma	0.1 M KCl	N/A	-1.1V	5 dakika	N/A
5	Sabit potansiyel	Ag/AgCl	Pt tel	GC/GO	Püskürtme	1 M PBS (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	4.12	-0.90V	5000 saniye	24.3
6	Dönüşümlü voltametri	Ag/AgCl	Pt tel	GC/HDA/GO	Daldırma	0.2 M PBS (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	7.0	0V ile -1.4V (50mV s <sup>-1</sup> )	15 çevrim	N/A
7	Dönüşümlü voltametri	SCE	Pt tel	GC/GO	Damlatma	0.05 M PBS (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	5.0	0V ile -1.5V (100 mV s <sup>-1</sup> )	100 çevrim	N/A
8	Dönüşümlü voltametri	SCE	Pt folyo	Au/Cyst/GO	Tabaka-tabaka	0.1 M KNO <sub>3</sub>	N/A	0 V ile -1.0V (10 mV s <sup>-1</sup> )	2 çevrim	N/A
9	Dönüşümlü voltametri	RHE	Pt folyo	GC/GO	Damlatma	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N/A	-1.0V ile 1.0V (50 mV s <sup>-1</sup> )	1500 çevrim	N/A
10	Dönüşümlü voltametri	SCE	Pt	GC/GO	Damlatma	0.01 M PBS (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	5.0	0V ile -1.5V (50 mV s <sup>-1</sup> )	N/A	N/A
11	Dönüşümlü voltametri	Ag/AgCl	Pt tel	Au/GO	Daldırma	0.1 M KNO <sub>3</sub>	2.0	0.1V ile -1.1V	2 çevrim	N/A
12	Dönüşümlü voltametri	Ag/AgCl	Pt	GC/APTES/GO	Daldırma	0.5 M NaCl	N/A	0.7V ile -1.1V (50mV s <sup>-1</sup> )	3 çevrim	N/A

Grafen oksitin (GO) indirgenmesi ile elde edilen grafen malzemeleri düşük maliyetle çok miktarda üretilebilir ve satılabilir. Grafen oksitin indirgenmesi ile C/O oranı artar

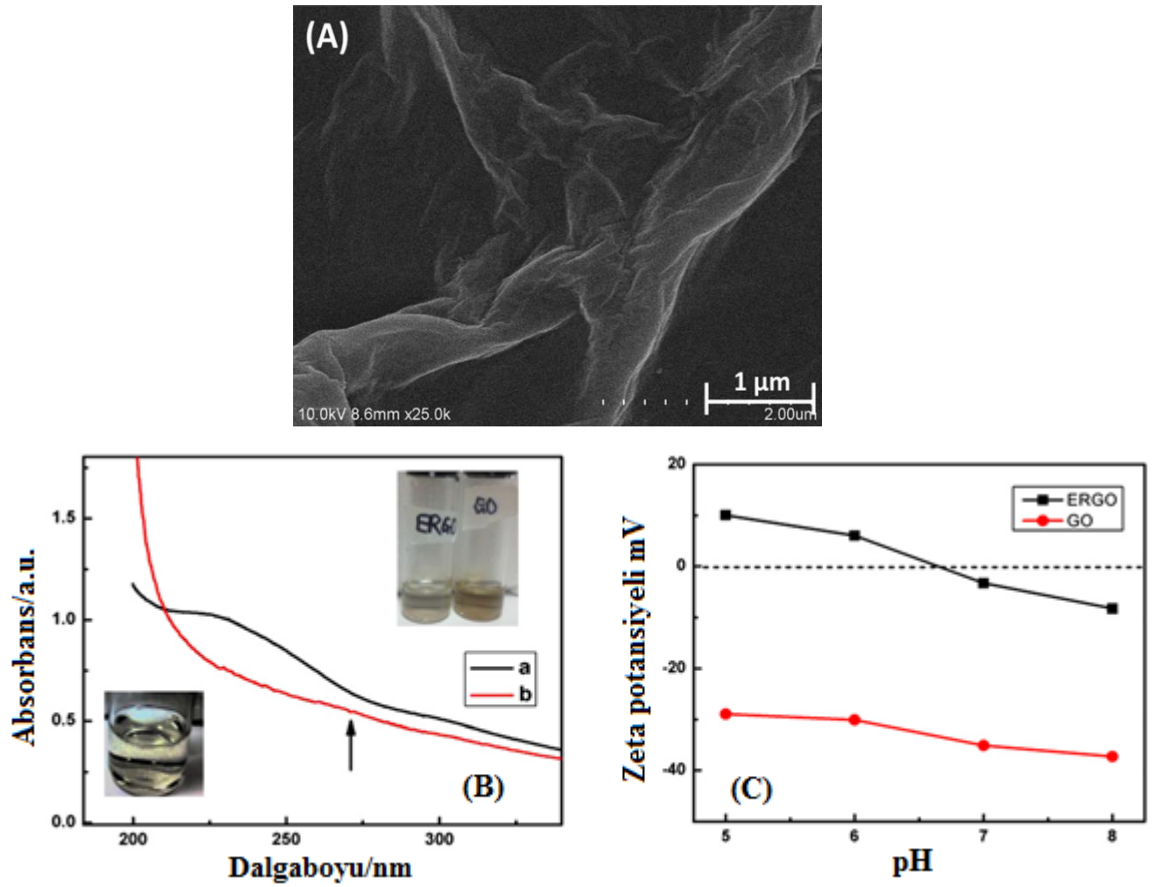
(iki katına çıkar) (Glover *et al.* 2011). Bu artış grafen oksitin bandgap aralığının küçülmesine neden olarak numunenin iletkenliğinin artmasına neden olur ve böylece numune iletkenlik kazanır. Eksfolitasyon edilmiş GO; kimyasal, termal, elektrokimyasal ve mikrodalga yardımcı tekniklerle indirgenebilir. GO'in kimyasal indirgenmesinde kullanılan hidrazin, alkalın, etilendiamin,  $\text{NaBH}_4$  ve üre gibi indirgeyici reaktiflerin çoğunun zehirli, aşındırıcı veya patlayıcı olması ciddi güvenlik ve çevre sorunları oluşturmaktadır. Ayrıca, daha iyi dağılmış indirgenmiş GO elde etmek için bu proseslerde kullanılan reaktifler elektronik özelliklerde bozulmalara sebep oldukları için istenmeyebilir. Bu nedenle, fazla üretme imkânı sağlayan ve daha çevresel olan elektrokimyasal yöntem tercih edilmektedir. GO'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi; 1,5-12,5 gibi geniş bir pH aralığında, belirli bir zaman periyodunda ve sabit negatif potansiyel altında (-1,2 V) gerçekleştirilebilir (Guo *et al.* 2009).

Araştırma grubumuz tarafından daha önce gerçekleştirilen çalışmada GO'in elektrokimyasal indirgenmesi için iki farklı prosedür kullanılmıştır. GO süspansiyonu 0,1 M  $\text{KNO}_3$  ve pH 2 tamponundan oluşan elektrolit ortamında hazırlanmış ve Au elektrot yüzeyinde doğrudan veya adsorplanan GO türlerinin indirgenmesi sağlanmıştır. Au elektrot ile yapılan voltametrik incelemelerde GO'in doğrudan indirgenmesinde -0,4 ile -0,6V potansiyel aralığında düşük şiddetli ve -0,6 ile -0,8V potansiyel bölgesinde geniş iki pik gözlenmiştir. Adsorplanmış GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde ise farklı olarak tek pik oluşumu tespit edilmiştir. Au(111) elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenen GO nanoyapılarının atomik yapısı ve boyutları STM tekniği ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.9). Şekil 2.9.a'da gösterildiği gibi 1 nm'lik tabaka kalınlığında ERGO yapıları görülmüştür. Bu tabaka kalınlığı yaklaşık olarak tek bir tabakaya karşılık gelmektedir. ERGO yapılarının atomik boyutlu STM görüntüsünde ise yapısal kusurlar ilk kez net şekilde gözlenebilmiştir (Şekil 2.9.b). Bu STM görüntüsünde oksijen içeren fonksiyonel grupların elektrokimyasal indirgenme ile yapıyı terk etmesiyle oluşan boşluk bölgeleri A, ve ERGO yapılarının atomik boyutta elektrot yüzeyine adsorplanması ile oluşan ad-atom kusurları B gösterilmiştir. Yapılan bu çalışma ile ek modifikasyon işlemi olmaksızın elektrot yüzeyinde doğrudan ERGO yapılarının oluşumu sağlanmıştır.



**Şekil 2.9.** a) Au(111) substrat yüzeyine depozit edilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü b) Boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (adatom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü (Öztürk Doğan *et al.* 2013)

Yang ve Gunasekaran (2013) tekrar eden katodik çevrimsel potansiyel döngüsü ile GO'ten elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) yapılarını sentezlemişlerdir. Yüksek negatif potansiyel uygulandığında (-1,5 V), oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elektrokimyasal indirgenme sonrası GO'te meydana gelen değişim UV-vis spektroskopisi ile izlenmiştir (Şekil 2.10.a).



**Şekil 2.10.** (A) ERGO'nun SEM görüntüsü. (B)  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  için UV-vis spektroskopisi (a) GO (b) ERGO. Sağ üstteki fotoğraflar GO ve ERGO dispers çözeltilerini göstermektedir. Sol alt ERGO dispers çözeltisinin büyütülmüş görüntüsüdür. (C) Farklı pH'lar altında GO'in ve ERGO'in Zeta Potansiyeli. (Yang and Gunasekaran 2013)

Elektrokimyasal indirgenme öncesi GO'ye ait  $230 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon piki, aromatik C-C bağlarının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir. Elektrokimyasal indirgemenin sonra, absorpsiyon pikinin  $270 \text{ nm}$ 'ye kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir (pik şiddetindeki azalma ok işareti ile gösterilmiştir). Bu kırmızıya kayma ERGO tabakaları içinde  $\pi$  konjugasyonunu desteklemektedir. Şekil 2.10.a'daki UV spektrumları, hidrazin indirgenmesinde alınan spektrumları yakındır. Sulu çözeltide iyi bir şekilde dağılmış GO, kahverengi renkte olup aylarca sürebilen iyi dağılım ve kararlılık gösterir. Bunun sebebi GO'in kenar ve yüzeyinde bulunan oksijen gruplarıdır. Buna karşılık, ERGO çözeltide siyah bir renk gösterir ve çözünmeyen küçük parçacıklar gözlemlenebilir. Hidrofobiklikteki artış indirgemenin sonra elektrokimyasal olarak kararsız oksijen içeren fonksiyonel grupların başarılı bir şekilde ortadan kaldırılmasından

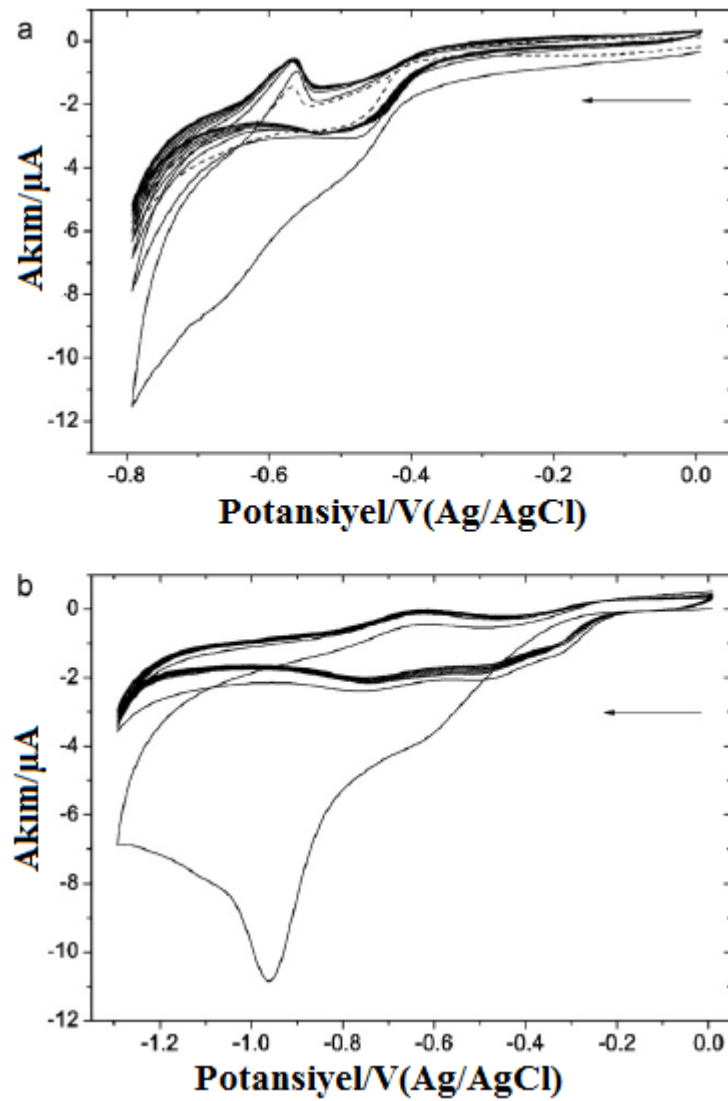
kaynaklanmaktadır. Yüzey özelliklerini daha fazla keşfetmek için, zeta potansiyelleri pH'nın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür (Şekil 2.10.b). 5 ila 8 pH aralığında GO tabakalarının zeta potansiyel değerleri -29,0 mV'dan -37,3 mV'a düşmüştür. Bu düşüş GO yüzeyine bağlanmış oksijen türlerinin negatif yüklemesi ile ilişkilendirilmektedir. Karboksilat grupları içindeki karboksil gruplarının pH 8'de deprotonasyonu, zeta potansiyelindeki negatif yük artışına sebep olmaktadır. Genel kolloidal bilimine göre, 30 mV'tan büyük mutlak değerlerdeki zeta potansiyelleri kararlı bir dağılıma neden olabilir. Bu yüzden GO dağılımı, Şekil 2.10.a'da görüldüğü gibi elektrostatik itme nedeniyle iyi korunabilir. Öte yandan ERGO, sıfırın civarında zeta potansiyel değerleri göstermiştir. pH<7'de ERGO'nun pozitif zeta potansiyel değerleri, negatif yüklü oksijenleşmiş türlerin kaldırılması sonucu sulu çözeltideki pozitif yüklü iyonların ( $H^+$ ,  $Na^+$  gibi) adsorbsiyonuyla ilişkilendirilmektedir. Bu ayrıca termal ve kimyasal olarak indirgenmiş GO için de gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar GO'nun verimli bir şekilde elektrokimyasal olarak indirgenebileceğinin göstergesidir (Yang and Gunasekaran 2013)

İletken yüzeyler üzerine oluşturulan GO bazı organik çözücülerde de elektrokimyasal olarak indirgenebilir. GO'nun neredeyse tamamen indirgenmesi için gereken elektrik miktarı 1 mg GO için 2.0 C'tur. Bu grafendeki her bir benzen halkasının indirgenebilir türüne bir elektron bağlanmasına karşılık gelir. ERGO filmi, yaklaşık  $3 S.cm^{-1}$ lik bir elektriksel iletkenlik kazanmıştır ve propilen karbonat içinde  $147,2 F.g^{-1}$  nispeten yüksek kapasitans sergilemiştir (Harima *et al.*2011).

Harima vd (2011) GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi için su yerine organik çözücü kullanılan yeni ortamlar belirlemişlerdir. İletken substratlar üzerinde GO filmlerinin akım-voltaj eğrileri, GO'nun asetonitril (AN), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve propilen karbonat (PC) içerisinde başarıyla indirgenbildiğini göstermiştir. PC'de indirgenmiş GO filmleri diğer çözücülerde elde edilenlere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans verimine sahiptir. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesinin Al elektrotlarda uygulanabilir olduğu bulunmuştur ve bu elektrotta elde edilen spesifik kapasitans, diğer metal elektrotların değerlerine yakındır.



Kauppila vd (2013) GO filmlerinin elektrokimyasal indirgemesi için, şeffaf SnO<sub>2</sub> çalışma elektrodu kullanılarak çeşitli çözeltiler içerisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanmışlardır.. Sadece birkaç nanometre kalınlıkta GO filmleri elde etmek için, şeffaf SnO<sub>2</sub> üzerine spin tekniğiyle damlatılmıştır. Farklı tarama hızları GO indirgemesi için test edilmiş ve CV ölçümleri için 10 mV/sn tarama hızı seçilmiştir (Şekil 2.11).



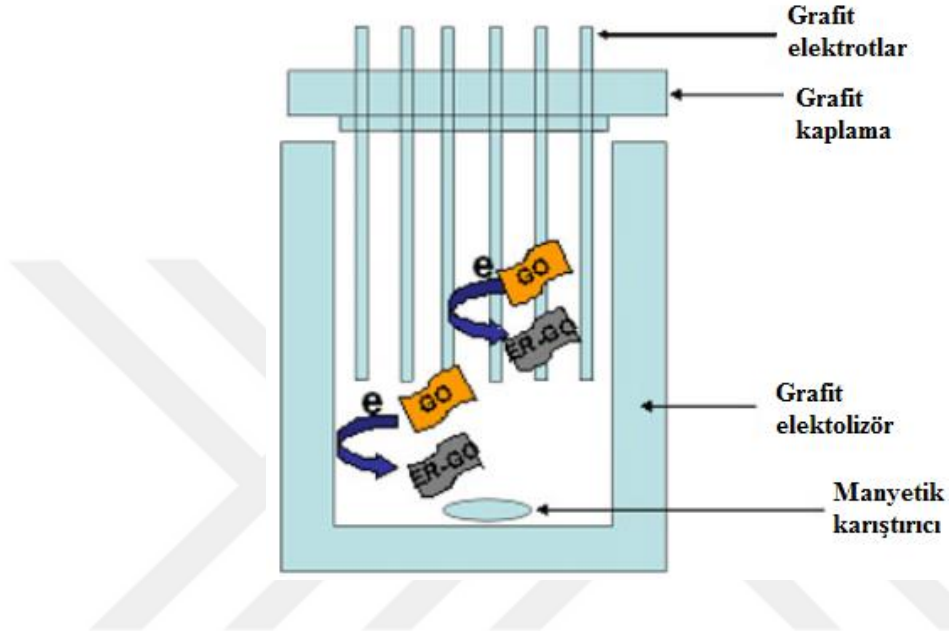
**Şekil 2.11.** pH 2’de (a) ve pH 12’de (b) 0.1 M fosfat tamponu içerisinde 10 mV/s tarama hızında GO film indirgemesinin dönüşümlü voltamogramı Noktalı çizgi aynı koşullar altında yalın SnO<sub>2</sub> elektrotunun dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. Ok yönü potansiyel taramanın yönünü belirtir (Kauppila *et al.* 2013).

Sulu çözeltilerdeki GO için alınan dönüşümlü voltamogramlarda (Şekil 2.11), 10 mV/s tarama hızında pH 2'de 0 ile -0,8V arasında ve pH 12'de 0'dan -1,3V'a çevrim ile GO'nin indirgenmesi sağlanmıştır. Şekil 2.11.a ve Şekil 2.11.b'deki birinci potansiyel çevrimlerini karşılaştırdığımız zaman, ilk çevrimlerde indirgenme akımının en büyük değere sahip olduğu görülmektedir. Üçüncü çevrimden sonra ise küçük değişiklikler meydana gelmektedir. Bu GO filminin indirgeme reaksiyonunun çok hızlı olduğunu açıklamaktadır. pH 12'de GO filminin indirgenme piki -1,0 V civarında (Ag/AgCl'e karşı) görülmektedir; fakat pH 2'de sadece -0,7 V'da bir omuz görülür. Bu pH farklılığına bağlı sonuçlar literatür raporlarıyla uyumludur. Çünkü düşük pH değerlerinde protonların indirgenmeyi hızlandırdığı literatürde açıklanmıştır. pH 2'de yalın SnO<sub>2</sub> (noktalı çizgi) ve SnO<sub>2</sub>-GO (düz çizgili) elektrotlar için alınan voltamogramlarda (Şekil 2.11.a) ters yönde tarama yapıldığında yaklaşık -0,58 V civarında belirgin bir oksidasyon piki görülmektedir. Bunun sebebi, redüksiyon sırasında oluşan metalik Sn'in yeniden oksitlenmesidir. SnO<sub>2</sub>'in redoks reaksiyonlarının asidik ortamda oldukça düşük potansiyellerde meydana geldiği bilinmektedir. Yüksek pH'da SnO<sub>2</sub> daha kararlı olduğu için pH 12'de ölçülen voltomogramlarda benzer oksidasyon piki gözlemlenmemiştir.

