



**YÜKSEK ENTROPİLİ METAL OKSİT KATKILI
WO₃/BiVO₄/TiO₂ FOTOANOTLARIN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE
FOTOELEKTROKİMYASAL SU AYRIŞMA
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Galal ABDULMALIK ABDUH AL-SIANI

Danışman: Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2025

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**YÜKSEK ENTROPİLİ METAL OKSİT KATKILI WO₃/BiVO₄/TiO₂
FOTOANOTLARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
FOTOELEKTROKİMYASAL SU AYRIŞMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ**
(Investigation of the Fabrication, Characterization, and Photoelectrochemical Water Splitting
Performance of High-Entropy Metal Oxide-Modified WO₃/BiVO₄/TiO₂ Photoanodes)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Galal ABDULMALIK ABDUH AL-SIANI

Danışman: Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ

Erzurum
Eylül, 2025



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**YÜKSEK ENTROPİLİ METAL OKSİT KATKILI WO₃/BiVO₄/TiO₂ FOTOANOTLARIN
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOELEKTROKİMYASAL SU AYRIŞMA
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ danışmanlığında, Galal Abdulmalik Abduh AL-SİANİ tarafından hazırlanan bu çalışma, 28/08/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Doç. Dr. Eda KELEŞ GÜNER <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Serdar ARAL <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Aslı ıslak imzalıdır
Prof.Dr. Alper NUHOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2025-15236

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.



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ danışmanlığında sunulan “Yüksek Entropili Metal Oksit Katkılı $WO_3/BiVO_4/TiO_2$ Fotoanotların Üretimi, Karakterizasyonu ve Fotoelektrokimyasal Su Ayırma Performansının İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	2	30
Kuramsal Temeller	2	30
Materyal ve Yöntem	6	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	1	20
Sonuçlar	0	20
Tezin Geneli	4	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Galal Abdulmalik Abduh AL-SİANİ	Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ
28.8.2025	28.8.2025
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☒ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, akademik çalışma, azim ve kararlılığı veren, geniş hoşgörü ve yardımlarıyla tezimin gerek bilimsel gerekse biçimsel açıdan düzenlenmesinde katkıda bulunan saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan Sayın Dr. Derya BİRHAN'a ve Sayın Murat KÜÇÜKUĞURLU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümünün öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve diğer çalışan bütün personele ayrıca teşekkür ederim.

Eğitim ve öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini hiç esirgemeyen, sonsuz özveri ve sabır gösteren annem, babam ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Galal Al-siani

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK ENTROPİLİ METAL OKSİT KATKILI WO₃/BiVO₄/TiO₂ FOTOANOTLARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOELEKTROKİMYASAL SU AYIRIŞMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Galal Al-Siani

Danışman: Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ

Amaç: Artan enerji talebi ve çevre kirliliği, sürdürülebilir ve temiz enerji teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Fotoelektrokataliz (FEK), güneş ışığını doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürmesi, yüksek hidrojen üretim kapasitesi ve çevre dostu yapısıyla öne çıkan yöntemlerden biridir. Ancak TiO₂, WO₃ ve BiVO₄ gibi yaygın kullanılan fotoanotların sınırlı ışık absorpsiyonu ve yüksek elektron-boşluk rekombinasyonu, performanslarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, bu tezde yüksek entropili metal oksit (HEMO) katkısıyla WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapı fotoanotlarının geliştirilmesi, yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi ve hidrojen üretim performanslarının artırılması amaçlanmıştır.

Yöntem: Çalışmada, HEMO nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotlarıyla birleştirilerek kompozit yapılar elde edilmiştir. Sentezlenen fotoanotların morfolojik ve yapısal özellikleri SEM-EDS, XRD ve XPS analizleriyle incelenmiş; optik özellikleri UV-Vis DRS ile değerlendirilmiştir. Optik bant aralıkları Tauc yöntemiyle hesaplanmıştır. Fotoelektrokatalitik performans deneyleri, iki elektrotlu FEK hücre sistemi kullanılarak 1 M KOH elektroliti içinde, 254 nm dalga boyuna ve 44 W/m² ışık şiddetine sahip UV lamba altında gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretimi ters büret yöntemiyle ölçülmüş ve $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ birimiyle raporlanmıştır.

Bulgular: Yapılan analizler, HEMO katkısının WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısının ışık absorpsiyonunu görünür bölgeye kaydırıldığını ve bant aralığını daralttığını ortaya koymuştur. Hidrojen üretim deneylerinde, saf WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna kıyasla HEMO katkılı örnekte belirgin bir artış gözlenmiştir. 60 dakikalık test sonunda WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodu UV altında $62\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, gün ışığı koşullarında ise $42\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ hidrojen üretirken; HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodu sırasıyla 96 ve $75\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ üretim değerlerine ulaşmıştır. Faraday dönüşümü ile hesaplanan akım yoğunlukları UV koşullarında $\sim 5,15\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, gün ışığında ise $\sim 4,02\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bulunmuş ve bu değerler literatürde rapor edilen WO₃/BiVO₄ tabanlı sistemlerle uyumlu veya daha yüksek çıkmıştır.

Sonuç: HEMO katkılı WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodu hem yapısal kararlılık hem de hidrojen üretim performansı açısından gelişmiş sonuçlar ortaya koymuştur. Elde edilen veriler, HEMO katkısının rekombinasyonu baskılama, yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırma ve ışık absorpsiyonunu genişletme etkileriyle literatürdeki eğilimlerle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, yüksek entropili oksit katkısının fotoanot mühendisliğinde gelecek vadede bir strateji olduğunu kanıtlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek entropili metal oksit, WO₃/BiVO₄/TiO₂, hidrotermal yöntem, fotoelektrokataliz, hidrojen üretimi

Eylül 2025, 123 sayfa

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ	xi
GİRİŞ	1
KURAMSAL TEMELLER	3
Fotokatalitik ve Fotoelektrokatalitik Su Ayrışmasının Temelleri	3
Güneş spektrumu ve fotovoltaiik etki	3
Fotoanot ve katot malzemelerinin rolü	5
Fotoelektrokimyasal hücrelerde yük taşınımı ve rekombinasyon süreçleri	6
Fotokataliz (FK) Mekanizması.....	7
Fotokatalizin tanımı ve temel ilkeleri	7
Fotokatalitik süreç aşamaları	8
Fotokatalitik reaksiyon türleri	9
Fotokatalizör malzemelerin özellikleri	10
Sık kullanılan fotokatalizörler ve karşılaştırmaları	11
Fotoelektrokataliz (FEK) Mekanizması.....	12
FEK sistemlerinin tanımı ve temel prensipleri	12
FEK hücre yapısı ve çalışma mekanizması	13
FEK Su Ayrışmasında Kullanılan Fotoanot Malzemeleri	15
Harici potansiyel, verimlilik ve taşıyıcı davranışı.....	16
FEK sistemlerinin avantajları ve sınırlamaları	17
Fotoelektrokataliz (FEK) Mekanizması.....	18
FEK sistemlerinin tanımı ve temel prensipleri	18
Fotoelektrokimyasal hücre yapısı ve çalışma mekanizması	18
FEK su ayrışmasında kullanılan fotoanot malzemeleri	19
Harici potansiyel, verimlilik ve taşıyıcı davranışı.....	20
FEK sistemlerinin avantajları ve sınırlamaları	21
Enerji seviyesi diyagramları ve bant yapıları	22
Işık soğurma, taşıyıcı ayrışması ve yüzey reaksiyonları.....	26
Katkı Maddeleri ile Performans Artırımı.....	29