Basirun vd (2013) GO filmini grafit elektrot üzerine buharlaştırmış ve voltametik çevrim aracılığıyla 6 M KOH çözeltisinde elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. ERGO filminin oluşumu 25 mV/s tarama hızında 40 çevrim olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Voltametik incelemede çözeltiden oksijen uzaklaştırılmasının etkisi araştırılmıştır. Oksijen içeren çözeltide sistemden geçen hem akım hem de yük, pozitif ve negatif taramaların her ikisi için de daha yüksek bulunmuştur. Bu durum GO'nin elektrokimyasal indirgenmesinin yanı sıra oksijen indirgenme reaksiyonunun da gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

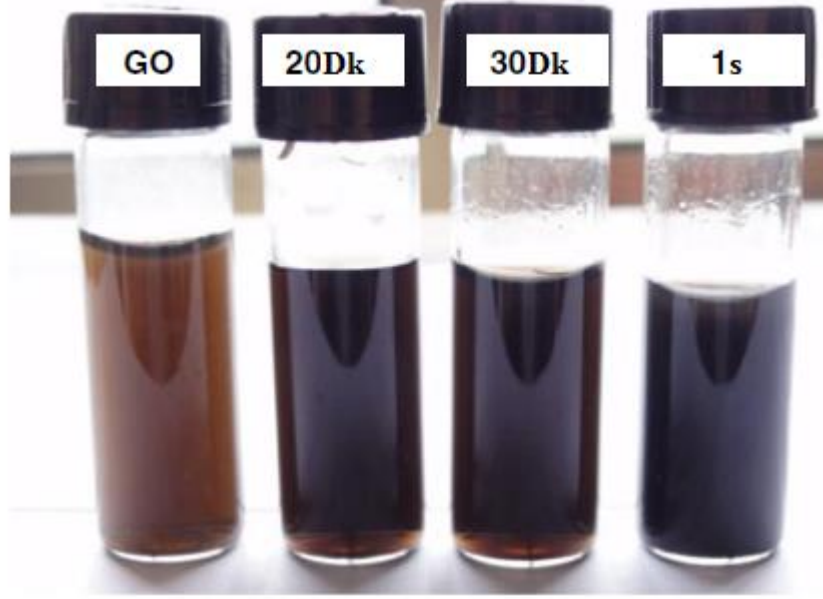
Tong vd (2013) iki elektrotlu bir sistem kullanarak GO'ten ERGO sentezini gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.12'de gösterilen elektrokimyasal hücrede, katodik çalışma elektrodu gibi davranan 10-14 tane grafit elektrotlar (her biri yaklaşık 0.3 cm çapında) yüzeyinde ERGO elde edilmiştir. Anodik elektrot olarak platin plaka kullanılmıştır. Toz

olarak sentezlenen 1g GO hücre içerisinde dağıldıktan sonra çözelti karıştırılarak elektrokimyasal indirgenmiştir. Elektrolit çözeltisi 0,1M  $\text{KNO}_3$ 'tür. Güç kaynağından 20V uygulanmış ve indirgeme süresi 10 dakika ile 24 saat arasında değiştirilmiştir.



**Şekil 2.12.** GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde kullanılan hücre şekli (Tong *et al.* 2013).

GO'in elektrokimyasal indirgenmesi renk değişimine sebep olur. Tong ve arkadaşları (2013) GO'te meydana gelen bu renk değişimini indirgenme süresine bağlı olarak takip etmişlerdir. Şekil 2.13'te gösterildiği gibi, sarı-kahverengi GO süspansiyonu 10 dakika elektrokimyasal indirgeme sonrasında hızla kahverengi-siyaha dönüşmektedir. Süspansiyon 1 saat sonra homojen siyah rengi almıştır. Bir gece boyunca bekletildiğinde siyah tortunun beherin tabanında çöktüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar GO'in elektrokimyasal indirgeme ile hızlı oksijensizleştirildiğini ortaya koymaktadır.

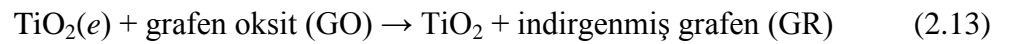
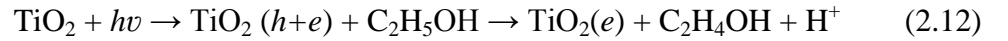


**Şekil 2.13.** 0,1 M  $\text{KNO}_3$  çözeltisinde indirgenmemiş GO ve 20 dakika, 30 dakika ve 1 saatlik elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO süspansiyonunun eksfoliyasyon görüntüleri (Tong *et al.* 2013)

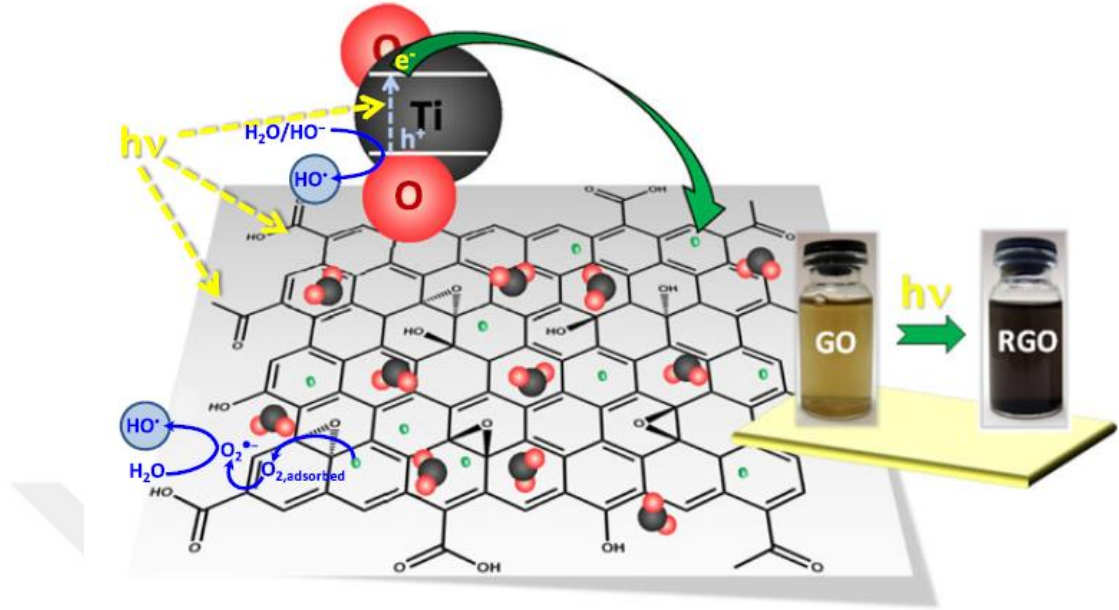
Bikkarolla vd (2014) yaptıkları çalışmada ERGO,  $\text{N}_2$  doyrulmuş 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde 0 ile +1,5V potansiyel aralığında tekrarlayan katodik çevrim ile grafen oksidi indirgeyerek sentezlenmiştir. GO'e kıyasla elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit'in (ERGO) gelişmiş elektron transfer yeteneği olduğu elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile belirlenmiştir (Bikkarolla *et al.* 2014).

$\text{TiO}_2$ -GO kompozitleri sentezlemek için literatürde hidrotermal, fototermal ve anodik oksidasyon teknikleri ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Te ve  $\text{TiO}_2$  gibi fotokatalitik özelliği olan bir yarıiletken kullanılarak GO'in fotokatalitik indirgenmesi araştırılmıştır. Te nanoteller ile oda sıcaklığındaki GO karışımındaki reaksiyon incelendiği zaman; Te nanotellerin  $\text{TeO}_3^{2-}$  oksitlenirken GO'in grafen yapısına indirgendiği belirlenmiştir. Reaksiyonun pH'ya oldukça güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve sadece bazik pH'larda reaksiyonun olabirliğinin mümkün olduğu bulunmuştur. Asidik ortamda GO agregatları indirgenmeyi zor kılarlar, daha yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızlı iken daha düşük sıcaklıkta reaksiyonun daha yavaş geliştiği düşünülebilir (Sreeprasad *et al.* 2009). Bir başka çalışmada  $\text{TiO}_2$  süspansiyonunda grafen oksitin UV-yardımlı indirgenmesini

gerçekleştirmişlerdir. Bunun için etanolde koloidal  $TiO_2$  ve grafen oksit karışımı hazırlanmış ve sabit dalga boylu UV-ışınına tabi tutulmuştur. 15 dakikalık sürelerde UV-absorpsiyon spektrumundaki değişiklik incelenmiştir. Örnekler çözüldükten azot geçtiği sırada beyaz ışık altından 0,5 cm optiksel olarak geçirgen hücrede hazırlanmıştır. Parlak kahverengi, koyu kahverengiden siyaha kadar renklerdeki değişim GO'nin indirgenmesinde görülebilmektedir. Bu renk değişimi karbon yapısındaki  $\pi$  bağının kısmi değişmesi olarak önerilmekte ve GO tabakalarının kimyasal indirgenmesine tanık olmaktadır. Süspansiyona  $TiO_2$  eklendiği zaman UV-ışınında gözlenen absorpsiyonda dikkati çeker bir değişiklik olmamıştır. Bu GO'nin indirgenmesinde  $TiO_2$ 'in ara rol oynadığını göstermektedir. Süspansiyonlarda yüzey yükü  $TiO_2$  parçacıklarıyla taşındığı için, polar çözücülerde askıda kalarak hazırlanabilir. Bu nedenle,  $TiO_2$ -grafen kompozit malzemesi polar çözücülerde çözünür. UV-ışınına maruz kaldıktan sonra da süspansiyon yaklaşık bir saat süreyle dengededir. Etanol ortamında elektronlar ilk olarak  $TiO_2$  tarafından tutulur.  $TiO_2$ 'de biriktirilmiş elektronlar fonksiyonel grupları indirgemek için grafen oksit tabakalarıyla etkileşirler. Bu etkileşim aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir:

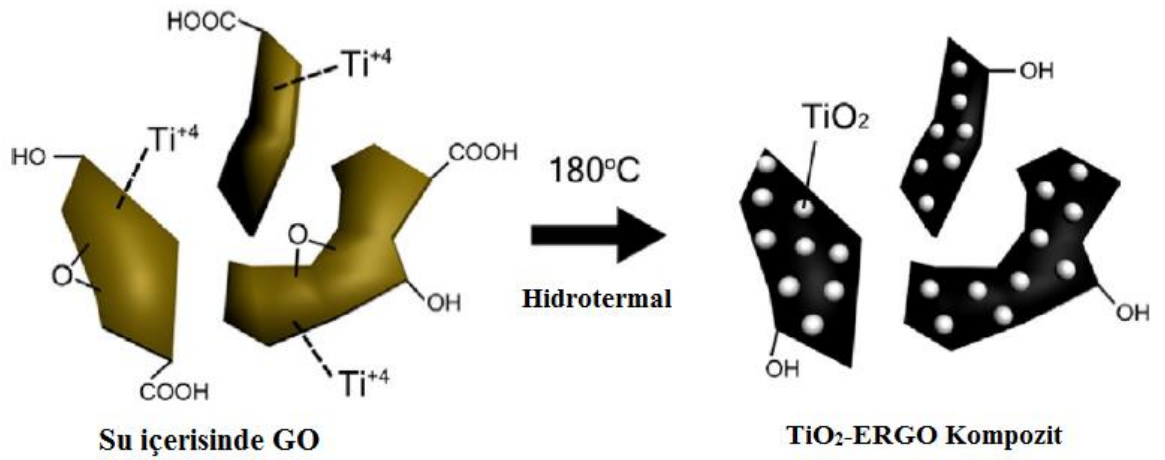


Bu yöntemde indirgenme reaksiyonunun başlatılması için UV-ışını gönderilmelidir (Şekil 2.14). Ancak yöntemin ilerleyen basamaklarında çözücünün buharlaştırılması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak elde edilmesi planlanan  $TiO_2$ -grafen yapısı toz halinde olmaktadır ve tekrar bir çözücü ortamına aktarılması gerekmektedir (Williams *et al.* 2008).



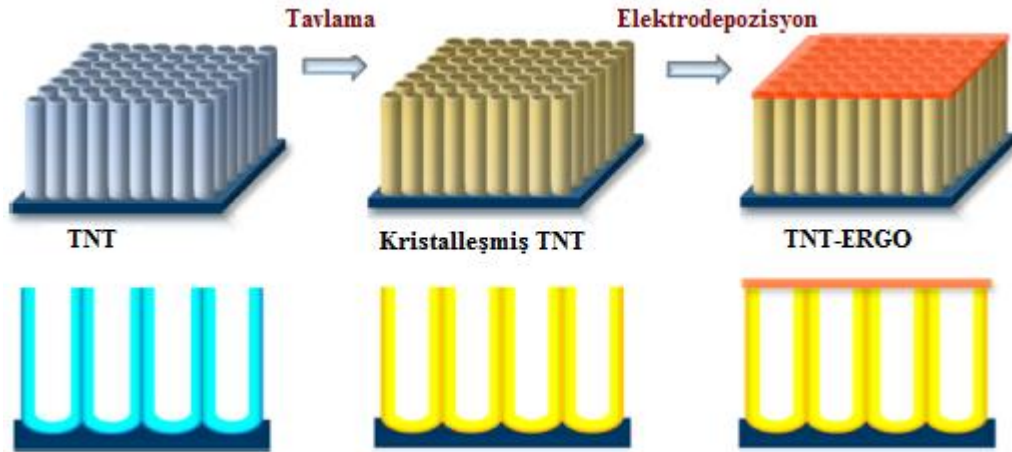
**Şekil 2.14.**  $\text{TiO}_2$  kullanılarak GO'nin fotokatalitik indirgenmesi (Torres *et al.* 2012)

Alternatif bir yöntem olarak  $\text{TiO}_2$ -indirgenmiş grafen oksit nanokompozitlerinin sentezi indirgeyici ajan olmaksızın tek-aşamalı hidrotermal reaksiyon ile Shah vd (2012) tarafından gerçekleştirilmiş ve kompozitin sentezi Şekil 2.15'te şematik olarak verilmiştir. Bu çalışmada Ti kaynağı olarak  $\text{TiCl}_4$  kullanılmış ve hidrotermal şartlar altında  $\text{TiCl}_4$ 'ün hidrolizi ile GO'nin indirgenmesi eş zamanlı olarak yapılmıştır.

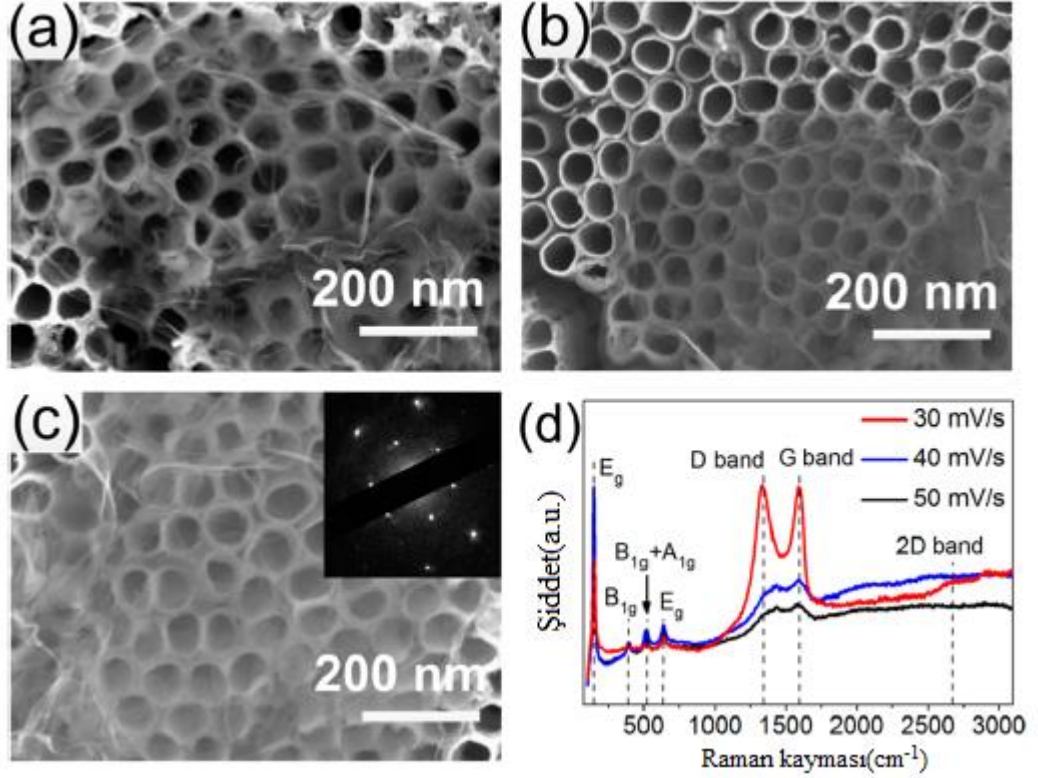


**Şekil 2.15.**  $\text{TiO}_2$ -İndirgenmiş grafen oksit nanokompozit sentez şeması (Shah *et al.* 2012)

Chen ve arkadaşları (2016) Ti folyo üzerine anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında iki elektrotlu hücre sisteminde kütlece %0,5'lik amonyumflorit ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), hacimce %97'lik etilen glikol ve %3 sudan oluşan elektrolit içerisinde, karıştırılarak 50 V sabit potansiyel 30 dakika süre ile uygulandığında  $\text{TiO}_2$  nanotüplerini biriktirmişlerdir. Elektrot hazırlama işlemi Şekil 2.16'da şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri  $400^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde 4 h tavlansarak anataz kristal formuna dönüştürülmüştür. Toz halindeki GO pH'sı 9,32 olan 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  fosfat tamponu içerisinde konsantrasyonu  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$  olacak şekilde ilave edilmiş ve 90 dakika ultrasonik banyoda sonike edilmiştir. Sonrasında GO içeren çözelti Ti/ $\text{TiO}_2$  çalışma elektrodu, Pt karşıt elektrot ve SCE referans elektrodundan oluşan üç elektrotlu hücrede dönüşümlü voltametri tekniği ile indirgenmiştir. -1,5 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 30, 40 ve 50 mV/s tarama hızlarında tarama yapılarak ERGO yapısına dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Voltametik çevrim sayıları değiştirilerek Ti/ $\text{TiO}_2$  elektrot yüzeyinde grafen yapısının deposizyonu kontrol edilmiştir. GO'in farklı çevrim sayılarında indirgenmesi için alınan SEM görüntüleri Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



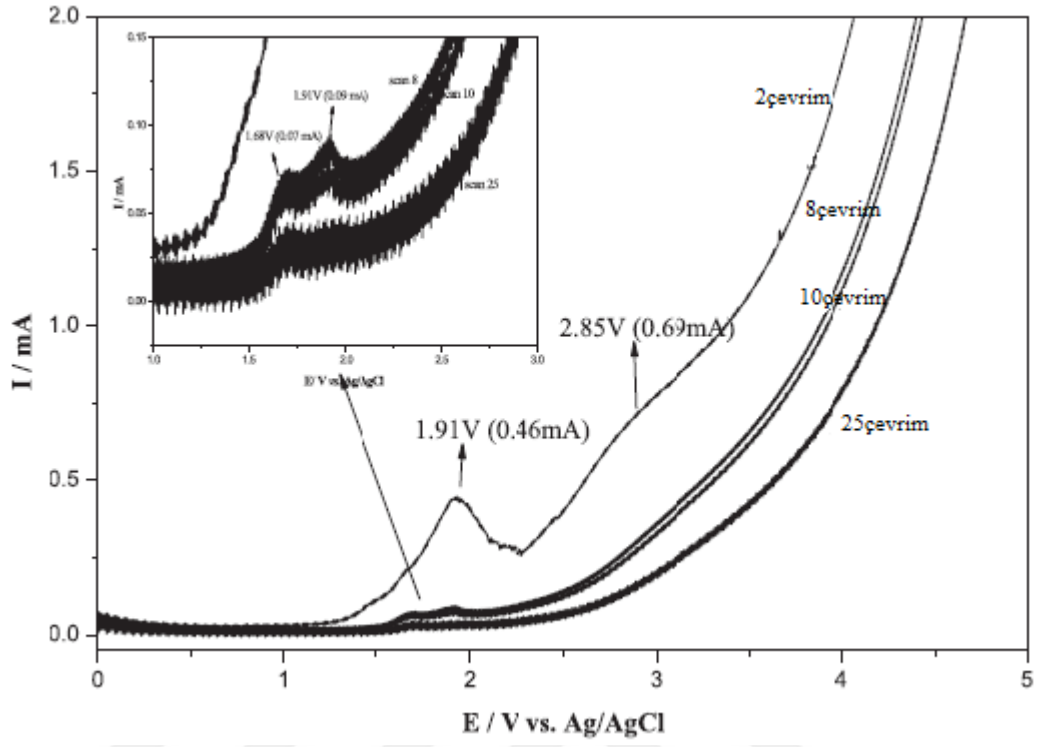
**Şekil 2.16.**  $\text{TiO}_2$  nanotüp (TNT) üzerine elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO)'in hazırlanış şeması (Chen *et al.* 2016)



**Şekil 2.17.** (a) 16 çevrim, (b) 26 çevrim ve (c) 36 çevrim ile TNT üzerine elektrodepozit edilmiş ERGO elektrotların FESEM görüntüleri (d) 30, 40 ve 50 mV/s'de 36 çevrim için ERGO'nin Raman spektrumu. (Chen *et al.* 2016)

TiO<sub>2</sub> ve grafen oksit (GO) filminin elektrokimyasal deposasyonu için Oliveira ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada 30 cm<sup>2</sup>'lik geometrik alana sahip 2 mm kalınlığında saf Ti levhası çalışma elektrodu kullanılmıştır. TiO<sub>2</sub>/GO filmini elde etmek için elektrokimyasal deneyler, bir destek elektroliti olarak pH 9,0'da fosfat tamponunun 150 mL'sinde 15 mg GO ve 100 mg K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> karışımını kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti ortamında alınan voltamogram Şekil 2.18'de verilmiştir. Elektrodepozisyon işlemi 50 mV/s'lik tarama hızında 0 ile 5,0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Alınan voltamogramda 1,9 V ve 2,9 V bölgelerinde iki anodik pik tespit edilmiştir. 2,9 V yakınındaki zayıf şiddetli pik artan çevrimlerde kaybolmuştur. Artan çevrimlerde 1,9 V potansiyel değerinde gözlenen pikin şiddetinde ise azalma görülmüştür. Bu azalmanın sebebi; elektrolitte bulunan K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> içerisindeki Ti(IV) iyonlarının hidroliz olmasından kaynaklı birkaç oksit tabakasının oluşması olarak düşünülmüştür.