Heteroyapılar ve Yardımcı Katalizörler.....	32
Yüzey Modifikasyonları ve Taşıyıcı Dinamikleri.....	34
Katkı Maddelerinin Genel Değerlendirmesi ve Geleceğe Yönelik Perspektifler	34
WO ₃ , BiVO ₄ ve TiO ₂ Malzemelerinin Temel Özellikleri	35
WO ₃ 'ün temel özellikleri	35
BiVO ₄ 'ün temel özellikleri	37
TiO ₂ 'nin temel özellikleri	38
WO ₃ , BiVO ₄ ve TiO ₂ 'nin karşılaştırmalı değerlendirmesi	40
Yüksek entropili metal oksitler (HEMO)	41
Fotokatalitik uygulamaları.....	44
Fotoelektrokatalitik (FEK) uygulamaları.....	45
Kompozit Fotoanot Sistemleri Üzerine Literatür İncelemesi.....	47
Karakterizasyon tekniklerine kuramsal yaklaşım.....	54
X-ışını kırınımı (XRD).....	54
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS).....	56
UV-Vis spektroskopisi	57
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	58
MATERYAL ve YÖNTEM	60
Materyaller.....	60
Sentez Yöntemleri	60
HEMO sentezi	60
WO ₃ sentezi	61
BiVO ₄ sentezi	61
HEMO/TiO ₂ fotoanotunun sentezi	61
WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun sentezi	61
HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun sentezi.....	62
Karakterizasyon	62
Fotoelektrokatalitik Hidrojen Üretim Sistemi	62
BULGULAR ve TARTIŞMA	64
Sentezlenen Fotoanotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	64
HEMO nanopartiküllerinin SEM-EDS analizi	64
HEMO/TiO ₂ fotoanotunun SEM-EDS analizi	66
BiVO ₄ partiküllerinin SEM-EDS analizi	68
WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun SEM-EDS analizi	71
HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun SEM-EDS analizi.....	73
Sentezlenen Fotoanotların X-ışını kırınım (XRD) Analizleri	75
HEMO nanopartiküllerinin XRD analizi	75

HEMO/TiO ₂ fotoanotunun XRD analizi	76
BiVO ₄ partiküllerinin XRD analizi	78
WO ₃ partiküllerinin XRD analizi	79
WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun XRD analizi	80
HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun XRD analizi	81
Sentezlenen HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ Fotoanotunun XPS Analizi	84
HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun XPS genel tarama spektrumu	84
Ti 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	85
Fe 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	86
Ni 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	88
Cu 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	89
Co 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	90
Zn 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	92
O 1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	93
Bi 4f yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	94
V 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	96
W 4f yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	97
Fotoanotların UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi sonuçları	98
HEMO fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi	98
HEMO/TiO ₂ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi	99
BiVO ₄ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi	100
WO ₃ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi	101
WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi	102
HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi ...	104
Fotoelektrokatalitik Hidrojen Üretimi	105
WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun fotoelektrokatalitik hidrojen üretimi	105
HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun fotoelektrokatalitik hidrojen üretimi	106
SONUÇLAR	109
KAYNAKÇA	111
ÖZGEÇMİŞ	124

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. WO_3 , BiVO_4 ve TiO_2 yarı iletkenlerinin özellikleri.....	41
Tablo 2. Çeşitli yüksek entropili metal oksitlerin özellikleri.....	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Güneş spektrumu	4
Şekil 2. Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma sistemi	5
Şekil 3. TiO_2 'nin fotokataliz süreci	7
Şekil 4. Çeşitli yarı iletkenlerin bant aralıklarının şematik gösterimi	12
Şekil 5. Platin karşı elektroda iletken olarak bağlı n tipi fotoanotlu FEK yarım hücre düzeneği	14
Şekil 6. Metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelere ait elektronik bant yapısı	23
Şekil 7. Heterojonksiyon sisteminin diyagramatik gösterimi (a) tip-I (Açık aralık) (b) tip-II (Aralıklı aralık) (c) tip-III (Kırık aralık)	25
Şekil 8. WO_3/TiO_2 katalizörünün bant aralıklarının şematik gösterimi	30
Şekil 9. N-katkılı TiO_2 yarıiletkeninin bant aralığı yapısı	32
Şekil 10. Fotoelektrokimyasal su ayrıştırmada kullanılan $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoanotunun bant aralığının şematik gösterimi.....	33
Şekil 11. WO_3 'ün kristal yapısı. (a) WO_3 'ün ideal kübik yapısı. (b) WO_6 oktahedraları	36
Şekil 12. Fotoelektrokimyasal su ayrışmasında kullanılan BiVO_4 'ün kristal yapısı	37
Şekil 13. TiO_2 'nin üç kristal formunun şematik gösterimi	39
Tablo 1. WO_3 , BiVO_4 ve TiO_2 yarı iletkenlerinin özellikleri	41
Şekil 14. Yüksek entropili alaşımlar (HEA) ve yüksek entropili bileşikler (HEC)	42
Tablo 2. Çeşitli yüksek entropili metal oksitlerin özellikleri.....	43
Şekil 15. X-ışını kırınım difraktometresi.....	55
Şekil 16. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	57
Şekil 17. UV-Vis spektrometre cihazının görüntüsü	58
Şekil 18. X-ışını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) cihazının görüntüsü	59
Şekil 19. HEMO nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	64
Şekil 20. HEMO nanopartiküllerinin EDS analizi	65
Şekil 21. HEMO/ TiO_2 fotoanotunun SEM görüntüsü	66
Şekil 22. HEMO/ TiO_2 fotoanotunun EDS grafiği	67
Şekil 23. BiVO_4 partiküllerinin SEM görüntüsü	68
Şekil 24. BiVO_4 partiküllerinin EDS grafiği.....	68
Şekil 25. WO_3 partiküllerinin SEM görüntüsü	70
Şekil 26. WO_3 partiküllerinin EDS grafiği.....	70
Şekil 27. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotunun SEM görüntüsü	71
Şekil 28. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotunun EDS grafiği.....	72

Şekil 29. HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun SEM görüntüsü.....	73
Şekil 30. HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun EDS grafiği	74
Şekil 31. HEMO nanopartiküllerinin XRD grafiği.....	75
Şekil 32. HEMO/TiO ₂ fotoanotunun XRD diyagramı	77
Şekil 33. BiVO ₄ partiküllerinin XRD grafiği.....	78
Şekil 34. WO ₃ partiküllerinin XRD diyagramı	79
Şekil 35. WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun XRD diyagramı	80
Şekil 36. HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun XRD diyagramı	82
Şekil 37. HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun XPS genel tarama spektrumu	84
Şekil 38. Ti 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	86
Şekil 39. Fe 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	87
Şekil 40. Ni 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	88
Şekil 41. Cu 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	89
Şekil 42. Co 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	91
Şekil 43. Zn 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	92
Şekil 44. O 1s tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu.....	93
Şekil 45. Bi 4f tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	95
Şekil 46. V 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	96
Şekil 47. W 4f tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu	97
Şekil 48. HEMO'nun UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği.....	98
Şekil 49. HEMO/TiO ₂ 'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği	99
Şekil 50. BiVO ₄ 'ün UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği.....	100
Şekil 51. WO ₃ 'ün UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği.....	101
Şekil 52. WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ 'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği.....	103
Şekil 53. HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ 'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği ...	104
Şekil 54. WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun UV ve gün ışığı altında hidrojen üretim performansı	105
Şekil 55. HEMO-WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ fotoanotunun UV ve gün ışığı altında hidrojen üretim performansı	106

KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
c	Işık hızı
e-	Elektron
eV	Elektrovolt
h	Planck sabiti
h+	Pozitif elektron boşlukları
K	Kelvin
nm	Nanometre
λ	Dalga boyu
μ	Mikro

Kısaltmalar

FEK	Fotoelektrokimyasal
DB	Değerlik Bandı
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
WO ₃	Tungsten oksit
BiVO ₄	Bizmut vanadyum oksit
TiO ₂	Titanyum dioksit
EK	Elektrokatalitik
FK	Fotokatalitik
İB	İletkenlik Bandı
NP	Nanopartikül
OF	Oksidasyon Fotokatalizörü
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	UV-VIS-NIR Spektrometresi
XRD	X-ışını kırınımı
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
Yİ	Yarı iletken

GİRİŞ

Günümüzde dünya nüfusunun hızla artması, enerji ihtiyacının da paralel biçimde yükselmesine yol açmaktadır. Fosil yakıtlara dayalı mevcut enerji sistemleri, yalnızca sınırlı rezervlere sahip olmalarıyla değil, aynı zamanda sera gazı emisyonları, çevresel kirlilik ve iklim değişikliğine neden olmalarıyla da ciddi sorunlar doğurmaktadır. Bu nedenle sürdürülebilir, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi, günümüz bilimsel araştırmalarının en temel hedeflerinden biri hâline gelmiştir. Bu bağlamda, suyun fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal yöntemlerle hidrojen ve oksijen gazlarına ayrıştırılması hem çevre dostu olması hem de yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen üretimi sağlaması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

Fotoelektrokimyasal (FEK) su ayrışması, ışık enerjisini doğrudan kimyasal enerjiye dönüştüren en umut verici yöntemlerden biridir. Bu sistemlerde, uygun bant yapısına sahip yarı iletken fotoanotlar güneş ışığını absorbe ederek elektron-boşluk çiftleri oluşturur; bu taşıyıcılar elektrot-elektrolit arayüzünde redoks reaksiyonlarını başlatır. Ancak, günümüzde yaygın kullanılan TiO_2 , WO_3 ve BiVO_4 gibi yarı iletken oksitler belirli sınırlamalara sahiptir. Örneğin, TiO_2 yüksek kimyasal stabilitesi ve düşük maliyetiyle öne çıkarken yalnızca UV ışıktadır aktif. WO_3 görünür ışıktadır çalışabilmesine rağmen hızlı rekombinasyon ve fotokorozyon sorunları yaşamaktadır. BiVO_4 ise görünür ışığı iyi absorbe eder ancak yük taşıyıcı hareketliliği düşüktür. Bu sınırlamalar, yüksek verimli FEK sistemlerin geliştirilmesinde önemli engeller oluşturmaktadır.

Son yıllarda bu engellerin aşılması amacıyla çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Metal katkılama, yüzey modifikasyonu, heteroyapı tasarımı ve kompozit malzeme üretimi bu yöntemler arasında yer almaktadır. Özellikle yüksek entropili metal oksitler (HEMO), çoklu metal iyonlarının tek fazlı bir oksit kafes yapısında birleşmesiyle elde edilen yeni nesil malzemelerdir. HEMO'lar, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir bant yapıları, yüksek termal ve kimyasal kararlılık gibi avantajları sayesinde son yıllarda fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik uygulamalarda büyük potansiyel sergilemektedir.

Bu bağlamda WO_3 , BiVO_4 ve TiO_2 gibi geleneksel yarı iletkenlerin yüksek entropili oksitlerle birleştirilmesi, ışık absorpsiyon kapasitesini genişletmekte, elektron-boşluk rekombinasyonunu azaltmakta ve yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırmaktadır. Özellikle çoklu geçiş metali katkılarının (örneğin Fe, Co, Ni, Cu, Zn) entegre edilmesi, heteroyapı sistemlerinde yüzey aktif merkezlerin zenginleşmesine katkı sağlayarak FEK verimliliğini artırmaktadır.

Böylece, güneş spektrumunun daha geniş bir kısmının etkin bir şekilde kullanılabilmesi mümkün hâle gelmektedir.

Bu tez çalışmasında, yüksek entropili metal oksit katkı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotlarının sentezi, karakterizasyonu ve FEK su ayrışma performansının incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen fotoanotların yapısal ve yüzeysel özellikleri XRD, SEM-EDS, XPS ve UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilmiş, bant yapıları ve optik özellikleri değerlendirilmiş, ayrıca FEK testleriyle hidrojen üretim performansları araştırılmıştır. Bu araştırmanın temel amacı, klasik yarı iletken fotoanotların sınırlamalarını ortadan kaldırarak görünür ışık altında yüksek etkinlik gösteren, kararlı ve ekonomik fotoanot sistemleri geliştirmektir.



KURAMSAL TEMELLER

Fotokatalitik ve Fotoelektrokatalitik Su Ayrışmasının Temelleri

Su ayrışması, enerji dönüşüm teknolojilerinin temel yapı taşlarından biri olarak kabul edilir ve bu süreç hem termodinamik hem de kinetik yönleriyle detaylı bir şekilde anlaşılmalıdır. Su molekülünün hidrojen ve oksijen gazlarına ayrılması, pozitif bir serbest enerji değişimi ($\Delta G^\circ = +237,2 \text{ kJ/mol}$) ile endotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi mümkün değildir; harici bir enerji kaynağı gereklidir.

Termodinamik olarak, su ayrışmasının gerçekleşebilmesi için en az 1,23 V'luk bir hücre potansiyeli gereklidir. Ancak bu sadece teorik bir minimumdur. Pratikte, reaksiyonun aşılması gereken aktivasyon enerjisi ve ara ürünlerin oluşumundaki kinetik bariyerler nedeniyle bu değer genellikle 1,6 – 2,0 V civarındadır (Chen *et al.* 2010). Bu fark, aşırı potansiyel (overpotential) olarak adlandırılır ve su ayrışmasının kinetiğini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir.

Suyun ayrılması iki yarı reaksiyon içerir: oksijen evrimi reaksiyonu (OER) ve hidrojen evrimi reaksiyonu (HER). OER, dört elektronluk karmaşık bir süreçtir ve genellikle kinetik olarak sınırlayıcı adımdır. Bu nedenle, fotoanot malzemesinin oksijen oluşumu için yeterli katalitik aktiviteye ve uygun bant hizalamasına sahip olması gerekir. Diğer yandan, HER iki elektronluk daha basit bir süreçtir; ancak yine de etkin bir katalizör gerektirir.

Kinetik açıdan bakıldığında, reaksiyon hızları elektrotta biriken yük taşıyıcıların (elektronlar ve boşluklar) transfer kabiliyetine bağlıdır. Yavaş yük transferi, yüzeyde yeniden kombinasyonlara ve enerji kayıplarına yol açar. Bu yüzden, elektrot malzemelerinin iletkenliği, yüzey morfolojisi ve aktif yüzey alanı gibi parametreler büyük önem taşır (Kudo and Miseki 2009).

Ayrıca, pH seviyesi, sıcaklık ve iyonik ortam gibi elektrolit koşulları da reaksiyonun hem termodinamik hem de kinetik karakterini etkiler. Asidik veya bazik ortamlar, yarı reaksiyonların potansiyel dağılımını ve reaksiyon yollarını değiştirebilir.

Su ayrışmasının bu yönleri, etkin bir fotokatalitik veya fotoelektrokimyasal sistemin tasarımında dikkate alınması gereken temel unsurlardır. Bu nedenle, termodinamik gereksinimlerin ötesine geçerek kinetik faktörlerin de optimize edilmesi, yüksek verimli hidrojen üretimi için kaçınılmazdır.

Güneş spektrumu ve fotovoltaiik etki

Güneş enerjisi, dünya yüzeyine ulaşan en zengin ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından biridir. Güneş ışığının spektral dağılımı, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal sistemlerin

etkinliği üzerinde belirleyici rol oynar. Şekil 1’de gösterilen güneş spektrumu, temel olarak ultraviyole (UV), görünür (Vis) ve kızılötesi (IR) bölgelerden oluşmaktadır. Yeryüzüne ulaşan güneş ışığının yaklaşık %4’ü UV, %43’ü görünür ve %53’ü IR bölgesindedir (Green 2000).



Şekil 1. Güneş spektrumu

Fotokataliz ve fotoelektrokataliz sistemleri açısından en önemli bölge görünür ışıktır. Çünkü bu bölge hem yüksek enerji taşır hem de güneş ışığının büyük bir kısmını içerir. Ancak birçok yarı iletken malzeme yalnızca UV ışığını soğurabildiğinden, görünür ışık spektrumunu kullanabilen malzemelerin geliştirilmesi araştırmalarda öncelik kazanmıştır.

Fotovoltaik etki, ışık enerjisinin yarı iletken malzemeler tarafından emilmesiyle elektron-boşluk çiftlerinin oluştuğu bir süreçtir. Bu taşıyıcılar, uygun bir iç elektrik alanla ayrıştırıldığında elektrik akımı veya kimyasal reaksiyonlar başlatılabilir. FK ve FEK sistemlerde bu süreç, fotonların absorpsiyonuyla başlar ve ardından enerji bant yapısı sayesinde yük taşıyıcıların ayrışması ve taşınımı ile biter

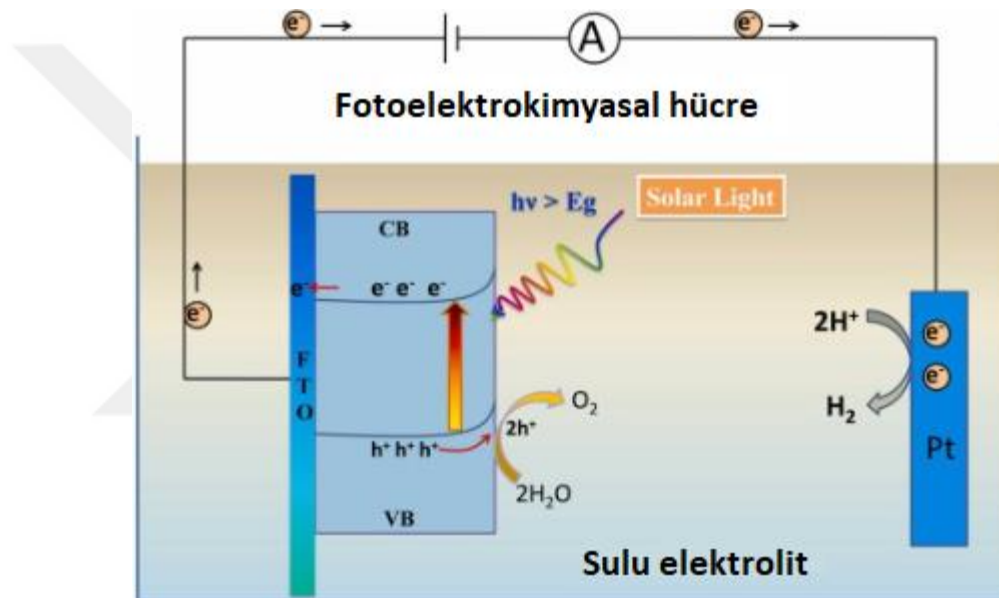
Yarı iletkenin bant aralığı (band gap), hangi spektral aralıktaki ışığı soğurabileceğini belirler. Örneğin, TiO_2 gibi geniş bant aralığına ($\sim 3,2$ eV) sahip malzemeler sadece UV bölgesinde aktifken, BiVO_4 (2,4 eV) ve WO_3 (2,6-2,8 eV) gibi yarı iletkenler görünür ışık altında çalışabilir. Bu nedenle görünür ışık spektrumunu daha verimli kullanabilen yarı iletkenlerin seçimi, sistem verimliliği açısından kritik öneme sahiptir. (Osterloh 2008).

Ayrıca, yüzeye ulaşan ışığın yoğunluğu, yönelimi ve dalga boyu gibi faktörler, elektron-boşluk üretim oranını doğrudan etkiler. Bu bağlamda, ışık yönetimi (light harvesting) stratejileri, optik kaplama teknikleri ve plazmonik yapıların entegrasyonu, ışık absorpsiyonunun artırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sonuç olarak, güneş spektrumunun doğru anlaşılması ve bu spektruma uygun yarı iletken malzeme seçimi, yüksek verimli güneş enerjili su ayrışma sistemlerinin geliştirilmesinde temel rol oynamaktadır.

Fotoanot ve katot malzemelerinin rolü

Fotoelektrokimyasal su ayrışma sistemlerinde, fotoanot ve katot elektrotlarının seçimi, sistemin genel verimliliği ve kararlılığı üzerinde doğrudan belirleyicidir. Şekil 2’de fotoelektrokimyasal su ayrışma prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Fotoanot, suyun oksijen evrimi reaksiyonunu (OER) gerçekleştirdiği ve genellikle yarı iletken bir malzemeden yapıldığı elektrotur. Katot ise hidrojen evrimi reaksiyonunun (HER) gerçekleştiği ve genellikle metalik iletken malzemelerden oluşan elektrotur.



Şekil 2. Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma sistemi

Fotoanot malzemesi, güneş ışığını absorbe ederek elektron-boşluk çiftleri üretmeli, boşlukları anodik reaksiyona (OER) yönlendirmeli ve oluşan elektronları harici devre aracılığıyla katoda iletmelidir. Bu süreçte, bant aralığı (band gap), valans bandı seviyesi ve iletkenlik gibi özellikler, malzemenin etkinliğini belirler. Örneğin, BiVO₄ geniş görünür ışık absorpsiyonu ve uygun valans bandı seviyesi ile fotoanot olarak dikkat çekerken, TiO₂ yüksek kimyasal stabilite sunar ancak yalnızca UV ışıktadır.

Fotoanotlar yalnızca ışık absorpsiyonu değil, aynı zamanda yüzeyde meydana gelen katalitik reaksiyonları da kolaylaştırmalıdır. Bu nedenle, yüksek yüzey alanı, iyi kristalin yapı ve yüzey modifikasyonları (örneğin, HEMO katkısı) performansı artıran önemli faktörlerdir. Aynı zamanda elektron iletim yollarının kısa olması ve yeniden kombinasyonun minimize edilmesi, yüksek verim için gereklidir.