**Şekil 2.18.** Ti/TiO<sub>2</sub>/GO elektrot için; 8, 10 ve 25 çevrim’de anodik eğrileri ve pozitif tarama sırasında gözlenen anodik CV piki (Oliveria *et al.* 2016).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

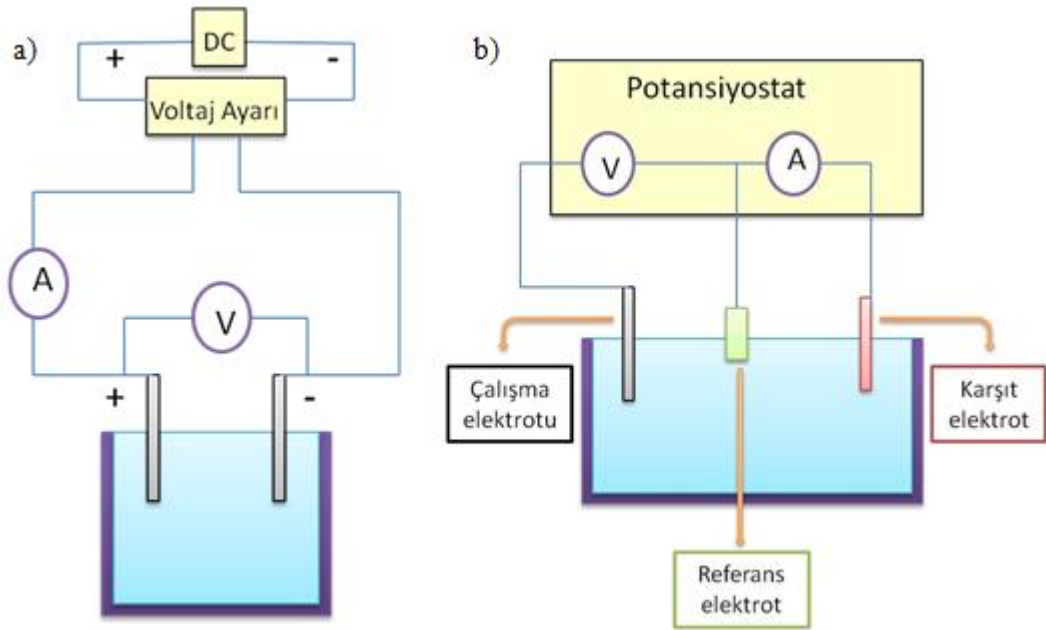
Elektrokimyasal reaksiyonlarda reaksiyonu başlatacak dışarıdan bir elektrik akımı sisteme verilir ve böylelikle maddelerde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi sağlanır. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal hücre;

- indirgenebilecek veya yükseltgenebilecek elektroaktif bir türü,
- bu türün içerisinde çözüneceği uygun bir çözücüyü,
- iletkenlik sağlaması ve iyonların hareketi için destekleyici elektroliti,
- üzerinde elektron alış-verişinin gerçekleştiği elektrotları ve
- bu elektrotların voltaj/akım değerlerini uygulayacak potansiyostat bağlantısını içerir.

Elektrokimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik olmak üzere iki çeşide ayrılır. Elektrik enerjisi üreten hücreler galvanik hücre olup, elektriği dışarıdan alıp harcıyorsa elektrolitik hücre olarak adlandırılır. Elektrokimyasal sentezlerde iki tür hücre de kullanılır. Hücrelerin çoğu, deney koşulları değiştirilerek galvanik veya elektrolitik amaçlarla çalıştırılabilir. Hücreler elektrot sistemlerine göre iki veya üç elektrotlu hücreler olmak üzere iki sınıftır (Şekil 3.1). İki elektrotlu sistemler, çalışma elektrodu ve karşıt elektrottan meydana gelir. İki elektrot arasına uygulanan potansiyel, elektronik voltmetre ile; akım ise ampermetre veya galvanometreyle ölçülür. İki elektrotlu sistemler ancak düşük dirençli çözelti ortamlarında çalışır. Yüksek dirençli ortamında ohmik düşme (IR) artacağından, bu sistemlerin işlevi IR düşmesinin büyüklüğü ile sınırlıdır. IR potansiyel düşmesinden kaynaklı sorunlardan, elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenememesi ve çalışma

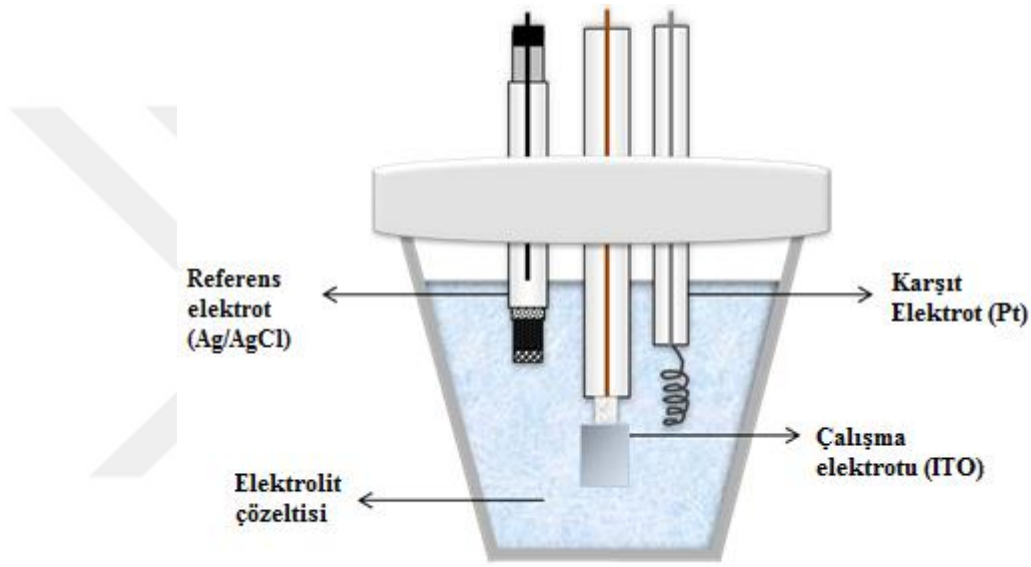
elektrodunun potansiyelinin zamanla değişmesi gibi dezavantajlardan kurtulmak için üç elektrotlu hücre kullanımı daha çok tercih edilmektedir.

Elektroliz yapılacak çözeltinin tamamını elektrokimyasal hücre sisteminde durgunsa "grup tip", elektroliz çözeltisi hücre sistemine gönderilip hücre sisteminden çıkışında elektroliz edilmiş çözelti alınıyorsa "akıcı tip" olarak adlandırılır. Grup tip hücreler küçük miktarlarda elektroliz için kullanılırken akıcı tip hücreler büyük miktarlarda elektroliz için kullanılır. (Goodridge and King 1974). Ayrıca hücre sistemleri bölünmüş ve bölünmemiş hücre olarak ikiye ayrılmaktadır. Bölünmemiş hücre sisteminde çalışma, karşıt ve referans elektrot hücre içerisinde tek bölmeye yerleştirilir. Bölünmüş hücre sistemlerinde ise üç elektrot farklı bölmelere yerleştirilir. Reaksiyon türüne göre hücre sistemi basit veya karmaşık olabilir. Ayrıca hücre sisteminin atmosferde bulunan indirgeyici etkiye sahip oksijenden korunması için, kapalı tip hücreler ve inert argon gaz geçişi kullanılmaktadır.



**Şekil 3.1.** İki (a) ve üç (b) elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemleri

Üç elektrotlu hücrelerde; karşıt, çalışma ve referans elektrotu olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Deneylerde indiyum kalay oksit (ITO) kaplı kuvarz cam çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar sırasında inert azot (N<sub>2</sub>) gazı sistemden geçirilmek suretiyle depozisyon yapılmıştır.



**Şekil 3.2.** Çalışmamızda kullanılan elektrokimyasal hücre sistemi gösterimi

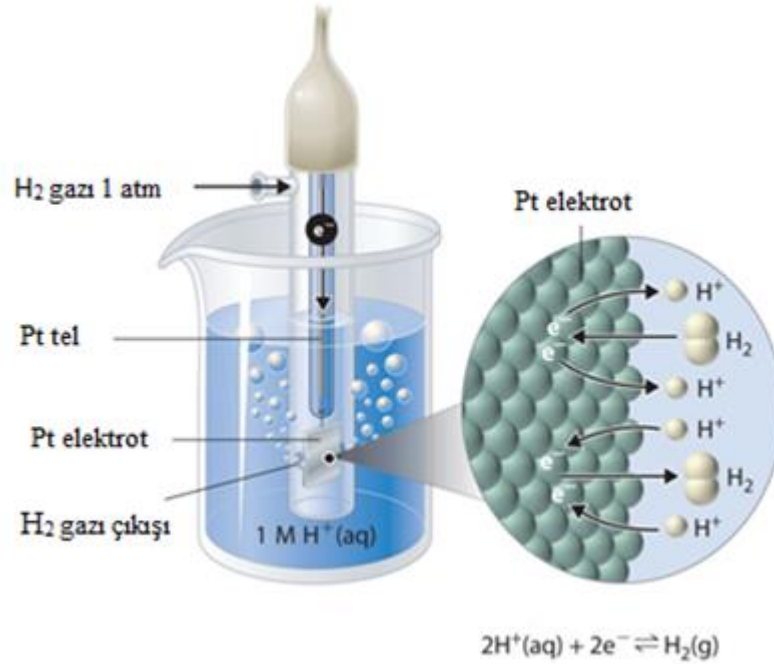
### 3.1.1.a. Referans elektrot

Referans elektrotlar; kendisi reaksiyona girmeyen ve çalışma elektrodunda gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin doğru olarak belirlenebilmesi için potansiyostat cihazı tarafından potansiyeli referans olarak alınan elektrotlardır. Bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodunda gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin doğru olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır.

Bir referans elektrot aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

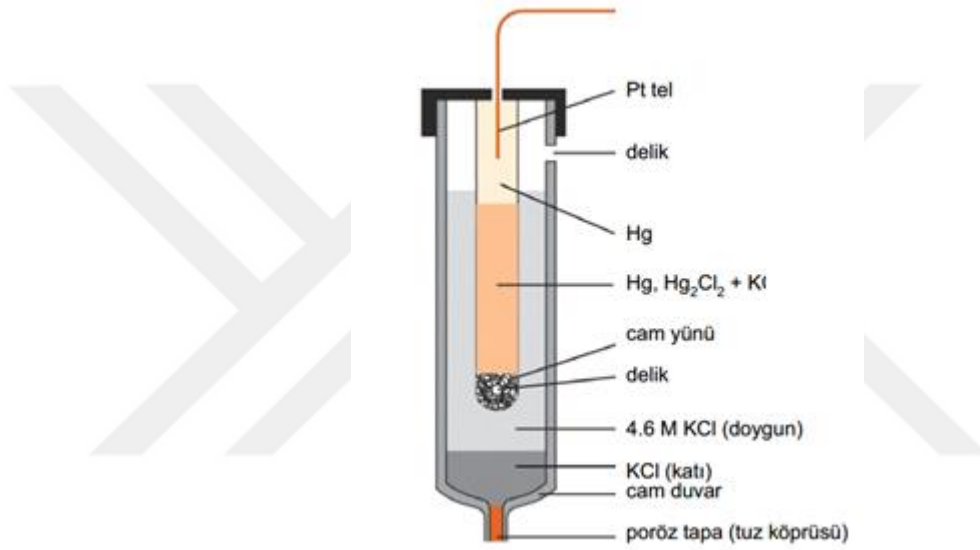
- sabit ve değeri bilinen potansiyeli olmalı,
- polarize olmamalı,
- çalışılan çözeltinin bileşenlerinden etkilenmemeli,
- kolay hazırlanabilmeli,
- belli bir akım aralığında tersinir davranmalı,
- gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır.

Standart hidrojen referans elektrot (SHE), yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren referans elektrotudur. SHE'lar pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak kullanılabilirler. SHE'un potansiyeli çözeltideki hidrojen iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve elektrot yüzeyindeki hidrojenin basıncına bağlıdır. Yarı hücre sisteminin referans elektrot konumunda çalışabilmesi için bu parametrelerin dikkatli seçilmesi gerekir. SHE'un potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt kabul edilmektedir.



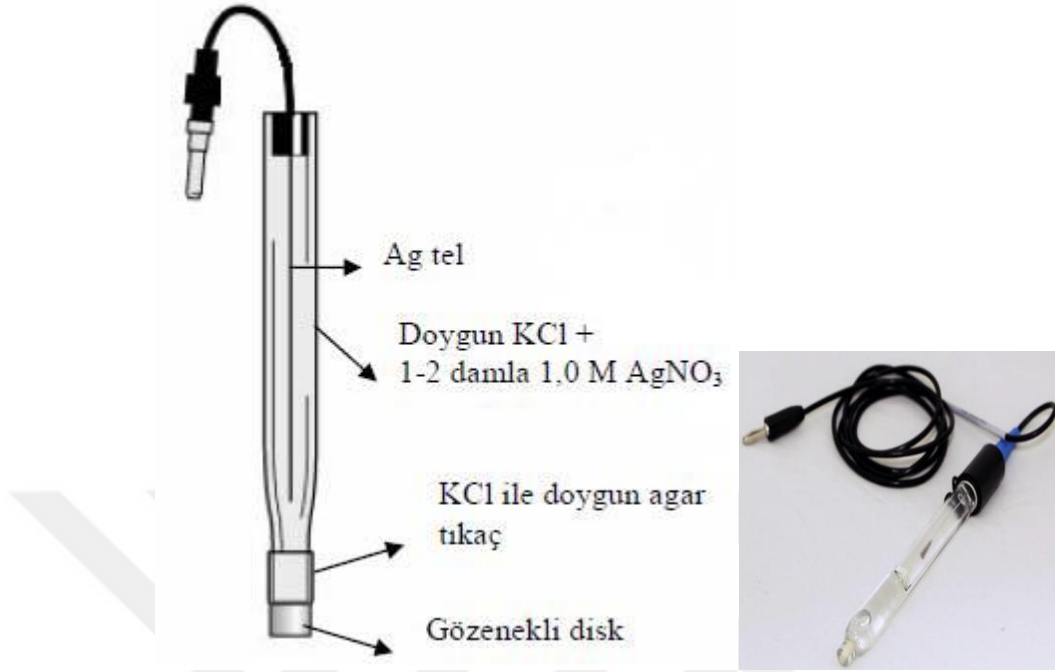
**Şekil 3.3.** Standart hidrojen referans elektrot (SHE)

Doygun kalomel referans elektrot (SCE) kolay hazırlanabilir olduğu için çok kullanılan bir elektrottur (Şekil 3.4). SCE,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ve metalik civadan meydana gelen bir karışım ve doymuş KCl çözeltisinden oluşur. Standart hidrojen elektrot'a karşı SCE'un potansiyeli,  $25^\circ\text{C}$ 'de  $0,244\text{ V}$ 'tur. SCE'da meydana gelen dönüşümlü reaksiyon:



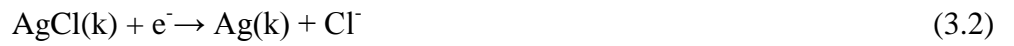
**Şekil 3.4.** Doymuş kalomel referans elektrot (SCE)

Laboratuarda oldukça sık kullanılan referans elektrotlar doymuş kalomel referans elektrodu (SCE) ve Ag/AgCl referans elektrodudur. Her iki referans elektrot da bir metal ve o metalin az çözünen tuzundan yapılıdır. SCE elektrotların  $60^\circ\text{C}$ 'in üzerindeki sıcaklıklarda kullanımı kısıtlı iken Ag/AgCl referans elektrotlar ile daha yüksek sıcaklıklarda çalışılabilmektedir. Bunun yanı sıra cıva insan sağlığına zararlı son derece zehirli bir metaldir ve cıva(I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girer ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir. Bu sebeplerden dolayı Ag/AgCl referans elektrotları kullanmak daha avantajlıdır. Ag/AgCl referans elektrodu Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.5.** Ag/AgCl referans elektrodu

Bir Ag/AgCl referans elektrot, gümüş tel elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanması ve bu telin AgCl-KCl yönünden doymun bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir. Ag/AgCl elektroduna ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.3)$$

eşitliği ile verilir. Ag/AgCl elektrodun potansiyeli, standart hidrojen elektrot referansına karşı karşı 25°C'de 0,199 V olarak ölçülmüştür.

### 3.1.1.b. Karşıt elektrotlar

Bir elektrokimyasal hücrede karşıt elektrot devreyi tamamlayıcı olarak görev alır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde Au, Pt, C gibi saf metaller ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında ise karşıt elektrot olarak platin tel elektrotlar (Şekil 3.6) kullanıldı.



Şekil 3.6. Pt tel karşıt elektrotlar.

### 3.1.1.c. Çalışma elektrodu

İncelenmek istenen elektroaktif türün elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrot çalışma elektrotudur. İdeal bir çalışma elektrotunun, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar vermesi istenir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Elektrokimya uygulamalarında, çalışma elektrodu Au, Pt, C gibi "inert" bir materyaldir. Şekil 3.7'te camsı karbon çalışma elektrodu verilmiştir.





**Şekil 3.7.** Camsı karbon çalışma elektrodu

Çalışma elektrotları, yarıçaplarına göre makro, mikro ve ultra mikro olmak üzere üç farklı grupta sınıflandırılabilir. Makro elektrotların boyutları  $3 \text{ cm}^2$ , mikro elektrotların  $1 \text{ cm}^2$  civarında ve ultra mikro elektrotların ise  $20 \text{ }\mu\text{m}$ 'den küçüktür. Elektrot yüzey alanı; reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak için de voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır.

Yapılan çalışmalarda çalışma elektrotunun özellikleri ve morfolojisinin iyi bilinmesi yapılan çalışmaların tanımlanması ve karakterizasyonların yapılabilmesi için önemlidir. Bu amaçla, elektrokimyasal çalışmalarda yüksek pozitif potansiyel aralığına ( $2,0 \text{ V}$ ) sahip olan cam veya kuvarz üzerine buhar depozisyonu ile biriktirilen indiyum kalay oksit (ITO) elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.



**Şekil 3.8.** İndium kalay oksit (ITO)

İndiyum kalay oksit elektriksel iletken ve optik geçirgen ince film kaplama çeşitidir. Oda sıcaklığında biriktirilen indiyum kalay oksit (ITO) filmler amorf yapıya sahiptir. Güneş pillerinde, elektrokromik camlarda, LCD ekranlarda, ve ısı bariyerleri olarak kullanılmaktadır. ITO kaplamalar  $1.3 \times 10^{-4}$  ohm.cm'den düşük öz dirence sahip olup görünür bölgede ışık geçirgenliği %85 den yüksektir.

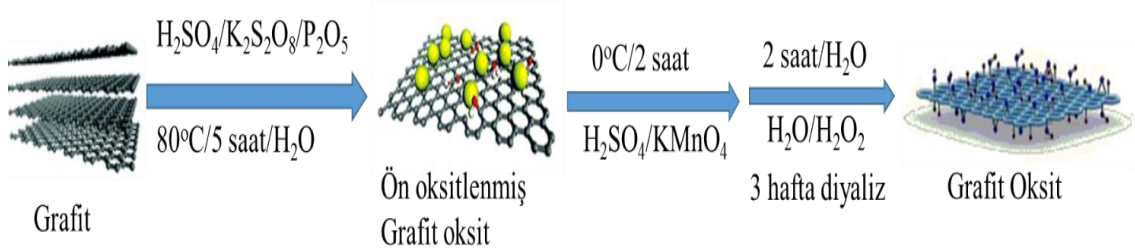
Çalışmalarımızda kullanılan ITO elektrotlar %99,8'lik etanol ve distile su içerisinde sırayla 15 dakika sonike edilerek temizlenmiş  $N_2$  gazı ile kurutularak elektrokimyasal depozisyon işlemi için hazırlanmıştır.

### 3.1.2. Grafit oksitin sentezi

Grafit oksit (GO) Sreeprasad vd (2009) tarafından bildirilen ve modifiye Hummer metodu (1958) olarak bilinen yöntemle grafit tozundan çıkılarak iki aşamada sentezlenmiştir. GO sentezinde ilk aşamada ön oksitlenmiş (pre-okside) grafit oluşumu gerçekleşirken, ikinci aşama sonrasında tamamen oksitlenmiş grafit oksit elde edilmektedir. Ön oksidasyon aşamasında; 3 g grafit tozu  $80^\circ\text{C}$ 'de bekletilen 12,5 mL konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve 2,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  karışımına eklendi. Karışım  $80^\circ\text{C}$ 'de 4-5 saat tutuldu. 5 saat sonra karışıma 0,5 L saf su eklendi. Bir gece bekletildi, süzüldü ve hava atmosferinde kurutuldu. Elde edilen katı ön oksitlenmiş grafit tozudur.

Ön oksitlenmiş grafit tozu iyice kurutulduktan sonra  $0^\circ\text{C}$  su banyosunda bekletilen 115 mL konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içine eklendi. Karışıma  $\text{KMnO}_4$  (6g) reaksiyonun sıcaklığının  $10^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilecek şekilde eklendi.  $\text{KMnO}_4$  ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyonun sıcaklığı  $35^\circ\text{C}$ 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. 2 saatin sonunda sıcaklığın  $50^\circ\text{C}$ 'yi aşmamasına dikkat edilerek 100 mL destile su eklendi.  $35^\circ\text{C}$ 'de 2 saat daha bekletilen karışıma 300 mL daha destile su ve 5 mL %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklendi. Bir gece bekletildi. Üstte biriken süpernetant sıvısı dekante edildi, geri kalan katı kısım süzüldü, %10'luk HCl çözeltisi ve destile su ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katı hava atmosferinde kurutulduktan sonra ağırlıkça %2 olacak

şekilde sulandırılarak metal içeriklerinin giderilmesi için 3 hafta diyalizde bekletildi. GO sentezi Şekil 3.9’da şematik olarak özetlenmiştir.



**Şekil 3.9.** GO sentezinin şematik özeti.

### 3.1.3. Kimyasallar

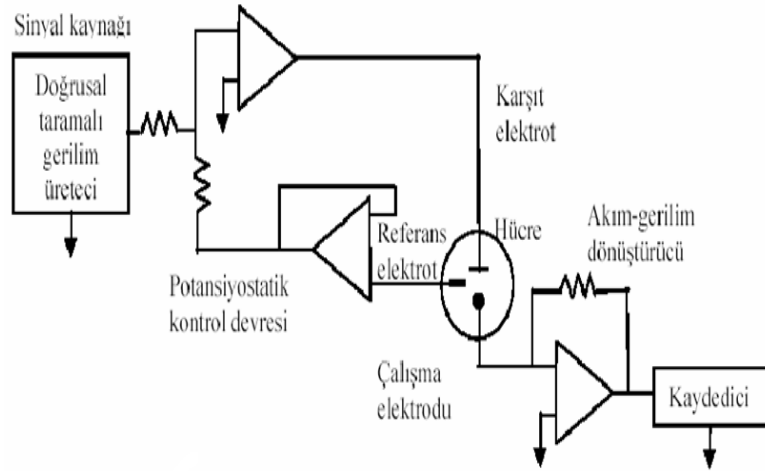
Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- i. Grafit tozu (325 mesh, %99,9995, Alfa Aesar marka)
- ii. Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) (Sigma-Aldrich)
- iii. Potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ) (Sigma-Aldrich)
- iv. Difosfor penta oksit ( $P_2O_5$ ) (Sigma-Aldrich)
- v. Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) (Sigma-Aldrich)
- vi. Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) (Sigma-Aldrich)
- vii. Hidroklorik asit (HCl) (Sigma-Aldrich)
- viii. Nitrik asit ( $HNO_3$ ) (Sigma-Aldrich)
- ix. Potasyum nitrat ( $KNO_3$ ) (Sigma-Aldrich)
- x. Titanyum oksisülfat ( $TiOSO_4$ ) (Sigma-Aldrich)
- xi. Titanyum klorür ( $TiCl_3$ ) (Sigma-Aldrich)

### 3.1.4. Potansiyostat

Potansiyometre (potansiyostat), potansiyel ölçümünde kullanılan klasik bir cihazdır. Johann Christian Poggendorff (1796-1877) tarafından 1841 yılında icat edilmiş ve

standart bir laboratuvar ölçüm tekniği hâline gelmiştir. Elektrokimyasal analizlerde, tayini yapılmak istenen numuneye ait indirgenme veya yükseltgenme akımı ölçülür. Elde edilen bu akım sinyal işlemciye ulaşır ve eğer akım değeri düşükse bir yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılır. Elektrokimyasal analiz cihazı (potansiyostat), referans elektrota karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Şekil 3.10'da bu elektrokimyasal düzenek şematik olarak gösterilmektedir. Bir potansiyostat cihazının temel bileşenleri voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Ayrıca bu potansiyostatlar yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, potansiyel kontrollü kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değışik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir. Tez kapsamındaki elektrokimyasal çalışmalarda, (Bioanalytical Systems) BAS100W Electrochemical Workstation marka işlemsel yükseltgeçli elektrokimyasal analizör kullanıldı.



**Şekil 3.10.** Bir potansiyostat düzeneği ve BAS100W elektrokimyasal analizörü

### 3.1.5. Tavlama işlemi

Metal oksit sentezinde en önemli aşamalardan birisi ara reaksiyonda oluşan metal hidroksit türlerinin ısıl işleme tabi tutulması kısmıdır. Metal hidroksit türü ısıtıldığında adsorplanmış su yapıdan uzaklaşır ve buna bağlı olarak sentezlenmek istenen metal oksit eğer amorf özellikte ise kristalleşebilir. Ayrıca metal oksit filmi farklı kristal yapılarına sahip ise tavlama ortam sıcaklığı ayarlanırsa kristal formları arasında geçiş yapılabilir.  $TiO_2$ 'in iki kristal yapısı olan anataz ve rutile yapıları tavlama sıcaklığından etkilenmekte ve birbirine dönüşebilmektedir. Anataz fazı yaklaşık  $400^\circ C$  sıcaklıkta elde edilirken, rutile fazının sentezinin  $400^\circ C-1200^\circ C$  sıcaklıkta olduğu bildirilmiştir

(Hanaor and Sorrell 2011). Şekil 3.11’de elektrokimyasal olarak sentezlenen  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -ERGO kompozit yapılarının tavlama için kullanılan tavlama fırının resmi verilmiştir.



**Şekil 3.11.** Tavlama fırını resmi

Tavlama fırınında iç sıcaklık ve fırın sıcaklığını gösteren göstergeler mevcut olup, sistemden  $\text{N}_2$  veya  $\text{O}_2$  gazı geçirilerek tavlama işlemi yapılabilmektedir. Deneylerimizde ITO elektrot yüzeyinde sentezlenen  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -ERGO kompozitleri hava ortamında  $400^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile tavlama yapılmıştır.

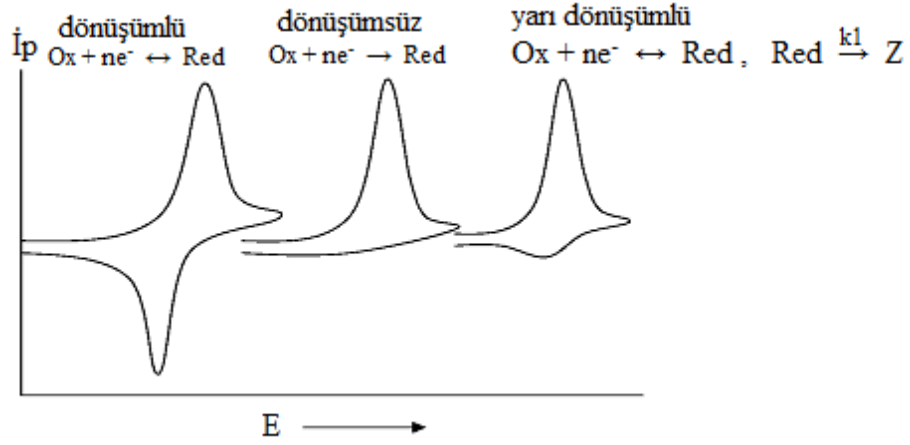
## 3.2. Yöntemler

### 3.2.1. Dönüşümlü voltametri

Voltametri tekniği analitik kimyada ve değişik endüstriyel süreçlerde kullanılan bir elektroanalitik metot olup, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında potansiyel uygulandığında elektrotta meydana gelen akımın ölçülmesiyle analit hakkında bilgi edinilen bir grup yöntemi kapsar. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan en yaygın tekniktir.

Klasik elektrokimyasal yöntemler içinde en tanınmış olanı polarografi olmasına rağmen son yıllarda en büyük gelişmeyi dönüşümlü voltametri göstermiştir. Bunun sebebi; deneysel şartların hem ucuz hem de her yerde gerçekleştirilebilir olmasıdır. Diğer bir avantajı ise çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarının araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilen elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi reaksiyon hakkında tüm verilerin bu deneyler sonucu elde edilebilmesidir. Dönüşümlü voltamogramlardan; redoks prosesleri, termodinamik veriler, elektron transferi ve sonrasında gelen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde edilebilir. Bu yüzden dönüşümlü voltametriye elektrokimyasal spektroskopi de denir. Voltametrde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır ve bu uyarma sinyalleri, yönteme göre karakteristik akım oluşturur. Dönüşümlü voltametrde, çalışma elektroduna önce  $E_1$  potansiyelinden  $E_2$  potansiyeline sonra tekrar  $E_1$  potansiyeline olacak şekilde zamana bağlı olarak potansiyel sinyali gönderilir ve elde edilen potansiyel zaman diyagramı kaydedilir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrodunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir. Çalışma elektroduna verilen potansiyel belirli bir alan içinde hem ileri hem de geriye doğru olabilir ve bu esnada elektrotta meydana gelen akım ölçülür. Bunun için “potansiyostat” adı verilen potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır.

Elde edilen voltamogramların şekli elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun tersinir ya da tersinmez olmasına bağlı olarak değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir (Şekil3.12). Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.



**Şekil 3.12.** Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar

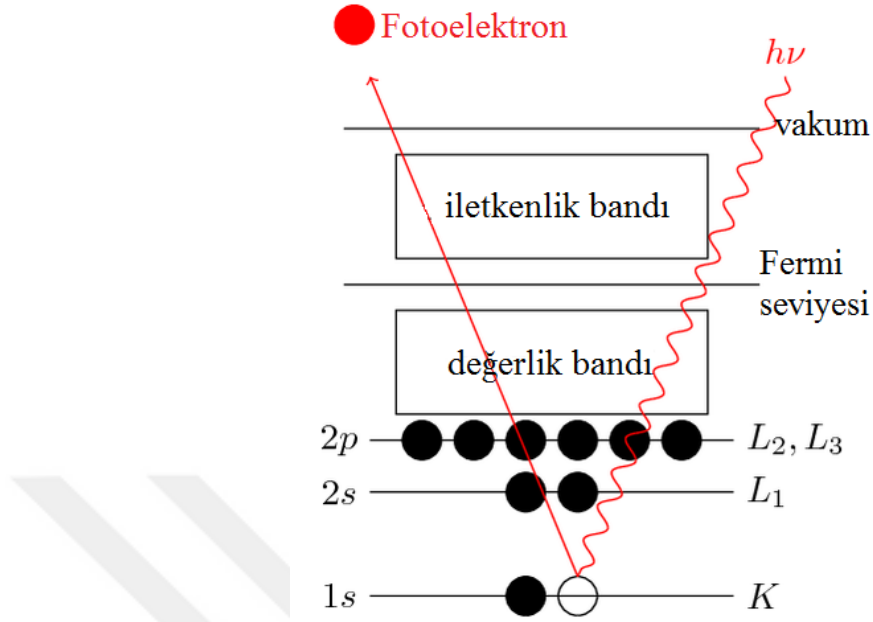
Şekil 3.12'deki dönüşümlü voltamogram için; eğer yükseltgenen madde kimyasal bir reaksiyona girmemiş ise pik potansiyelinin aşılmasından kısa bir süre sonra 57 mV'luk bir kayma ile ikinci ters yönlü pik oluşur. Bu durumda pik yükseklikleri eşit olmaktadır. Potansiyel değişim hızı yükseldiğinde, bu pik arasındaki potansiyel farkı yükselecek pik arası mesafe artacaktır. Pik yüksekliği konsantrasyona, difüzyon sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlıdır. Yalnız, difüzyon ile yük geçişi karşılaştırılabilirse tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Yük geçişinin engellendiği durumlarda pik potansiyeli, tarama hızına bağlı olarak değişiklik gösterir, ileri ve geri yöndeki piklerin karşılaştırılması sonucu elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonların kinetik parametreleri hakkında fikir edinilebilir. Özellikle reaksiyonun tersinirliği hakkında önemli bilgiler sunan dönüşümlü voltametri, reaksiyon mekanizmasının tayininde de kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi ve  $\text{TiO}_2$  nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı.



### 3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

#### 3.2.2.a. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Bir yüzey analiz yöntemi olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) 1981 yılında fizik dalında Nobel ödülü kazanan K. Siegbahn tarafından geliştirilmiştir. XPS tekniği kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılmaktadır. XPS, yüzey atomlarının iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır (Şekil 3.13). 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 bilgiler vermekle kalmaz aynı zamanda incelenen elementin bileşik yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da fikirler verir. Alınan XPS spektrumundaki tepelerin (pik) enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir. Hatta,  $Si^0$  ve  $Si^{4+}$  da olduğu gibi farklı değerliğe sahip atomların dahi ayrılması mümkündür. Ayrıca, tepe alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür.



**Şekil 3.13.** XPS yönteminin temel prensibi

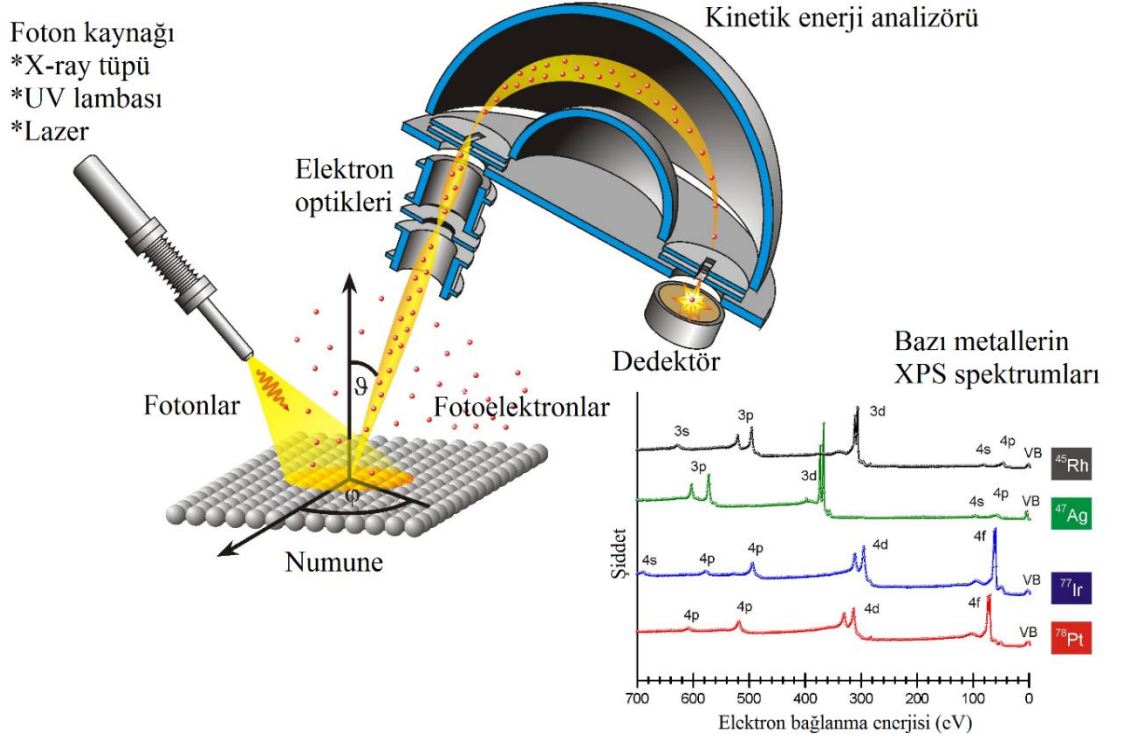
X-ışını absorpsiyon ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi de,



denklemine göre çalışırlar. Birincisinde, örnek bir polikromatik kaynak ile ışınlandırılır. Absorblanan ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir; bunun için bir X-ışını spektrometresi kullanılır. İkincisinde kaynak bir monokromatik ışındır ve çıkan elektronun enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülür. Çıkan elektronun kinetik enerjisi  $E_k$ , elektronun bağlanma enerjisinin hesaplanmasında kullanılır:

$$E_b = h\nu - E_k \quad (3.5)$$

Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için özeldir ve bu nedenle de elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir. XPS cihazının çalışma prensibi Şekil 3.14'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.14.** XPS spektrumu oluşumunun şematik gösterimi

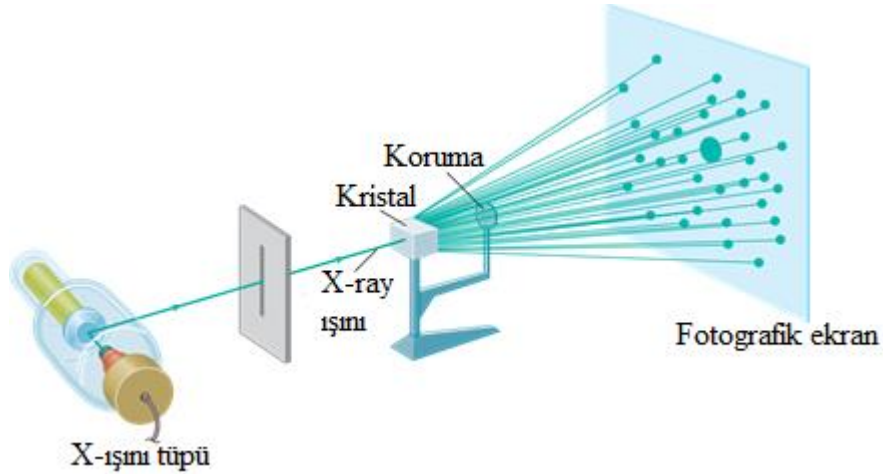
XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranı deneysel olarak hesaplanabilir. Bu oran, teorik olarak hesaplanan oran ile karşılaştırılmak suretiyle, modifiye yüzeyin elde edilip edilemediği hakkında fikir verebilir. Deneysel oran hesabı için kıyaslanacak atomların bağlanma enerjisi bölgesi XPS ile taranıp, fit programları ile pik bölgesi altındaki alanlar hesaplanarak elementler arası bir oran elde edilebilir. Kompozit malzemelerin karakterizasyonunda metal atomlarının metalik formda bulunmasının tespiti ve grafen oksitinin indirgenmesindeki fonksiyonel grupların yüzdesel dağılımlarındaki değişikliğin kontrolü için XPS spektrumu kullanılmıştır.