Katot tarafında ise, hidrojen evrimi reaksiyonunun gerçekleşmesi için düşük aşırı potansiyelli, yüksek katalitik aktiviteye sahip bir malzeme gereklidir. Platin gibi değerli metaller bu konuda en iyi performansı sunarken, maliyet nedeniyle alternatif olarak molibden disülfid (MoS_2), nikel-bazlı katalizörler gibi geçiş metali bileşikleri de araştırılmaktadır (Jaramillo *et al.* 2007).

Katot malzemesi çoğu zaman ışığa maruz kalmadığından, fotoanot kadar karmaşık gereksinimlere sahip değildir. Ancak iyi bir elektron iletkenliği ve uzun süreli kimyasal stabilite sunmalıdır. Ayrıca elektrot ile elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar, iyon transfer verimliliğini etkiler.

Sonuç olarak, etkin bir fotoelektrokimyasal hücre için fotoanot ve katot seçimi dengeli olmalı; bir yandan yüksek foton absorpsiyonu sağlanmalı, diğer yandan elektron ve iyon taşınımı kesintisiz gerçekleşmelidir.

Fotoelektrokimyasal hücrelerde yük taşınımı ve rekombinasyon süreçleri

Fotoelektrokimyasal (FEK) sistemlerde güneş enerjili su ayrışmasının verimli bir şekilde gerçekleşmesi, yalnızca uygun bant yapısına sahip yarı iletken malzemelerin varlığına değil, aynı zamanda foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının (elektron ve boşluklar) etkili taşınımına ve yüzey reaksiyonlarına ulaşmasına da bağlıdır. Bu süreçte karşılaşılan en büyük engellerden biri, yük taşıyıcılarının yeniden birleşerek (rekombinasyon) enerji kaybına neden olmasıdır.

Işık absorpsiyonu sonrasında yarı iletkenin iletkenlik bandında elektronlar ve valans bandında boşluklar oluşur. Bu taşıyıcılar, yeterli hızda ve mesafede birbirlerinden ayrılmazsa, yeniden birleşme ihtimali artar. Bu rekombinasyon, ya hacim içinde (bulk recombination), ya da yüzeyde (surface recombination) gerçekleşebilir. Özellikle yüzeydeki kusurlar, tuzak durumları oluşturarak yeniden birleşme süreçlerini hızlandırabilir (Khan *et al.* 2002).

Yük taşıyıcılarının etkin bir şekilde ayrılması için, yarı iletken içinde bir elektrik alan (örneğin PN eklemleriyle veya heteroyapılarla oluşturulan) bulunması oldukça önemlidir. Bu iç elektrik alan, elektronları katoda, boşlukları ise anoda doğru yönlendirerek rekombinasyonu azaltır. Aynı zamanda, yük taşıyıcılarının ömrü (lifetime) ve difüzyon uzunluğu, taşıyıcıların yüzeye ulaşma şansını belirleyen önemli parametrelerdir.

Taşınım süreçlerinin iyileştirilmesi için çeşitli stratejiler uygulanmaktadır. Örneğin:

- Yüksek kristallik düzeyine sahip yarı iletkenlerin kullanılması,
- Yüzeyin pasivasyonu yoluyla tuzak seviyelerinin azaltılması,
- Konjugasyonlu heteroyapıların (Z-şeması, Tip II) tasarımı,

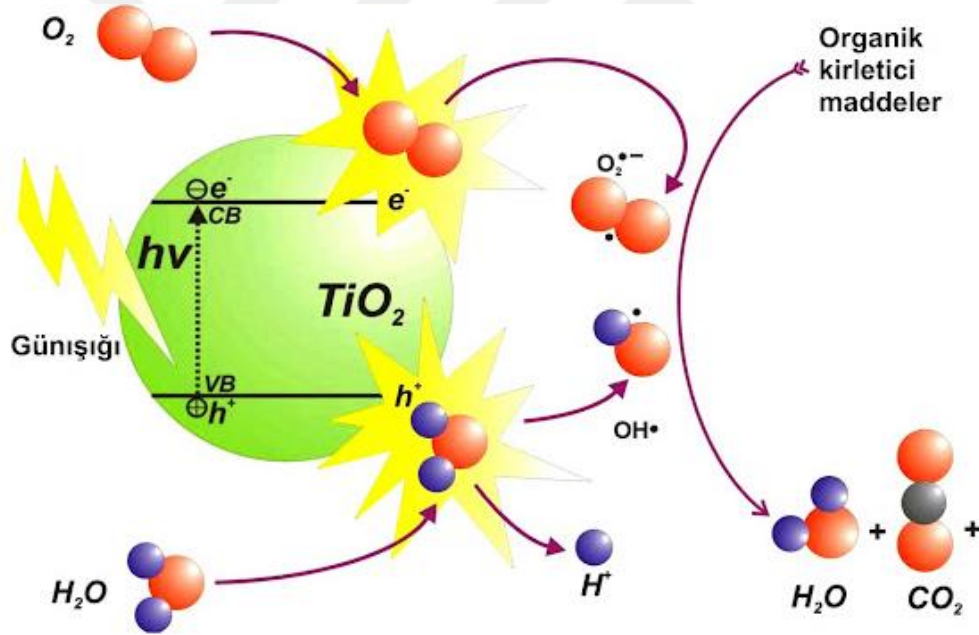
- Taşıyıcı mobilitesini artıran katkı elementlerinin eklenmesi (örneğin HEMO).

Rekombinasyon oranlarının azaltılması, sadece fotokimyasal verimliliği değil, aynı zamanda cihazın uzun vadeli kararlılığını da artırmaktadır. Bu nedenle, yük taşıyıcı dinamiklerinin anlaşılması ve optimize edilmesi, başarılı FEK sistemlerinin geliştirilmesinde anahtar rol oynamaktadır.

Fotokataliz (FK) Mekanizması

Fotokatalizin tanımı ve temel ilkeleri

Fotokataliz, ışık enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonların hızlandırılmasını sağlayan bir süreçtir. Bu mekanizma, yarı iletken bir malzemenin ışık absorpsiyonu yoluyla aktive edilmesini ve ardından yüzeyinde redoks reaksiyonlarının gerçekleştirilmesini içerir. Şekil 3’de TiO_2 ’nin fotokataliz süreci gösterilmektedir. Fotokatalitik sistemler, çevre temizliği, enerji üretimi ve malzeme sentezi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Fujishima and Honda 1972).



Şekil 3. TiO_2 ’nin fotokataliz süreci

Fotokataliz süreci, klasik heterojen katalizden farklı olarak, ışığın katalitik aktivitesinin temel tetikleyicisi olduğu bir mekanizmadır. Geleneksel katalizde bir katalizör, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını artırırken; fotokatalizde yarı iletken bir fotokatalizör, uygun dalga boyundaki ışığı absorbe eder ve bu enerjiyle elektron-boşluk (e^- / h^+) çiftlerini üretir. Oluşan bu taşıyıcılar, redoks reaksiyonlarını başlatarak istenen kimyasal dönüşümleri sağlar (Chen and Mao 2007).