### 3.2.2.b. X-ışınları kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımı basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha karmaşık yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklık, kristal boyutu ve kusurları, kimyasal bileşimleri, fiziksel özellikleri

ve faz yapıları hakkında bilgi veren analitik bir tekniktir. Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgiyi sağladığından dolayı XRD kristal yapıdaki bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. XRD'nin çalışma prensibinin temeli, numune ile etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır.

XRD cihazında X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel olan X-ışınları, daha sonra dönebilen bir kristal düzlemine gelir (Şekil 3.15). Kırınım yüzeysel bir olay değildir yani kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de X-ışınları ulaşmaktadır. X-ışınları demeti düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine çarparsa, taneciklerin düzensizliğinden kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olur, ışınlar birbirlerini söndürürler ve kırınım gerçekleşmez. Bu durumun sonucu olarak kristale ait kırınım piki gözlenmez.



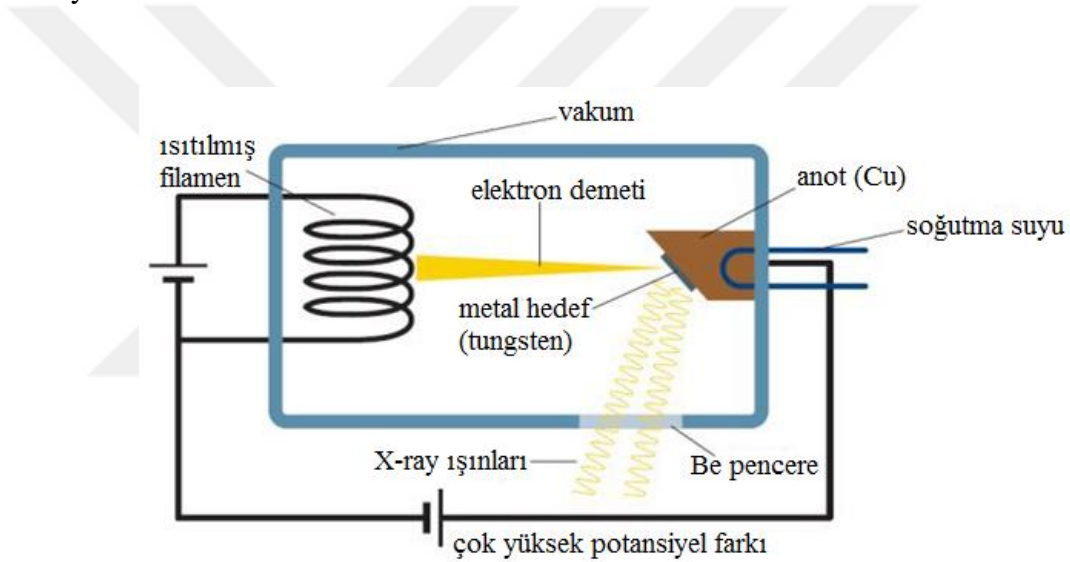
**Şekil 3.15.** XRD cihazının çalışma prensibi

XRD çalışmalarında, dalga boyu aralığı;  $10^{-5}$ - $10^2$  Å aralığında olan monokromatik X-ışınları X-ışını tüpleri kullanılarak elde edilir (Şekil 3.16). Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir katot (tungsten gibi) filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar 100 kV'luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hareket eden yüklü

parçacıklar aniden durdurulduğunda, kinetik enerji kayıpları ile uyumlu fotonlar yayınlarlar. Yüksek enerjili elektronlar bir anota (bakır gibi) hedefe çarptırılırlarsa, enerjilerini kaybederek X-ışınları bölgesinde sürekli radyasyon yayınlarlar. Yayınlanan enerji, aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$E=hc/\lambda \quad (3.6)$$

Burada; h: Planck sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s), c: ışık hızı ( $3 \times 10^8$  m/s),  $\lambda$  ise X-ışınının dalga boyudur.



**Şekil 3.16.** Bir X-ışını tüpü

Bragg kanunu olarak bilinen;

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.7)$$

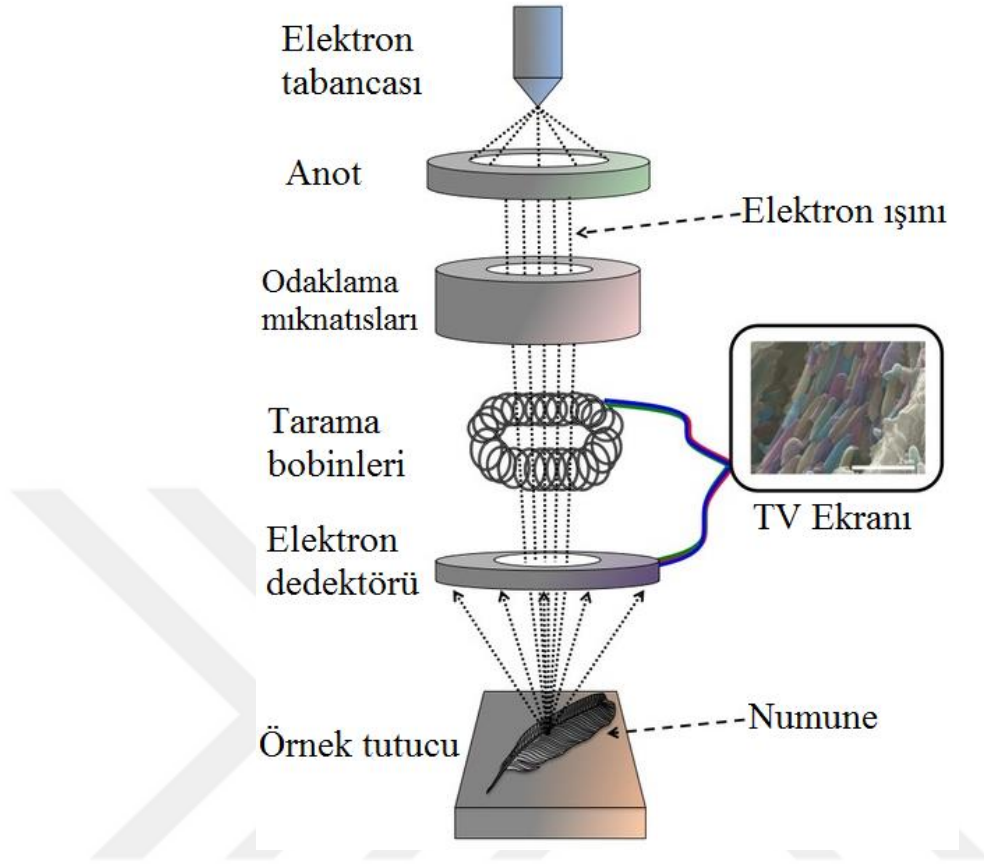
bağıntısı sayesinde kristalde bulunan atom düzlemleri arasındaki mesafe kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Bu denklemde;  $\theta$  Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve  $\lambda$  (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bunun dışındaki tüm açılarda olumsuz girişim

meydana gelir. Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max. marka X-ışınları difraktometresi ile yapıldı.

Bu tez kapsamında XRD tekniği elektrokimyasal olarak sentezlenen TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozit yapılarının kristal analizini aydınlatmak için kullanılmıştır.

### **3.2.2.c. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Elektrokimyasal olarak biriktirilen malzemenin morfolojisini, 2 boyutlu çekirdekleşme ve büyüme kinetiğini tartışabilmek için STM, AFM, SEM ve TEM gibi görüntüleme teknikleri kullanılmaktadır. SEM tekniği film kalınlığının önemi olmaksızın, temel olarak malzemenin yüzeyinde küçük bir noktaya gönderilen elektron demetleri yardımıyla yüzeyden saçılan ikincil elektron sinyallerini algılayarak numunenin bileşimi, kristallografik özellikleri, morfolojik ve topografik yapısı hakkında bilgi verir (Şekil 3.17).



**Şekil 3.17.** SEM cihazının çalışma prensibi

Yüksek voltajda ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimleri incelendiğinde, yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Taramalı elektron mikroskobu metal, seramik, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerini karakterize edilmesinde kullanılmaktadır.

#### **3.2.2.d. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)**

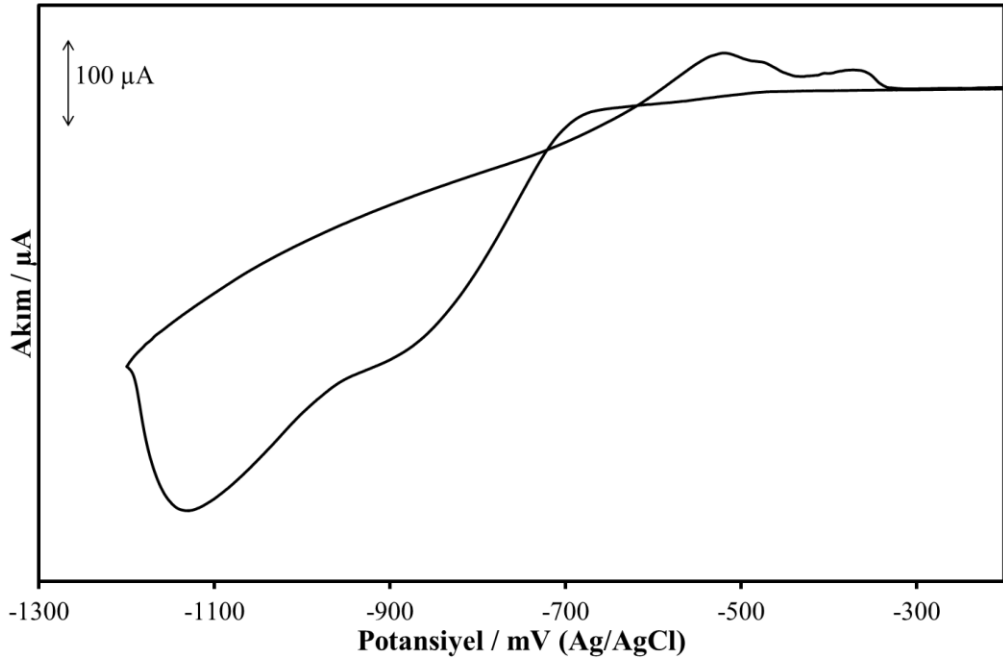
EDS tekniği sayesinde numune yüzeyinin kalitatif ve kantitatif tayini yapılabilmekte ve numune içerisinde istenmeyen elementlerin varlığı tespit edilebilmektedir. EDS analizleri genellikle SEM cihazına adapte edilen aparat ile kombinlenmiştir. Numune yüzeyine gönderilen yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileştiğinde, yüzeyden geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, ikincil elektronlar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlar oluşur. Bu elektron türlerinden geri saçılmış ve ikincil e<sup>-</sup>'lar SEM'in temelini oluşturur. EDS'in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedeki elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışınının 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.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

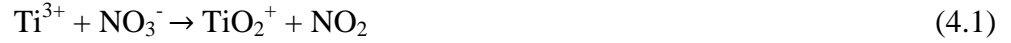
### 4.1. TiO<sub>2</sub>'in Katodik Depozisyonu

TiO<sub>2</sub>'in katodik depozisyonunda öncelikle kullanılan Ti metal tuzunun etkisi araştırıldı. Bu amaçla TiCl<sub>3</sub> ve TiOSO<sub>4</sub> tuzları ile dönüşümlü voltamogramlar alındı. TiO<sub>2</sub> filminin elektrokimyasal olarak depozisyonu için ortamda nitrat iyonlarının da bulunması gerekir. 25 mM TiCl<sub>3</sub>, 0,1 M KNO<sub>3</sub> ve 0,5 M HCl'ten oluşan elektrolit ortamında ITO elektrodun dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

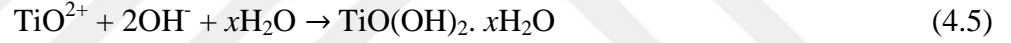


**Şekil 4.1.** TiCl<sub>3</sub> çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

TiCl<sub>3</sub> tuzu kullanılarak yapılan katodik depozisyonunda yaklaşık -860 mV ve -1100 mV'ta iki indirgenme piki görülmektedir. Bu katodik piklerden -860 mV bölgesindeki pik ITO substrat yüzeyinde öncelikle sulu ortamda NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonlarına indirgenmesine karşılık gelmektedir (Reaksiyon 4.1). Bu indirgenmeye ait reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



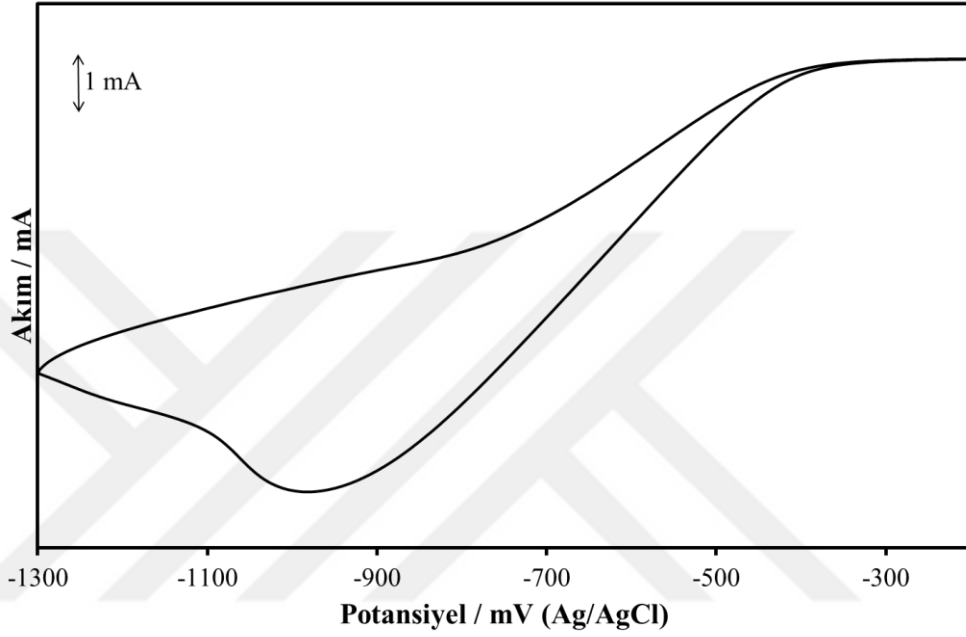
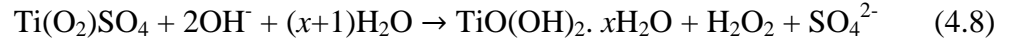
Daha negatif potansiyel bölgesine gidildiğinde eş zamanlı olarak  $\text{NO}_3^-$  iyonlarının  $\text{OH}^-$  iyonu vermek üzere parçalanması ve  $\text{Ti}^{3+}$  ile  $\text{NO}_3^-$  arasındaki reaksiyondan oluşan  $\text{TiO}^{2+}$  türünün elektrot yüzeyine gelişinden kaynaklanan -1100 mV'ta yayvan bir indirgenme piki görülmüştür (Huang *et al.* 2010).  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  oluşumu geri dönüşümsüz bir süreçtir. Bu aşamadaki reaksiyonlar:



Elektrot yüzeyine biriken  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  jelimsi yapısı ısı ile işleme tabi tutulduğunda kolaylıkla  $\text{TiO}_2$  vermek üzere parçalanabilir.  $\text{TiO}_2$ 'in katodik depoizasyon işlemi bu jel aşamasında sonlandırılır.

Ti kaynağı olarak  $\text{TiOSO}_4$  tuzu kullanıldığında  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in çözelti içerisine ilave edilmesi ile titanyum tuzunun öncelikle kimyasal olarak oksidasyonu sağlanır ve  $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{SO}_4$  ara ürünü oluşur (Reaksiyon 4.6).  $\text{NO}_3^-$  ise çözeltide hidroksit  $\text{OH}^-$  iyonlarını oluşturacak şekilde indirgenir (Reaksiyon 4.7).  $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{SO}_4$  ara ürünü ile  $\text{NO}_3^-$ 'tan gelen  $\text{OH}^-$  iyonları tepkimeye girer ve  $\text{TiCl}_3$  ortamında olduğu gibi  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  formuna dönüşür (Reaksiyon 4.8). Sonrasında bu ürünün hidrolizi ile  $\text{TiO}_2$  elde edilir (Reaksiyon 4.9).





**Şekil 4.2.** 0,04M TiOSO<sub>4</sub>, 0,1M KNO<sub>3</sub> ve 0,2M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ITO elektrodun dönüşümlü voltamogramı.

TiOSO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde ITO elektrot ile alınan voltamogram Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu voltamogramda TiCl<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde alından farklı olarak yaklaşık -1000 mV’ta tek pik görülmüştür. Bu pik NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonunun elektron alış-verişi ile indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. (Karuppuchamy *et al.* 2002). TiOSO<sub>4</sub> tuzundan TiO<sub>2</sub> elde edilirken çözelti ortamında renk değişikliği meydana geldi. Daha önce literatürde belirtildiği gibi TiOSO<sub>4</sub> çözeltisine NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ilave edildiğinde önce renk beyaz olmakta asit ilavesi ile renk turuncu-beyaz renge dönüşmektedir (Karuppuchamy *et al.* 2002). Çözeltilerimizin renk değişimi Şekil 4.3’te resim olarak gösterilmiştir.

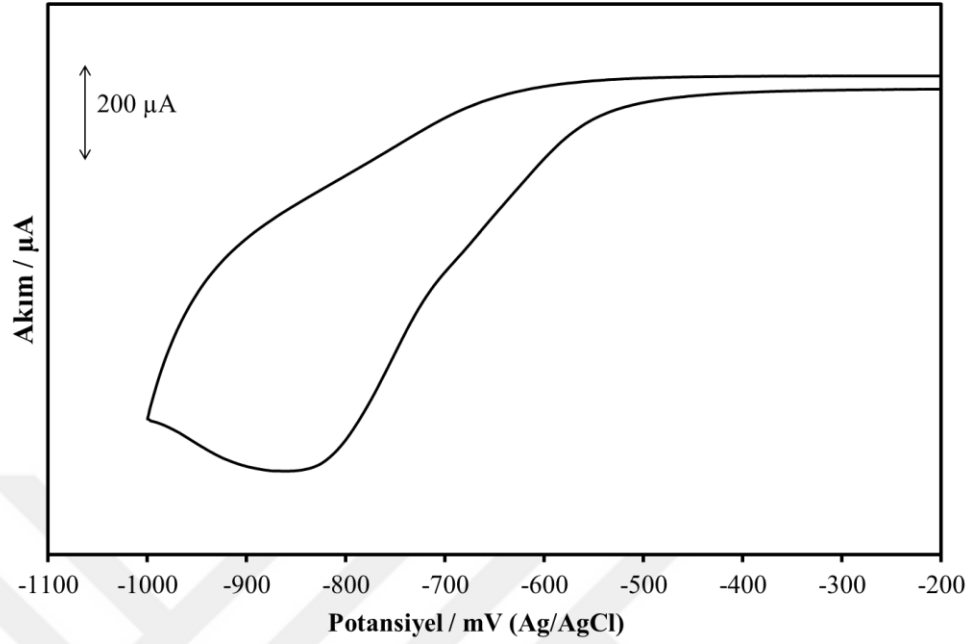


**Şekil 4.3.**  $\text{TiOSO}_4$  çözeltisinde meydana gelen renk değişimi

$\text{TiO}_2$ 'in katodik depozisyonunda kullanılacak  $\text{TiCl}_3$  ve  $\text{TiOSO}_4$  tuzlarının her ikisi için de  $-1000$  mV'tan sonra elektrokimyasal depozisyonun yapılabileceği görülmüştür.  $\text{TiCl}_3$  tuzundan zamanla  $\text{Cl}_2$  gazı oluşumundan dolayı tuz bileşimi değiştiği için deneylere  $\text{TiOSO}_4$  tuzu ile devam edilmiştir.

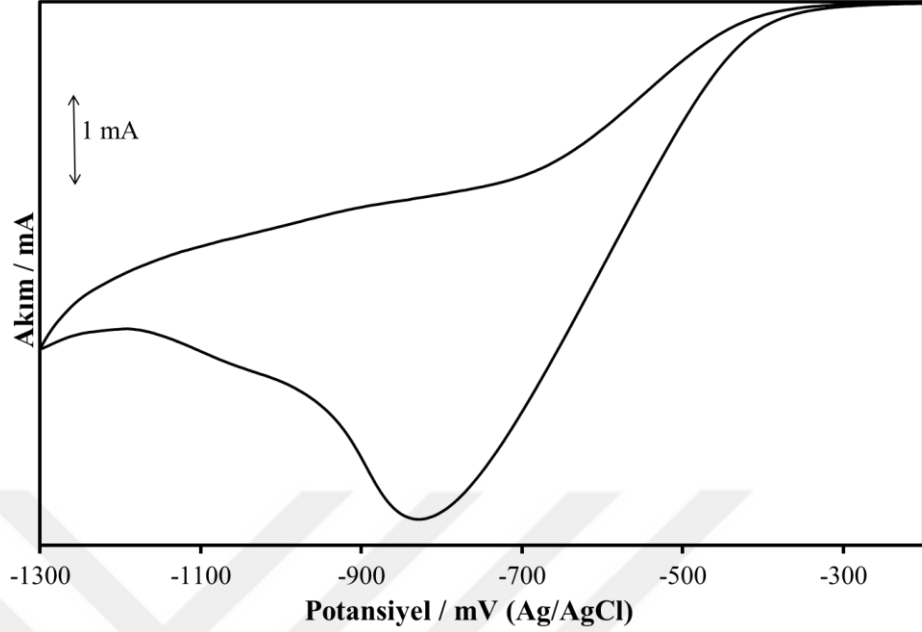
#### **4.2. $\text{TiO}_2$ /ERGO Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi**

GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi daha önce grubumuz tarafından Au (111) elektrot kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiştir (Doğan *et al.* 2013). Au elektrot yüzeyinde GO süspansiyonunda yapılan voltametrik incelemelerde GO'teki farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplarının tamamının yüzeyden uzaklaştırılabilmesi için  $-0,9$  V (Ag/AgCl referans) potansiyel değerinin uygun olduğu tespit edilmiştir. Deneylerimizde ERGO yapısının sentezi  $1$  mg/mL GO içeren  $0,1$  M  $\text{KNO}_3$  çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi (Şekil 4.4). ITO elektrot yüzeyinde GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi için alınan voltamograma göre  $-1000$  mV potansiyel değerinde GO yapısı ERGO'e indirgenebilir.



**Şekil 4.4.** ITO elektrodun GO çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı

TiO<sub>2</sub>-ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi için öncelikle TiOSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve KNO<sub>3</sub> çözeltisi ile GO çözeltisi karıştırıldı. Karışım çözeltisine tek potansiyel uygulanarak kompozit filminin elektrot yüzeyinde depozit olması sağlandı. TiOSO<sub>4</sub> ile GO karışım çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.5'te verilmiştir.



**Şekil 4.5.** TiOSO<sub>4</sub> ile GO karışım çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

Şekil 4.4'teki voltamograma göre karışımda gözlenen pikin potansiyeli, sadece TiOSO<sub>4</sub> ortamında alındıktan voltamogram pik potansiyelinden yaklaşık 200 mV daha pozitive kaymıştır. Bu kayma GO ile TiOSO<sub>4</sub> karıştırıldığında GO'deki oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından dolayı çözeltinin pH'sında meydana gelen kaymadan kaynaklanabilir. Karışım ortamındaki voltamogramdan TiO<sub>2</sub>-ERGO nanokompozitlerinin sentezi -1100 mV sabit potansiyelin 2 saat süreyle uygulanması ile gerçekleştirildi.

### 4.3. TiO<sub>2</sub> Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

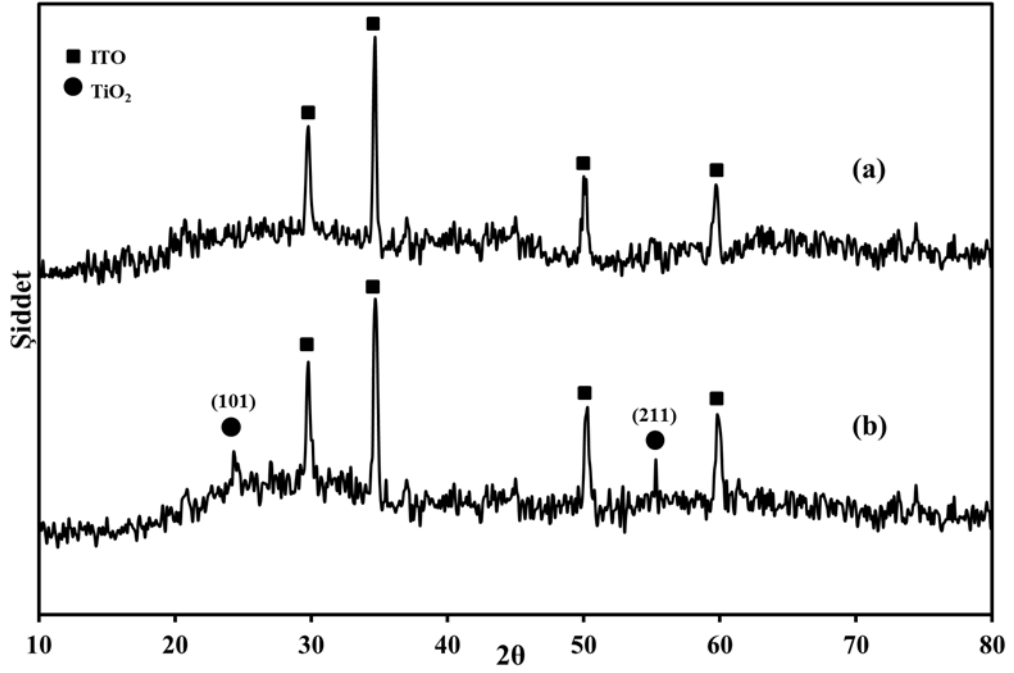
#### 4.3.1. TiO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal karakterizasyonu

TiO<sub>2</sub> filmlerinin SEM, XRD, EDS ve XPS teknikleri kullanılarak analitik ve morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde sentezlenen filmler için Ti ve oksijen yapısına ait karakteristik pikler araştırılmıştır.

TiO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal karakterizasyonu için öncelikle kristal yapısının aydınlatılması amacıyla XRD spektrumu alınmıştır. TiO<sub>2</sub> filmlerinin ısı işleme tabi tutulmasına bağlı olarak kristal yapılarında değişiklik olduğu bilindiğinden, tavlama öncesi ve tavlama sonrası XRD spektrumlarında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Tavlama öncesi alınan XRD spektrumunda substrat olan ITO yapısına ait 31°, 35°, 50° ve 61° derecede ki pikler baskın olarak gözlenmiş herhangi bir TiO<sub>2</sub> kristal yapısı tespit edilememiştir (Şekil 4.6.a). Tavlama sonrasında özellikle yaklaşık 25° ve 55°'lerde gözlenen kırınım pikleri(Şekil 4.6.b) TiO<sub>2</sub>'in anataz kristal yapılarına karşılık gelmektedir.(JCPDS card no. 71-1166) (Şekil 4.6.b). XRD spektrumunda gözlenen piklerden faydalanılarak Scherrer denklemi sayesinde kristal boyutu ölçülebilir (Mao *et al.* 2014).Bu denklem:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (4.10)$$

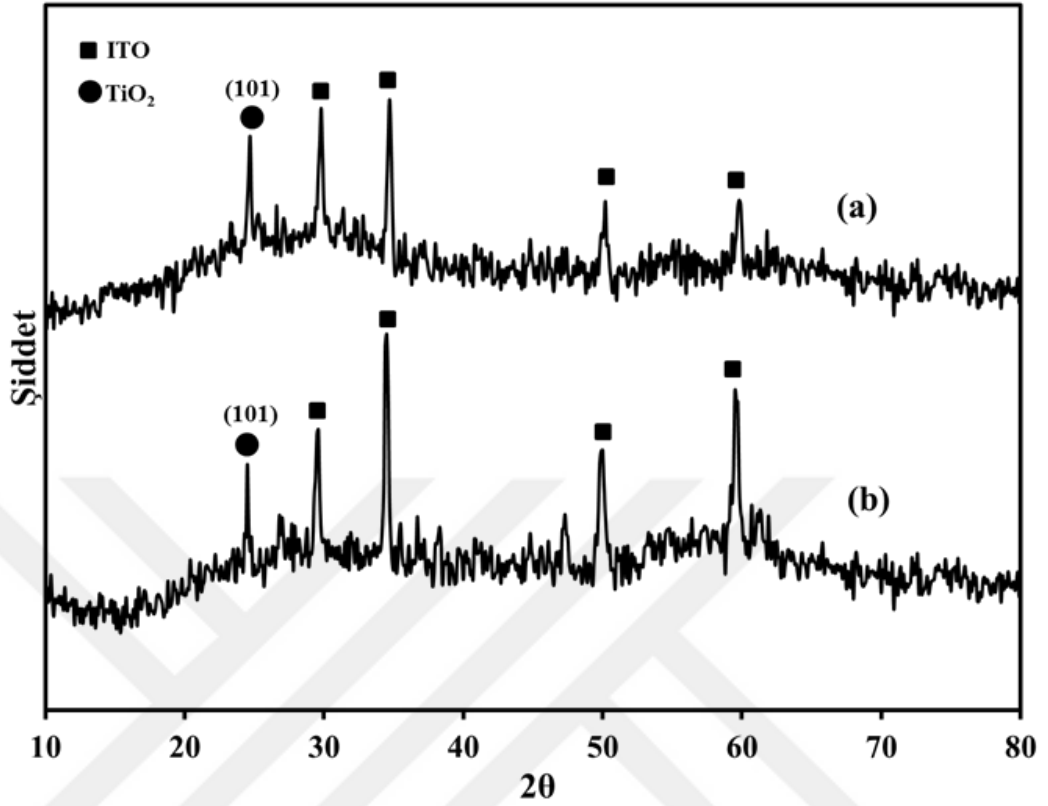
Bu denklemde d ortalama partikül boyutu (nm),  $\lambda$  X ışını kaynağı olarak kullanılan ışığın dalga boyu (1,5418 Å),  $\beta_{1/2}$  kırınım pikinin yarı pik genişliğinin  $\theta$  cinsinden açısıdır. Scherrer eşitliği kullanılarak TiO<sub>2</sub> kristallerinin boyutu hesaplanmıştır. 25° kırınım piki için partikül boyutu 29,5 nm olarak belirlenirken, 55° kırınım piki için ise 47,8 nm olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.6.**  $\text{TiO}_2$  ince filmlerinin a) tavlama öncesi b) tavlama sonrası XRD spektrumları

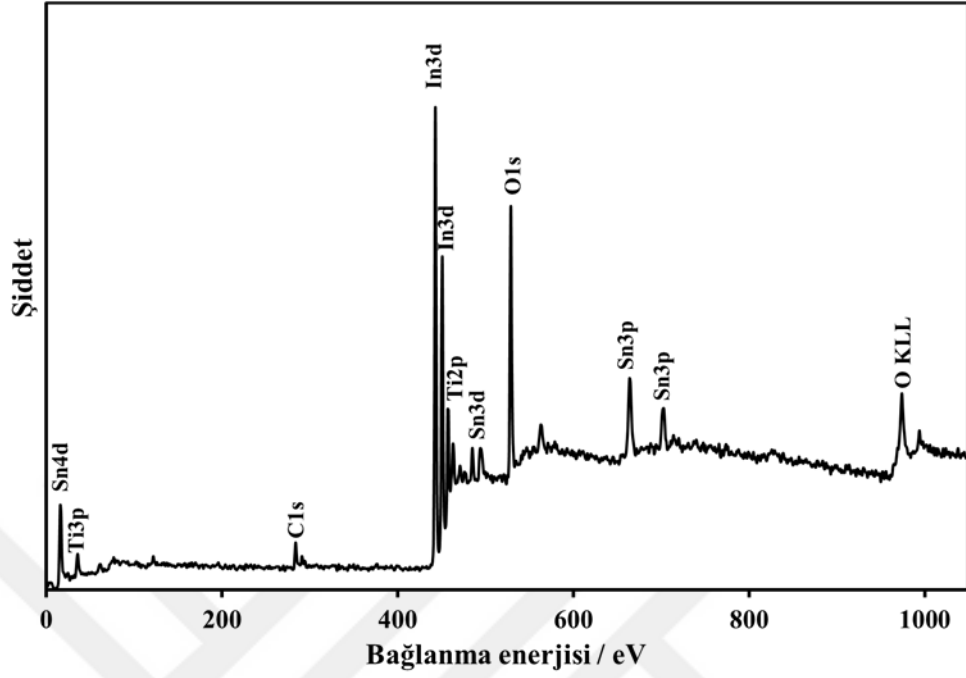
Aynı ortam şartların da (çözelti, potansiyel, sıcaklık, pH, substrat, tavlama sıcaklığı ve süresi) farklı sürelerde elektrokimyasal olarak sentezlenen  $\text{TiO}_2$  filmi için XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.7). Bu spektrumda depozisyon süresi arttıkça  $25^\circ$ 'deki anataz  $\text{TiO}_2$  kırınım pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç anataz- $\text{TiO}_2$  filminin elektrodepozisyonunda zamanın etkileyici bir faktör olduğunu ispatlamaktadır.





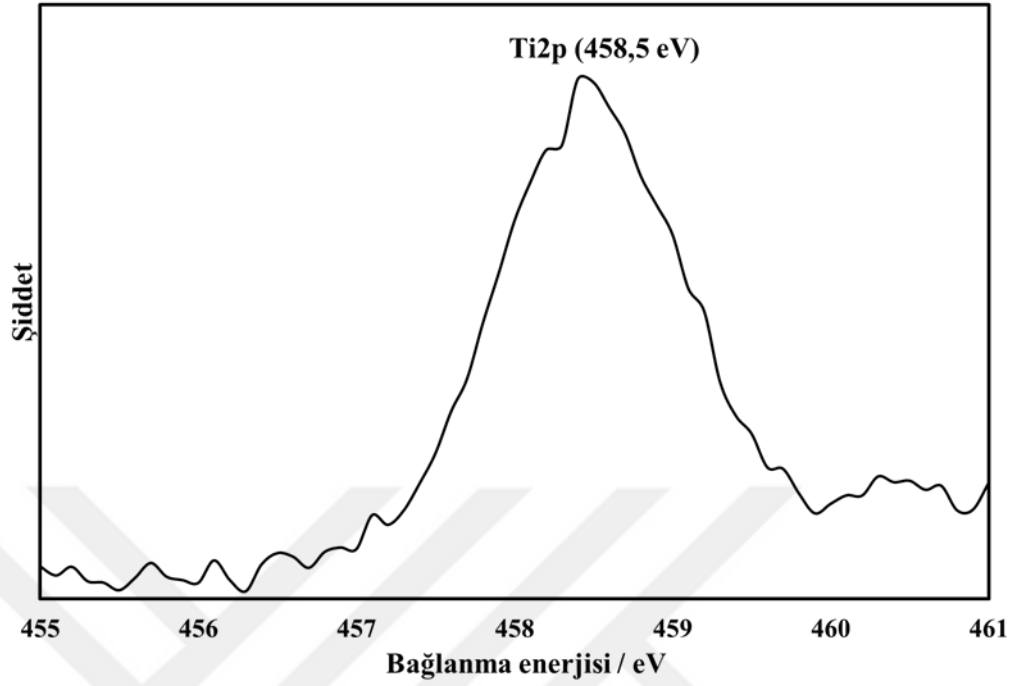
**Şekil 4.7.** Farklı sürelerde depozit edilen TiO<sub>2</sub> filmlerinin XRD spektrumları a) 10 saat b) 3 saat.

TiO<sub>2</sub> filmlerindeki titanyum ve oksijen elementlerinin bağlanma enerjisi kullanılarak oksit filmin yapısal karakterizasyonu araştırılmıştır. -1100 mV'ta 2 saat süreyle elektrokimyasal olarak depozit edilmiş ve sonrasında 400°C'de 2 saat süreyle tavllanmış TiO<sub>2</sub> filmine ait XPS spektrumu Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Geniş ölçekli alınan spektrumda substrat olarak kullanılan ITO'ya ait pikler ile TiO<sub>2</sub>'ten kaynaklanan Ti2p<sub>1/2</sub> (464,1 eV), Ti2p<sub>3/2</sub> (458,5 eV) ve O1s (529,9 eV) pikleri gözlenmiştir. Metal oksit yapısındaki Ti ve O elementlerinin oksidasyon derecelerinin belirlenmesi için XPS bölgeleri ayrıca açık olarak Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



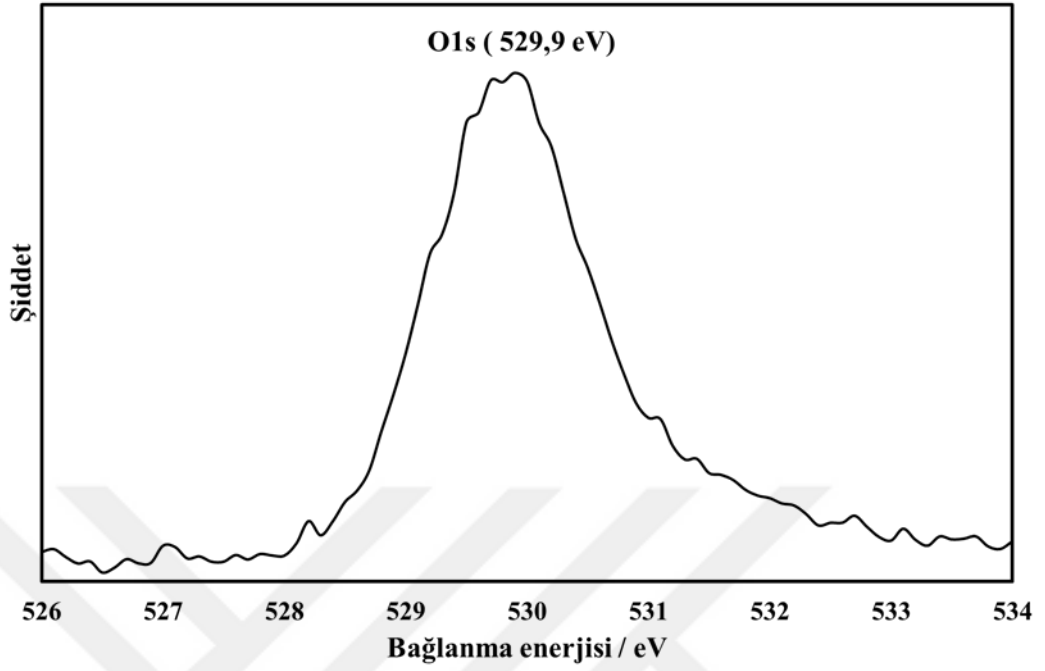
**Şekil 4.8.** TiO<sub>2</sub> filminin XPS spektrumu

Şekil 4.9’da Ti elementinin 2p enerji bölgesine ait spektrumda pik gözlenir. Bu pik 458,5 eV bağlanma enerjilerinde ortaya çıkar. Ti2p<sub>3/2</sub> elektronları için gözlenen bu eV değeri Ti<sup>+4</sup> oksidasyon basamağındaki fotoelektronlarına karşılık gelir (Wang *et al.* 2012).



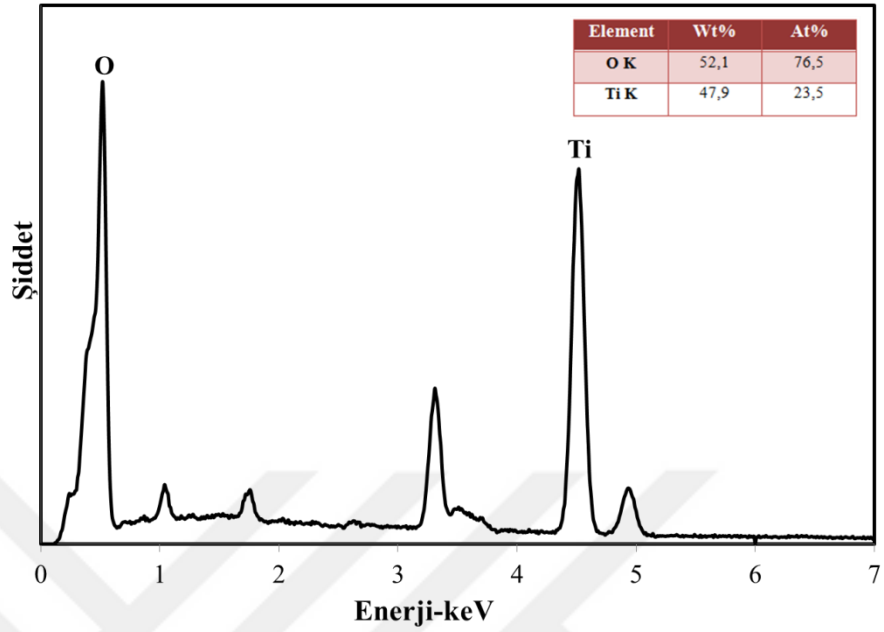
**Şekil 4.9.** Ti 2p orbital elektronlarının XPS spektrumu

TiO<sub>2</sub> filmindeki O 1s bölgesi için alınan XPS spektrumunda, oksijen elementinin metal oksit formunda bulunmasına karşılık gelen 530 eV değerinde tek bir pik gözlemlendi (Şekil 4.10). TiO<sub>2</sub>'in oluşumu esnasında ara ürün olarak meydana gelen TiO(OH)<sub>2</sub> yapısından kaynaklı herhangi bir hidroksil (-OH) grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu durum tavlama işlemi ile bütün TiO(OH)<sub>2</sub> yapılarının TiO<sub>2</sub>'e dönüştüğünü ifade etmektedir.