Bir fotokatalitik sistemin çalışabilmesi için yarı iletken malzemenin bant aralığı (band gap), ışığın enerjisiyle uyumlu olmalıdır. Genellikle bu bant aralığı 1,5–3,5 eV arasında olmalıdır ki hem yeterli enerji absorpsiyonu sağlansın hem de görünür ışık kullanımı mümkün hale gelsin. Işık enerjisi, yarı iletkenin valans bandındaki (VB) bir elektronu iletkenlik bandına (İB) geçirerek bir elektron-boşluk çifti oluşturur. Elektronlar indirgeme reaksiyonlarını (örneğin $H^+ \rightarrow H_2$), boşluklar ise yükseltgenme reaksiyonlarını (örneğin $H_2O \rightarrow \bullet OH$) gerçekleştirir.

Fotokatalitik mekanizma aşağıdaki temel aşamalardan oluşur:

- Işık absorpsiyonu ve e^- / h^+ çiftlerinin oluşumu,
- Yük taşıyıcılarının ayrışması ve taşınımı,
- Yüzeyde redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesi.

Bu süreçlerin verimliliği, fotokatalizörün morfolojisine, kristal yapısına, saflık düzeyine, bant hizalanmasına ve yüzey alanına bağlı olarak büyük değişkenlik gösterebilir. Ayrıca yüzey kusurları ve rekombinasyon merkezleri gibi faktörler, taşıyıcıların yeniden birleşmesine yol açarak fotokatalitik etkinliği ciddi şekilde düşürebilir.

Fotokataliz, sürdürülebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesinde büyük potansiyel taşımaktadır. Özellikle su ayrıştırma ve hidrojen üretimi gibi uygulamalarda, çevre dostu ve düşük maliyetli bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle, fotokatalitik mekanizmanın temel ilkelerinin anlaşılması, etkin ve kararlı fotokatalizörlerin tasarlanması açısından büyük önem taşır.

Fotokatalitik süreç aşamaları

Fotokatalitik süreçler, bir yarı iletken malzemenin ışık enerjisiyle uyarılmasıyla başlayan ve ardından gelen bir dizi fotofiziksel ve fotokimyasal olayla sonuçlanan çok adımlı mekanizmalardır. Bu süreçler, özellikle çevresel kirleticilerin bozunması ve suyun parçalanarak hidrojen üretimi gibi uygulamalarda kritik rol oynamaktadır (Chen and Mao 2007). Fotokatalitik reaksiyonların etkinliği, bu süreçlerin her bir aşamasının verimliliğine bağlıdır.

1. Işık soğurulması (absorpsiyon): Fotokatalizör, genellikle ultraviyole veya görünür bölgedeki bir ışığı soğurarak enerji kazanır. Bu ışık enerjisi, yarı iletkenin değerlik bandında (VB) bulunan bir elektronu iletkenlik bandına (İB) geçirerek bir elektron-boşluk çifti (e^- / h^+) oluşturur. Bant aralığı uygun olan bir fotokatalizör, bu ışık enerjisini etkili bir şekilde kullanabilir.

2. Yük taşıyıcılarının ayrılması ve taşınımı: Oluşan e^- / h^+ çiftlerinin rekombinasyonu gerçekleşmeden önce ayrılması gerekir. Bu taşıyıcılar, yarı iletken kristal yapısı içinde taşınarak yüzeye ulaşır. Kristal yapı kusurları, düşük iletkenlik veya düşük yüzey alanı, bu taşınım sürecini olumsuz etkileyebilir (Kudo and Miseki 2009).

3. Yüzey redoks reaksiyonları: Yüzeye ulaşan elektron ve boşluklar, su molekülleri veya organik kirleticiler gibi hedef maddelerle reaksiyona girer. Elektronlar, H^+ iyonlarını indirgerken; boşluklar, su moleküllerini veya hidroksil iyonlarını oksitleyerek hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) gibi reaktif türler oluşturur (Linsebigler *et al.* 1995). Bu türler, güçlü oksidatif özelliklere sahip olup çevresel kirleticilerin bozunmasını sağlar.

4. Rekombinasyon olayı: Fotokatalitik verimliliği sınırlayan en önemli faktörlerden biri, e^- / h^+ çiftlerinin yeniden birleşerek enerjilerini ısıya dönüştürmesidir. Bu rekombinasyon olayları yüzeyde ya da kristal içi kusurlar civarında meydana gelebilir. Rekombinasyonu minimize etmek için fotokatalizörler katkı elementleriyle zenginleştirilir veya heteroyapılar (örneğin Z-şeması yapılar) oluşturulur (Ohtani 2010).

Bu dört temel adım, fotokatalitik mekanizmanın çekirdeğini oluşturur. Her bir aşamanın verimliliği, fotokatalizörün kristal yapısı, morfolojisi, saflığı, katkı maddeleri ve çevresel koşullar gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, başarılı bir fotokatalitik uygulama için bu adımların her birine yönelik optimize edilmiş malzeme tasarımı ve işlem koşulları gereklidir.

Fotokatalitik reaksiyon türleri

Fotokatalitik reaksiyonlar, foton enerjisinin bir yarı iletken tarafından soğurulmasıyla başlatılan ve sonucunda kimyasal maddelerin dönüşümüne yol açan çok yönlü reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, çevre mühendisliği, enerji üretimi ve malzeme teknolojileri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik süreçlerin temelini redoks reaksiyonları oluşturur ve bu reaksiyonlar, reaksiyon ortamındaki hedef bileşiklere göre farklılık gösterebilir (Hoffmann *et al.* 1995).

1. Organik kirleticilerin bozunması (fotodegradasyon): Fotokatalizör yüzeyinde üretilen boşluklar (h^+) ve hidroksil radikalleri ($\bullet OH$), organik moleküllerle reaksiyona girerek onları daha küçük ve genellikle daha az zararlı bileşiklere ayrıştırır. Bu süreç, boyaların, pestisitlerin, farmasötik atıkların ve diğer organik kirleticilerin arıtılmasında etkili bir yöntemdir (Chong *et al.* 2010).

2. Su ayrıştırma ve hidrojen üretimi: Fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonu, suyun H_2 ve O_2 'ye dönüşümünü içeren temel bir redoks sürecidir. Bu süreçte, fotokatalizör yüzeyindeki

elektronlar H^+ iyonlarını indirgerken, boşluklar su moleküllerini oksitleyerek oksijen gazı üretir. Bu yöntem, temiz enerji kaynağı olan hidrojen üretimi için umut verici bir teknolojidir.

3. Karbondioksit dönüşümü: CO_2 'nin fotokatalitik indirgenmesi, atmosferdeki sera gazlarının azaltılması ve kimyasal yakıt üretimi açısından büyük ilgi görmektedir. Fotokatalizör yüzeyinde, CO_2 molekülleri metan (CH_4), metanol (CH_3OH) veya diğer hidrokarbonlara dönüştürülebilir. Bu reaksiyonlar genellikle metal yüklemeli yarı iletkenler veya heterojen yapılar kullanılarak gerçekleştirilir (Inoue *et al.* 1979).

4. Antibakteriyel ve antiviral etkiler: Fotokatalitik reaksiyonlar, mikroorganizmaların hücre zarlarını parçalayarak antibakteriyel özellikler gösterebilir. Özellikle TiO_2 gibi bazı fotokatalizörler, ultraviyole ışık altında patojenlerin yok edilmesinde kullanılmaktadır (Wei *et al.* 1994).