**Şekil 4.10.** O1s orbital elektronunun XPS spektrumu

TiO<sub>2</sub> filminin yapısal olarak safsızlık içermediğinin ve stokiyometrik bileşiminin belirlenmesi için EDS spektrumu alınmıştır (Şekil 4.11). Bu spektrumda Ti, O ve substrat olan ITO'dan kaynaklanan piklerden başka herhangi bir elemente ait pik gözlenmemiştir. Bu durum elementel boyutta saf TiO<sub>2</sub> filmlerinin oluşumunu desteklemektedir. Element bileşimlerine bakıldığında ise substrat olarak kullanılan indiyum kalay oksitten gelen oksijenden dolayı Ti'un O'ye göre oranı küçük çıkmıştır.

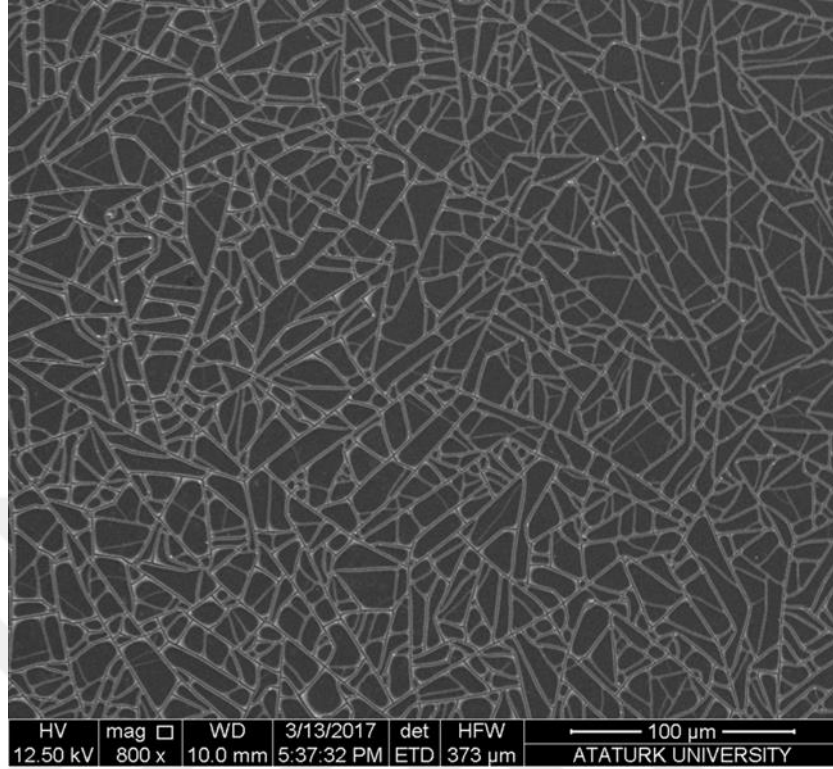


**Şekil 4.11.** TiO<sub>2</sub> filminin EDS spektrumu

TiO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal karakterizasyonunda, TiOSO<sub>4</sub> içeren çözelti ortamında 2 saat -1100 mV sabit potansiyel uygulandığında ve 400°C'de 2 saat tavlama yapıldığında elektrot malzemesi yüzeyinde saf TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin elde edilebileceği tespit edildi.

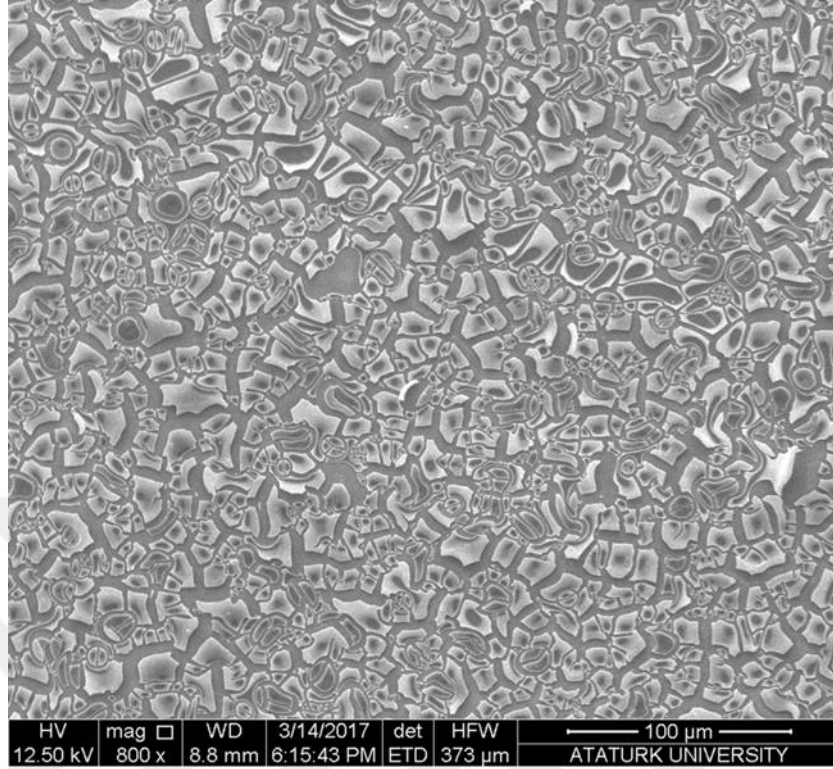
#### 4.3.2. TiO<sub>2</sub> filmlerinin morfolojik karakterizasyonu

TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin katodik depozisyonu yapıldıktan sonra tavlama öncesi ve tavlama sonrası yüzeyin morfolojik karakterizasyonu SEM tekniği ile gerçekleştirildi. Tavlama öncesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde ITO yüzeyinde kabuk şeklinde görünen yapılar tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Bu farklı büyüklüklerdeki kabuk yapılarının üçgen ve dikdörtgen gibi farklı büyüme şekillerinde olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.12.** TiO<sub>2</sub> filminin tavlama öncesi alınan SEM görüntüsü

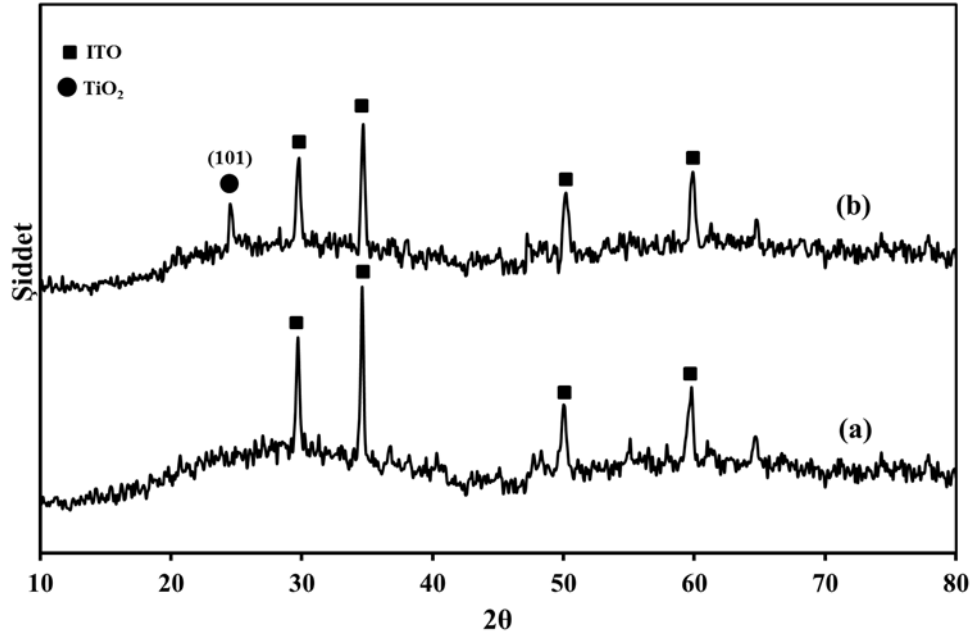
TiO<sub>2</sub> filmleri 400°C’de 2 saat ısıl işleme tabi tutulduğunda, tavlama öncesinde gözlenen kabuk yapıları ara form olarak elde edilen TiO(OH)<sub>2</sub> yapısından su kaybettiği için birbirinden uzaklaşmakta, kıvrılmakta ve boyut olarak küçülmektedirler (Şekil 4.13).



**Şekil 4.13.** TiO<sub>2</sub> filminin tavlama sonrası alınan SEM görüntüsü

#### **4.4. TiO<sub>2</sub>-ERGO Kompozitinin Yapısal Karakterizasyonu**

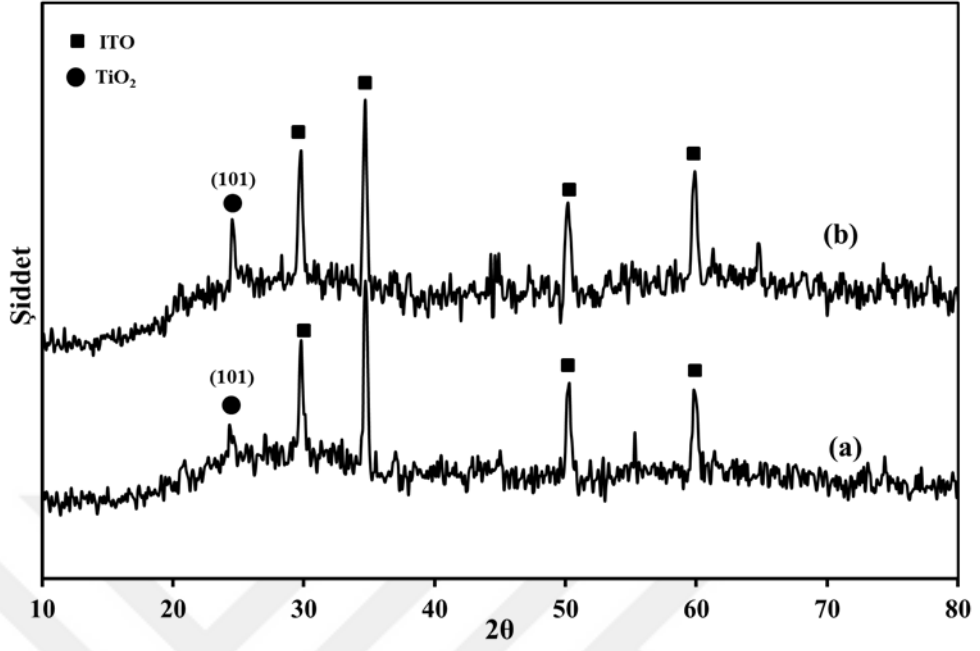
ITO substrat yüzeyinde TiO<sub>2</sub> filmlerinin katodik depozisyon şartları belirlendikten sonra GO'in (1 mg/ml) KNO<sub>3</sub> içerisindeki süspansiyonu ile 0,04 M TiOSO<sub>4</sub>, 0,1 M KNO<sub>3</sub>, 0,2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi karıştırılmış ve -1100 mV sabit tek bir potansiyel uygulanarak TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozit filmlerinin elektrot yüzeyine depozisyonu sağlanmıştır. 2 saat depozit edilmiş TiO<sub>2</sub>-ERGO kompoziti için de ısıl işlemin etkisi XRD spektrumu alınarak Şekil 4.14'te incelenmiştir.



**Şekil 4.14.** TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozitinin tavlama öncesi ve sonrası alınan XRD spektrumları

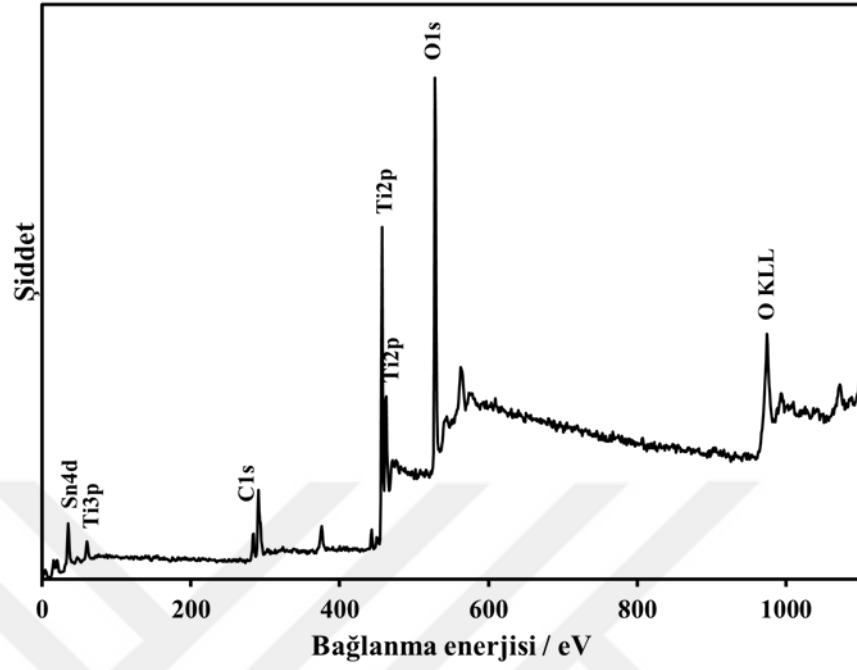
TiO<sub>2</sub>-ERGO kompoziti için alınan XRD spektrumunda, sadece TiO<sub>2</sub> için alınan spektruma benzer şekilde tavlama işleminden sonra anataz yapısına ait kırınım piki gözlenmiş ve kompozit yapıya da TiO<sub>2</sub> gibi ısıl işlem uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Kompozitteki ERGO yapısına ait kırınım piki TiO<sub>2</sub>'in anataz piki ile çakışık durumdadır. Bu nedenle aynı şartlarda sadece TiO<sub>2</sub> için alınan XRD spektrumu ile TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozitine ait XRD spektrumu Şekil 4.15'te karşılaştırılmıştır. Bu XRD spektrumları karşılaştırıldığında kompozit malzemeye ait yaklaşık 25°'deki kırınım pik şiddeti artmıştır. GO'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucunda elde edilen ERGO filminin (002) kristal formundan dolayı pik şiddeti artış göstermiştir.



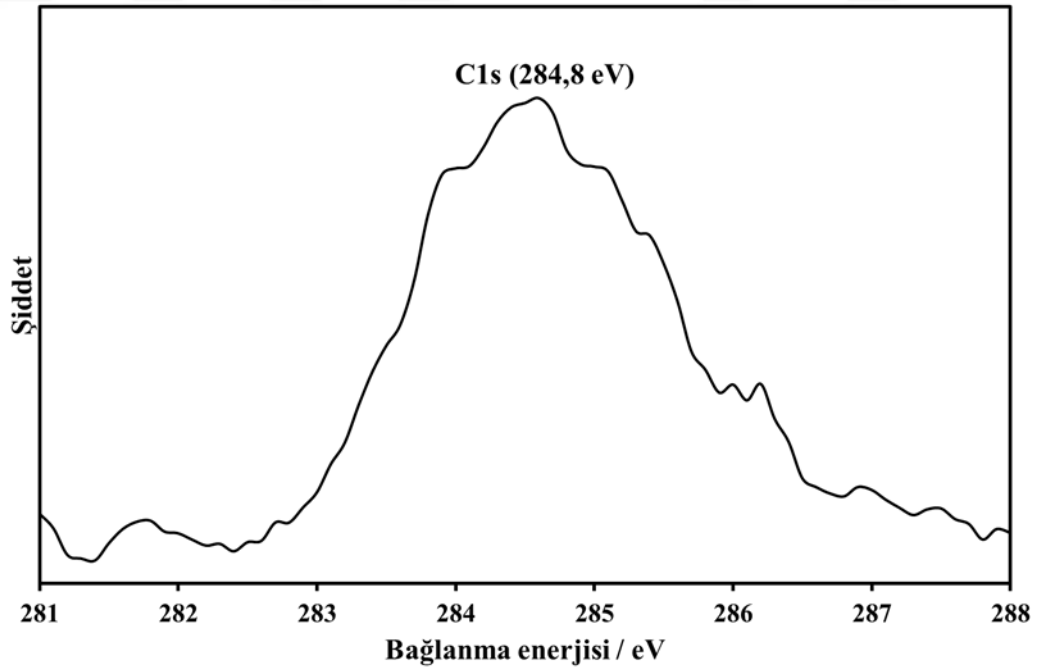


**Şekil 4.15.**  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -ERGO kompozitinin XRD spektrumları

Kompozit malzeme için alınan XPS spektrumunda, Ti, O ve C pikleri ile substrattan kaynaklanan In piki tespit edilmiştir (Şekil 4.16). Bu spektrum sadece  $\text{TiO}_2$  filmi için alınan spektrum ile uyumlu olup Ti bölgesi metal oksit oluşumunu desteklemektedir.  $\text{TiO}_2$ 'den farklı olarak kompozit yapısına dahil olan C piki özel olarak incelenmiştir (Şekil 4.17).



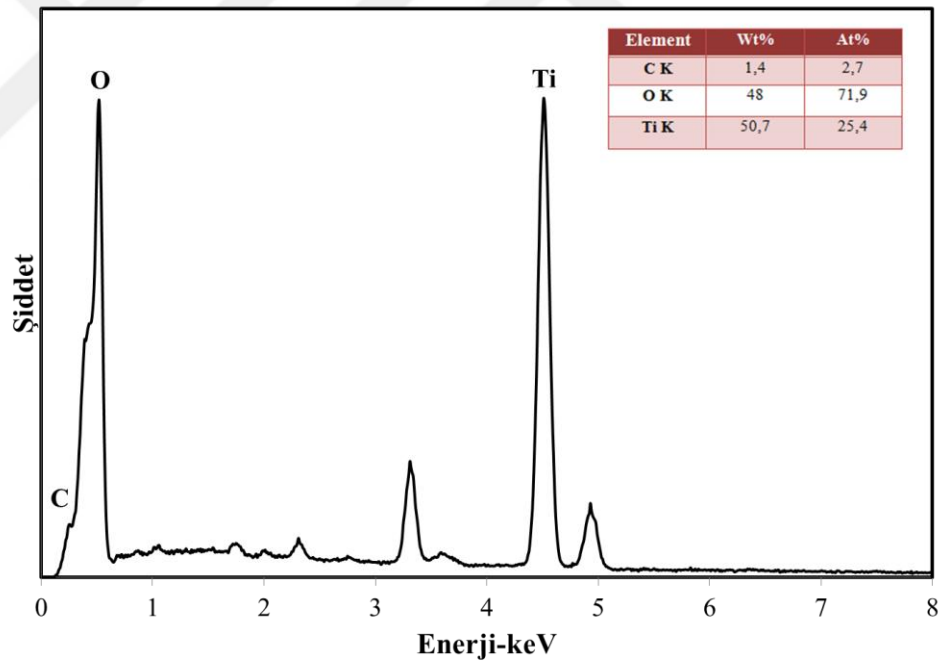
Şekil 4.16. TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozitinin XPS spektrumu



Şekil 4.17. Kompozit malzeme için C<sup>1s</sup> bölgesine ait XPS spektrumu

Kompozit malzeme için alınan spektrumda C1s bölgesi incelendiğinde ERGO yapısına ait C1s pikleri 285 eV bölgesinde yer alırken, kompozit malzeme için Ti-C etkileşiminden dolayı bu pikin merkezi 283.7 eV değerine kayar (Akhavan and Ghaderi 2009). Ayrıca C-O etkileşiminden dolayı da 286 eV civarında bir omuz görülmüştür.

TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozitinin elementel bileşiminin belirlenmesi için alınan EDS spektrumunda ERGO yapısından kaynaklanan C piki ile TiO<sub>2</sub> yapısından gelen Ti ve O pikleri görülmüştür (Şekil 4.18). Elementel boyutta saf kompozit filmleri elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kompozit bileşiminde C'na ait yüzdesel değer küçük olması XRD spektrumunda ERGO'ya ait pikin tek başına görülememesini desteklemiştir (Oliveira *et al.* 2016).

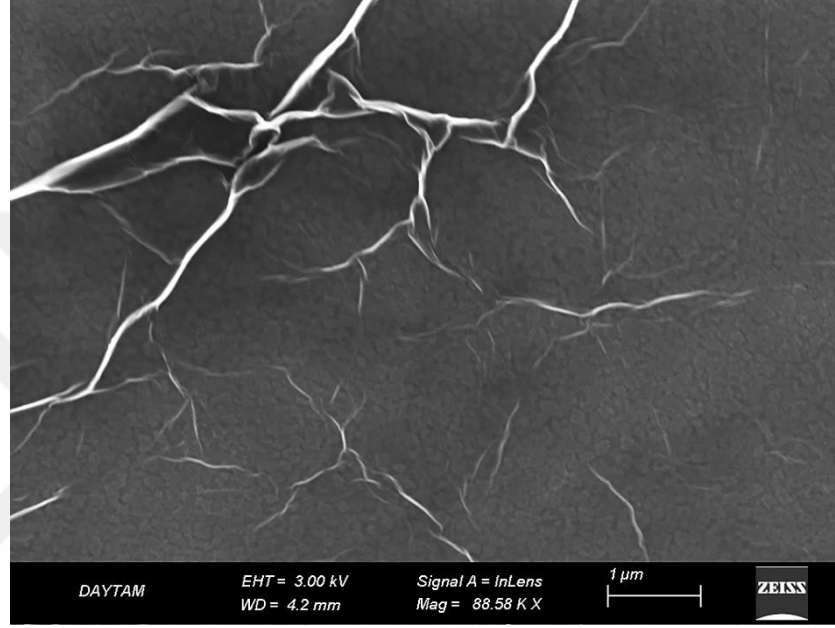


Şekil 4.18. TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozitinin EDS spektrumu

#### 4.5. TiO<sub>2</sub>-ERGO Kompozitinin Morfolojik Karakterizasyonu

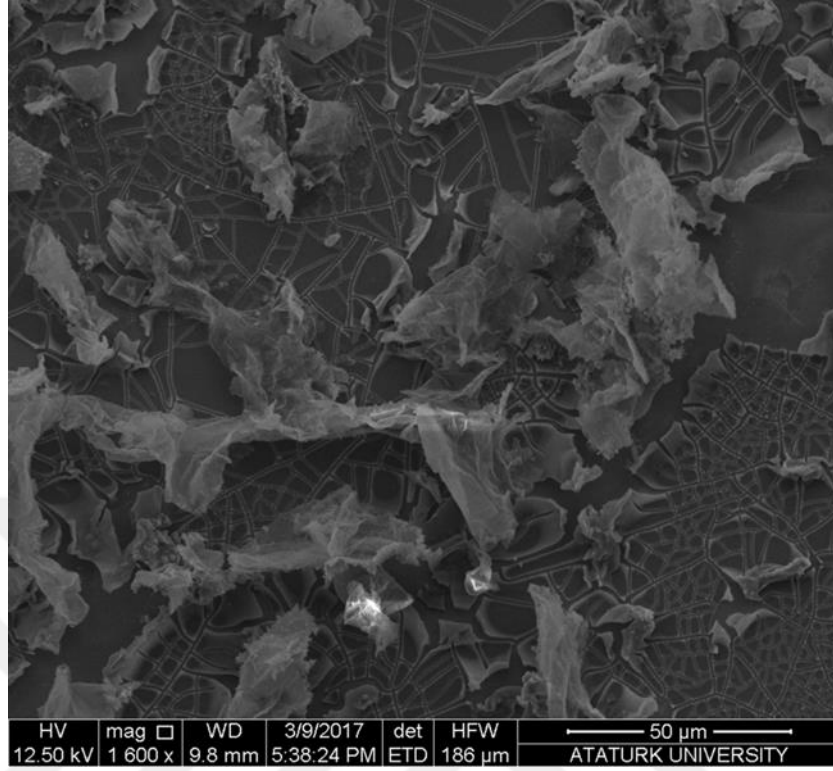
Kompozit filminin yüzey morfolojisinin incelenmesi için öncelikle sadece ERGO yapısının SEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 4.19). ERGO filmi ITO substrat yüzeyinde -

1100 mV'ta 30 dakika süre ile depozit edilmiştir. Sadece ERGO'ye ait SEM görüntüsünde grafenin literatürde transparan çarşaf yapısı olarak bilinen kıvrımları net olarak görülmüştür. Ayrıca depozit edilen ERGO filminin oldukça ince bir tabaka şeklinde birikmesinden dolayı ITO substratın kristal yüzeyi de görülmektedir.



**Şekil 4.19.** ITO yüzeyine depozit edilen ERGO filminin SEM görüntüsü

TiO<sub>2</sub>-ERGO kompoziti için alınan SEM görüntüsünde hem TiO<sub>2</sub>'e ait kabuk şeklindeki yapılar hem de grafene ait çarşaf şeklindeki kıvrımlar görülmüştür (Şekil 4.20). Bu görüntüde grafen yapısı ile TiO<sub>2</sub> yapısı eş zamanlı olarak elektrot yüzeyinde birikmiştir. Kompozit malzemeye ısı işlem uygulandığı için grafen kıvrımlarına ek olarak TiO<sub>2</sub>'nin kabuk yapılarında da kıvrımlar tespit edilmiştir. Bu durum sadece TiO<sub>2</sub> filminde olduğu gibi kompozit yapısındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.20.** TiO<sub>2</sub>-ERGO kompozitine ait SEM görüntüsü

TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-ERGO kompoziti için yapılan karakterizasyon işlemleri elektrokimyasal teknik ile bu yapıların başarılı bir şekilde elektrot yüzeyinde biriktirilebileceğini göstermiştir.

## 5. SONUÇ

ITO elektrot yüzeyinde  $TiO_2$  filmleri elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde sentezlendi. Yapılan çalışmalarda  $TiO_2$ 'in elektrokimyasal depozisyonu için 0,04 M  $TiOSO_4$ , 0,1 M  $KNO_3$  ve 0,2 M  $H_2O_2$  çözelti ortamında -1100 mV'ta 2 saat süreyle depozisyonun yapılabileceği belirlendi. GO, ITO elektrot üzerinde GO içeren süspansiyondan doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. Voltametrik çalışmalarda elektrot yüzeyinde GO türlerinin elektrokimyasal indirgenmesi için -1100 mV potansiyel değerinin uygun olduğu görüldü. ITO elektrotta GO'nin elektrokimyasal indirgenme şartının tespitinden sonra, Ti'un indirgenmesi üzerine katkısı incelendi.  $TiOSO_4$ -GO karışım çözeltisinin de gözlenen pik potansiyelinin, sadece  $TiOSO_4$  ortamında alınan voltamogram pik potansiyelinden yaklaşık 200 mV daha pozitif kaydığı belirlendi.  $Ti^{+4}$  iyonlarını ve GO'yi içeren çözelti ortamında ortak potansiyelde yapılan depozisyon sonucu ITO- $TiO_2$ -ERGO kompozitleri elektrokimyasal olarak sentezlendi. Elde edilen ITO- $TiO_2$ -ERGO kompozit malzemeleri XRD, XPS, EDS, ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Özellikle XRD ve XPS teknikleri ile kompozit malzemedeki  $TiO_2$  yapısı tespit edildi. Alınan XRD spektrumunda  $25^\circ$  ve  $55^\circ$  kırınım açılarında  $TiO_2$ 'in anataz kristal yapılarına ait kırınım pikleri görüldü. XRD spektrumundan kompozitteki  $TiO_2$  nanopartiküllerinin boyutu  $25^\circ$  kırınım piki için 29,5 nm olarak belirlenirken,  $55^\circ$  kırınım piki için ise 47,8 nm olarak hesaplandı. Elde edilen  $TiO_2$  filmlerinin ısı işleme tabi tutulmadan anataz formuna dönüşmediği tespit edildi. Depozisyon süresinin artışına bağlı olarak yüzeyde daha çok filmin oluşturulabileceği görüldü. Yapılan morfolojik karakterizasyonda  $TiO_2$  filmlerinin tavlama ile daha küçük partiküllere dönüştüğü belirlendi. Kompozit malzemeler için alınan XRD, XPS ve EDS spektrumlarında hem  $TiO_2$  hem de elektrokimyasal indirgenmiş GO (ERGO) yapılarının bulunması elektrokimyasal yöntem ile tek potansiyelde kompozit malzemenin başarılı bir şekilde sentezlenebileceğini gösterdi.

**KAYNAKLAR**

- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., 2003. *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley, Newyork, USA.
- Akhavan, O., Ghaderi, E., 2009. Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO<sub>2</sub> Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C*, 113, 20214–20220.
- Anandan, S., Rao, T.N., Sathish, M., Rangappa, D., Honma, I., 2013. Miyauchi, M., Superhydrophilic Graphene-Loaded TiO<sub>2</sub> Thin Film for Self-Cleaning Applications, 5, 207–212.
- Arami, H., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R., Sadrnezhad, S.K., 2007. *Mat. Let.*, 61, 4559–4561.
- Basirun, W.J., Sookhakian, M., Baradaran, S., Mahmoudian, M.R., Ebadi, M., 2013. Solid-phase electrochemical reduction of graphene oxide films in alkaline solution. *Basirun et al. Nanoscale Research Letters*, 8, 397.
- Bikkarolla, S.K., Cumpson, P., Joseph, P., Papakonstantinou, P., 2014. Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced graphene oxide. *Faraday Discussions*, 173, 415-428.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990. *Sol-gel science* Academic Press, Inc.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.
- Chen, C., Wang, N., Zhou, P., San, H., Wang, K., Chen, X., 2016. Electrochemically Reduced Graphene Oxide on Well-Aligned Titanium Dioxide Nanotube Arrays for Betavoltaic Enhancement. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 24638–24644.
- Chen, X., Mao, S.S., 2006. Syntefesis of Titanium Dioxide(TiO<sub>2</sub>) Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 906-925.
- Cromera, D., Herrington, K., 1954. The Structures of Anatase and Rutile. *The National lead Co.*, 77, 4708-4709.
- Doğan, H., Ekinçi, D., Demir, U.; 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611. 54-59.
- Edusi, C., Sankar, G., Parkin, I.P., 2012. The Effect of Solvent on the Phase of Titanium Dioxide Deposited by Aerosol-assisted CVD. *Chem. Vap. Deposition*, 18, 126–132.
- Fernandez-Garcia, M., Martinez-Arias, A., Hanson, J.C., Rodriguez, J.A., 2004. *Nanostructured Oxides in Chemistry. Characterization and Properties*. *Chem. Rev.*, 104(9), 4063-4104.
- Finnegan, M.P., Zhang, H., Banfield J.F., 2008. Anatase Coarsening Kinetics under Hydrothermal Conditions As a Function of Ph and Temperature. *Chem. Mater.*, 20, 3443–3449.
- Gablenz, S., Ltzke, D.V., Abicht, H.P., Neumann-Zdralik, J., 1998. Preparation of fine TiO<sub>2</sub> powders via spray hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. *Journal of materials science letters*, 17, 537-539.

- Glover, A. J., Cai, M., Overdeep, K.R., Kranbuehl, D.E. and Schniepp, H. C., 2011. In Situ Reduction of Graphene Oxide in Polymers. *Macromolecules*, 44, 9821–9829.
- Gobal, F., Faraji, M., 2015. Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanotubes/Ti for high-performance supercapacitors. *Ionics*, 21, 525–531.
- Goodridge, F., King, C. J. H.; 1974. *Technique of Electroorganic Synthesis, Part 1*, Weinberg, N. L., Ed., Wiley, NewYork.
- Guo, H.L., Wang, X.F., Qian, O.Y., Wang, F.B. and Xia, X.H., 2009. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACSNano*, 3, 2653.
- Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, 855–874.
- Harima, Y., Setodoi, S., Imae, I., Komaguchi, K., Ooyama, Y., Ohshita, J., Mizota, H., Yano, J., 2011. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 56, 5363–5368.
- Hayakawa, S., Wu, J. M., Tsuru, K., Osaka, A., 2002. *Cryst. Growth Des.*, 2, 147–152.
- Hu, C.C., Huang, C.C., Chang, K.H., 2009. A novel solution for cathodic deposition of porous TiO<sub>2</sub> films. *Electrochemistry Communications*, 11, 434–437.
- Huang, C.C., Hsu, H.C., Hu, C.C., Chang, K.H., Lee, Y.F., 2010. Morphology control of cathodically deposited TiO<sub>2</sub> films. *Electrochimica Acta*, 55, 7028–7035.
- Jin, Q., Ikeda, T., Fujishima, M., Tada, H., 2011. Nickel(II) oxide surface-modified titanium(IV) dioxide as a visible-light-active photocatalyst. *Chem. Commun.*, 47, 8814–8816.
- Kandiel, T.A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R., Bahnemann, D.W., 2010. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chem. Mater.*, 22, 2050–2060.
- Karuppachamy, S., Iwasakib, M., Minoura, H., 2007. Physico-chemical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrodeposited nanocrystalline titanium dioxide thin films. *Science Direct*, 81, 708–712.
- Karuppachamy, S., Nonomura, K., Yoshida, T., Sugiura, T., Minoura, H., 2002. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics*, 151, 19–27.
- Kauppila, J., Kunnas, P., Damlin, P., Viinikanoja, A., Kvarnström, C., 2013. Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions. *Electrochimica Acta*, 89, 84–89.
- Kim, C. S., Okuyama, K., Nakaso, K., Shimada, M., 2004. Direct measurement of nucleation and growth modes in titania nanoparticles generation by a CVD method. *J Chem Eng Jpn*, 37(11), 1379–1389.
- Kolen'ko, Y. V., Kovnir, K. A., Gavrillov, A. I., Garshev, A. V., Meskin, P. E., Churagulov, B. R., Bouchard, M., Colbeau-Justin, C. Lebedev, O. I., VanTendeloo, G., Yoshimura, M., 2005. Structural, Textural, and Electronic Properties of a Nanosized Mesoporous Zn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2-x</sub> Solid Solution Prepared by a Supercritical Drying Route. *J. Phys. Chem.*, 109(43), 20303–20309.
- Komarneni, S., Rajha, R. K., Katsuki, H., 1999. *Mat.Chem. Phys.*, 61, 50–54.
- Kulkarni, M., Mazare, A., Schmuki, P., 2016. Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces. *Adv. Mater. Lett.*, 7(1), 23–28.



- Lambert, T.N., Chavez, C. A., Sanchez, B., Lu, H. P., Bell, N. S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T.J., Wheeler, D. R., Huber, D. L., 2009. Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, 113, 19812–19823.
- Laudise, R.A., 1970. *The Growth of Single Crystals*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ), 6, 261-265.
- Lee, S.H., Lee, H., Cho, M., Lee, Y., 2015. Facile electrochemical synthesis of titanium dioxide dendrites and their electrochemical properties. *Chem. Commun.*, 51, 3391.
- Liang, Y.T., Vijayan, B.K., Gray, K.A., Hersam, M.C., 2011. Minimizing Graphene Defects Enhances Titania Nanocomposite-Based Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> For Improved Solar Fuel Production. *Nano Lett.*, 11, 2865–2870.
- Maeda, H., 1992. The Tumor Blood Vessel as an Ideal Target for Macromolecular Anticancer Agents. *Journal of Controlled Release*, 19, 315-324.
- Maijenburg, A. W., Veerbeek, J., Putter, R., Veldhuis, S. A., Zoontjes, M. G. C., Mul, G., Josep, M., Nielsch, K., Schäfer, H., Steinhart, M., Elshof, J. E., 2014. Electrochemical synthesis of coaxial TiO<sub>2</sub>-Ag nanowires and their application in photocatalytic water splitting. *J. Mater. Chem. A*, 2, 2648-2656.
- Mao, M., Mei, L., Guo, D., Wu, L., Zhang, D., Li, Q., Wang, T., 2014. High electrochemical performance based on the TiO<sub>2</sub> nanobelt@few-layered MoS<sub>2</sub> structure for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 6, 12350–12353.
- Mo, S., Ching, Y., 1991. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Physical Review*, 51, 13023-13032.
- Morales-Torres, S., Pastrana-Martínez, L.M., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Silva, A.M.T., 2012. Design of graphene-based TiO<sub>2</sub> photocatalysts—a review. *Environ Sci Pollut Res*, 19, 3676–3687.
- Nolan, M., 2009. Molecular Adsorption on the Doped (110) Ceria Surface. *J. Phys. Chem. C*, 113, 2425–2432.
- O'Regan, B., Gratzel, M., 1991. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, 737-739.
- Oliveira, A.G., Nascimento, J.P., Gorgulho, H.F., Martelli, P.B., Furtado, C.A., Figueiredo, J.L., 2016. Electrochemical synthesis of TiO<sub>2</sub>/Graphene oxide composite films for photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 514-522.
- Pfaff, G., Reynders, P., 1999. Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments. *Chem. Rev.*, 99, 1963-1981.
- Rabenau, A., 1985. The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry *Angew. Chem. Int. Eng.*, 24, 1026-1040.
- Robin, A., Ribeiro, M., Rosa, L., Nakazato, R. Z., Silva, M. B., 2014. Formation of TiO<sub>2</sub> Nanotube Layer by Anodization of Titanium in Ethylene Glycol-H<sub>2</sub>O. *Electrolyte Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 4, 123-130
- Roy, R., 1994. Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses. *J. State Chem*, 111, 11-17.
- Ryu, W. H., Park, C.J., Kwon, H. S., 2008. *J. Nano. Nano*, 8, 1–4.
- Sankapal, B.R., Sartale, S.D., Lux-Steiner, M.C., Ennaoui, A., 2006. Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> anatase for large-area photon conversion. *C. R. Chimie*, 9, 702-707.

- Sayıkan, F., 2007. Nano-TiO<sub>2</sub> Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 109s, Malatya.
- Shah, S.A.S., Park, A.R., Zhang, K., Park, J.H., Yoo, P.J., 2012. Green Synthesis of Biphasic TiO<sub>2</sub>-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Highly Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3893–3901.
- Sreeprasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T., 2009. Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *J. Phys. Chem C*, 113 (5), 1727-1737.
- Swamy, V., Galeb, J.D., Dubrovinsky, L.S., 2001. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO<sub>2</sub> polymorphs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 887-895.
- Tang, Y.B., Lee, C.S., Xu, J., Liu, Z.T., Chen, Z.H. He, Z., Cao, Y.L., Yuan, G., Song, H., Chen, L., Luo, L., Cheng, H.M., Zhang, W.J., Bello, I., Lee, S.T., 2010. Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Films via Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *American Chemical Society*, 4, 3482-3488.
- Therese, G.H.A., Kamath, P.V., 2000. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chem. Mater.*, 12, 1195-1204.
- Toh, S.Y., Loh, K.S., Kamarudin, S.K., Daud, W.R.W., 2014. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, 251, 422–434.
- Tong, H., Zhu, J., Chen, J., Han, Y., Yang, S., Ding, B., Zhang, X., 2013. Electrochemical reduction of graphene oxide and its electrochemical capacitive performance. *J Solid State Electrochem*, 17, 2857–2863.
- Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., Hu, D., Wang, C., Saraf, L.V., Zhang, J., Aksay, I.A., Liu, J., 2009. Self-Assembled TiO<sub>2</sub>-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. *American Chemical Society*, 3, 907-914.
- Wang, W.S., Wang, D.H., Qu, W.G., Lu, L.Q., Xu, A.W., 2012. Large Ultrathin Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets on Graphene for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 116, 19893-19901
- Wanga, D., Yu, B., Zhoua, F., Wang, C., Liua, W., 2009. *Mat. Chem. Phys.*, 113, 602–606.
- Williams, G., Seger, B., Kamat, P.V., 2008. TiO<sub>2</sub>-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *American Chemical Society*, 2, 1487–1491.
- Wu, X., Jiang, Q. Z., Ma, Z. F., Fu, M., Shangguan, W. F., 2005. *Solid State Commun*, 136, 513-517.
- Yang, J., Gunasekaran, S., 2013. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon*, 51, 36-44.
- Zhang, H., Banfield, J. F., 2000. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 104, 3481-3487.
- Zhang, H., Banfield, J.F., 1998. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.*, 8(9), 2073–2076.

Zhu, Y., Li, H., Koltypin, Y., Hacoen, Y. R., Gedanken, A., 2001. Chem. Commun, 12, 2616-2621.



## ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2009 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden, 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nın Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı.