Bu reaksiyon türleri, fotokatalitik sistemlerin çok yönlü kullanım alanlarını ortaya koymakta ve her bir uygulama için özel malzeme tasarımı gerektirmektedir. Reaksiyon tipi, kullanılan fotokatalizörün morfolojisi, kimyasal bileşimi ve ışık spektrumuna duyarlılığı gibi faktörlerle doğrudan ilişkilidir.

Fotokatalizör malzemelerin özellikleri

Fotokatalizör malzemeler, fotokatalitik süreçlerin etkinliğini belirleyen temel bileşenlerdir. Bir malzemenin etkili bir fotokatalizör olabilmesi için belirli yapısal, optik ve elektronik özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler; ışık soğurma kapasitesi, bant aralığı genişliği, taşıyıcı taşınım verimliliği, kimyasal kararlılık ve yüzey aktifliği gibi çeşitli parametreleri içerir (Bhakyalatha *et al.* 2025).

1. Bant aralığı (band gap): Fotokatalizörlerin en önemli özelliklerinden biri, uygun bir bant aralığına sahip olmalarıdır. Bant aralığı, foton enerjisinin valans bandından iletim bandına elektron taşımak için gereken enerji miktarını ifade eder. İdeal bir fotokatalizör, görünür ışık bölgesinde ($\sim 1,8-3,0$ eV) çalışabilmelidir (Chen and Mao 2007). Çok geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler (örneğin TiO_2), sadece UV ışıktaki aktifken, dar bant aralığı olanlar görünür ışığı değerlendirebilir.

2. Işık soğurma yeteneği: Yüksek ışık soğurma kabiliyeti, daha fazla e^-/h^+ çiftinin oluşmasını sağlar. Bu nedenle, fotokatalizörlerin morfolojik yapıları (örneğin, nano yapılar) ve kristal yapıları ışık etkileşimini doğrudan etkiler. Geniş yüzey alanı da ışığın daha etkili bir şekilde soğurulmasına katkı sağlar (Kudo and Miseki 2009).

3. Elektron-boşluk taşınımı ve ayrışması: Fotokatalitik etkinliği artırmak için, üretilen taşıyıcıların (elektron ve boşlukların) yüzeye hızlı bir şekilde taşınması ve yüzeyde reaksiyona girmesi gerekir. Yüksek rekombinasyon oranı, reaksiyon verimini düşürür. Bu nedenle, elektron taşınım yolu kısa olan, yüksek kristalin yapıya sahip fotokatalizörler tercih edilir (Li *et al.* 2019).

4. Kimyasal ve termal kararlılık: Fotokatalizörlerin, reaksiyon ortamında bozunmadan veya yapısını değiştirmeden uzun süreli kullanım sunması gerekir. Suya, aside veya bazlara karşı dayanıklı olmaları ve yüksek sıcaklıklarda yapısını koruyabilmeleri önemlidir (Khan *et al.* 2002).

5. Yüzey aktifliği ve adsorpsiyon yeteneği: Reaktanların fotokatalizör yüzeyine etkin bir şekilde adsorbe olabilmesi, reaksiyon kinetiğini belirleyen bir diğer önemli faktördür. Yüzeydeki hidroksil grupları, aktif merkezler oluşturur ve radikal oluşumunu kolaylaştırır. Ayrıca, iyonik yapılar veya katkı maddeleri yüzey polaritesini etkileyerek performansı artırabilir (Bai *et al.* 2015).

Sonuç olarak, etkili bir fotokatalizör tasarımı, çok sayıda yapısal ve elektronik parametrenin optimize edilmesini gerektirir. Bu özelliklerin birlikte değerlendirilmesiyle daha verimli ve sürdürülebilir fotokatalitik sistemler geliştirilebilir.

Sık kullanılan fotokatalizörler ve karşılaştırmaları

Fotokataliz uygulamalarında, farklı yapısal ve elektronik özelliklere sahip çeşitli yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler, ışık soğurma kabiliyetleri, bant aralıkları, kimyasal kararlılıkları ve maliyetleri gibi kriterlere göre değerlendirilir. En yaygın kullanılan fotokatalizörler arasında Titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), g- C_3N_4 , bismut vanadat (BiVO_4) ve tungsten trioksit (WO_3) yer almaktadır (Chen and Mao 2007).

1. TiO_2 (titanyum dioksit): En yaygın fotokatalizörlerden biridir. Yüksek kararlılığı, düşük maliyeti ve biyouyumluluğu ile dikkat çeker. Ancak geniş bant aralığı ($\sim 3,2$ eV, anataz fazı) nedeniyle sadece UV ışıktaki aktiftir. Yüzey modifikasyonları ve doping işlemleriyle görünür ışık aktivitesi artırılmaya çalışılmaktadır (Fujishima *et al.* 2000).

2. ZnO (çinko oksit): TiO_2 ile benzer bant aralığına ($\sim 3,3$ eV) sahiptir ve UV ışığa duyarlıdır. Kristal büyümesi kolaydır ve farklı morfolojiler elde edilebilir. Ancak uzun süreli kullanımlarda fotokorozyona karşı daha az dayanıklıdır (Güell *et al.* 2023).

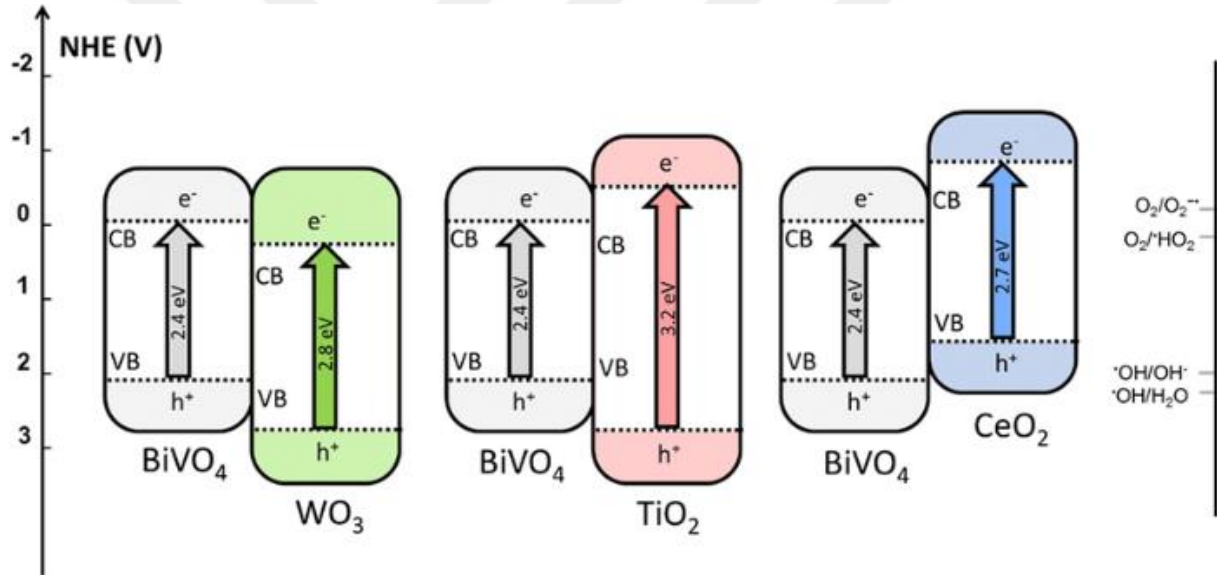
3. g- C_3N_4 (grafitik karbon nitrür): Yaklaşık 2,7 eV'lik bant aralığı sayesinde görünür ışık altında çalışabilir. Metal içermemesi ve çevre dostu yapısı avantaj sağlar. Ancak düşük

spesifik yüzey alanı ve taşıyıcı ayrışma verimliliği nedeniyle performansı sınırlıdır (Wang *et al.* 2009).

4. BiVO_4 (bismut vanadat): Yaklaşık 2,4 eV'lik bant aralığı ile görünür ışık altında oldukça aktiftir. Fotoanot olarak FEK uygulamalarında yaygın kullanılır. Ancak düşük taşıyıcı taşınımı nedeniyle genellikle yardımcı maddelerle kombine edilmesi gerekir (Park *et al.* 2013).

5. WO_3 (tungsten trioksit): Yaklaşık 2,6–2,8 eV'lik bant aralığına sahiptir ve görünür ışıkta aktiftir. Asidik ortamlarda oldukça kararlıdır. Ancak fotokorozyona karşı sınırlı dayanıklılığı ve düşük hidrojen üretim verimi dezavantaj olabilir (Yu *et al.* 2022).

Bu fotokatalizörlerin karşılaştırılması, uygulama hedeflerine göre malzeme seçimini belirler. Örneğin, UV ışık altında hava arıtımı için TiO_2 uygunken, görünür ışık altında su ayırıştırma uygulamaları için BiVO_4 veya $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tercih edilebilir. Şekil 4’de çalışmalarda sıkça kullanılan yarı iletkenlerin şematik olarak gösterimi görülmektedir.



Şekil 4. Çeşitli yarı iletkenlerin bant aralıklarının şematik gösterimi

Her bir fotokatalizörün avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak, kompozit yapılar ve hibrit sistemler geliştirilmektedir. Bu sayede, bir malzemenin eksik yönü başka bir malzemenin güçlü özelliği ile dengelenebilir.

Fotoelektrokataliz (FEK) Mekanizması

FEK sistemlerinin tanımı ve temel prensipleri

Fotoelektrokimyasal (FEK) sistemler, güneş ışığının doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü yenilikçi teknolojilerdendir. Bu sistemler, özellikle suyun ayrıştırılması yoluyla hidrojen üretimi gibi sürdürülebilir enerji uygulamalarında büyük potansiyele sahiptir (Walter *et al.* 2010). FEK hücreleri, geleneksel elektroliz sistemlerinden farklı olarak, harici

elektrik enerjisine daha az ihtiyaç duyar; bunun yerine, foton enerjisini kullanarak reaksiyonları başlatır ve yönlendirir.

Bir FEK sistemi temel olarak üç ana bileşenden oluşur: bir fotoanot, bir katot ve bir elektrolit çözeltisi. Fotoanot, ışık absorpsiyonunu gerçekleştiren ve fotovoltaj uyarılma sonucu elektron-boşluk çiftleri oluşturan yarı iletken malzemedir. Bu boşluklar suyun oksidasyonu için gerekli olan pozitif yükleri sağlar. Katot ise, genellikle platin, karbon veya nikel gibi iletken malzemelerden yapılır ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği yerdir (Pech-Rodríguez *et al.* 2025).

FEK hücresinde güneş ışığı, fotoanot yüzeyine düştüğünde yarı iletkenin iletim bandına bir elektron uyarılır. Oluşan boşluk (h^+), valans bandında kalır ve bu boşluk aracılığıyla su molekülleri oksitlenerek oksijen gazı oluşur. Aynı anda, uyarılmış elektron dış devre üzerinden katoda taşınır ve burada protonların indirgenmesiyle hidrojen gazı meydana gelir (Hisatomi *et al.* 2014).

Sistemin etkin çalışabilmesi için, yarı iletkenin bant aralığı güneş spektrumuna uygun olmalı, kimyasal kararlılığı yüksek olmalı ve yeterli ışık absorpsiyon verimliliğine sahip olmalıdır. Ayrıca, elektrot-elektrolit arayüzünde etkin taşıyıcı ayrışması ve düşük yeniden birleşme oranı da verimlilik açısından kritik öneme sahiptir.

Sonuç olarak, FEK sistemleri hem fotovoltaj hem de elektrokimyasal süreçleri bir araya getirerek, doğrudan güneş enerjisiyle kimyasal dönüşüm sağlayan çok yönlü ve çevre dostu bir platform sunar. Bu yönüyle, gelecekteki yeşil hidrojen üretim teknolojilerinin temel taşlarından biri olma potansiyeline sahiptir.

FEK hücre yapısı ve çalışma mekanizması

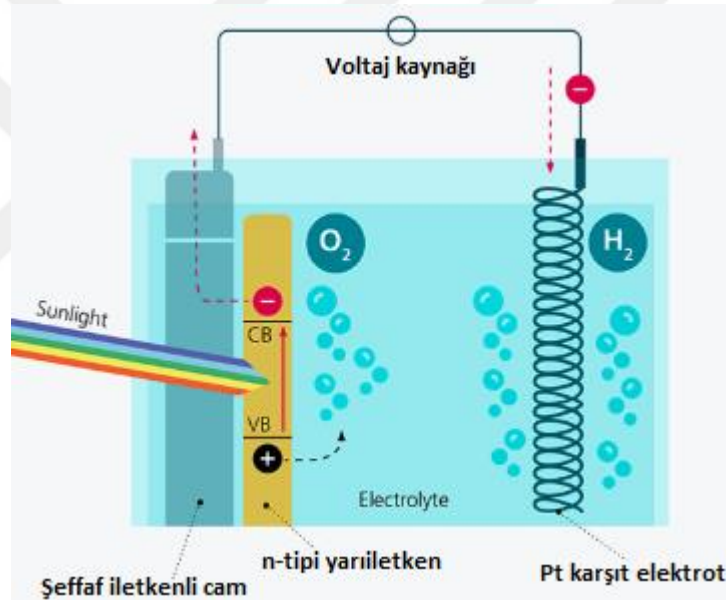
Fotoelektrokimyasal (FEK) hücreler, güneş ışığını doğrudan kimyasal enerjiye dönüştüren sistemlerdir ve temel olarak bir yarı iletken fotoanot, bir yardımcı elektrot (genellikle katot) ve bir elektrolit çözeltisinden oluşur. Bu yapı, fotonların enerjisini kullanarak su moleküllerini ayrıştırmak için tasarlanmıştır. FEK hücrelerin performansı, bu bileşenlerin yapısına, düzenlenmesine ve etkileşimlerine bağlı olarak değişir.

1. Fotoanot: Fotoanot, ışığı absorbe ederek elektron-boşluk çiftlerinin (e^-/h^+) üretildiği yarı iletken malzemedir. Güneş ışığı ile uyarılan elektronlar, iletim bandına geçerken, boşluklar valans bandında kalır. Boşluklar (h^+) suyun oksidasyonunu katalizleyerek oksijen (O_2) üretir. Yüzey alanı geniş, görünür ışık absorpsiyonu yüksek ve kimyasal olarak kararlı fotoanotlar tercih edilir (Chen *et al.* 2017).

2. Katot: Katot genellikle inert ve yüksek iletkenliğe sahip bir metal (örneğin: Pt, Ni) ya da karbon malzemedir. Katoda dış devreden gelen elektronlar ulaşır ve burada elektrolitteki protonlar indirgenerek hidrojen gazına dönüşür. Katotun katalitik aktivitesi ve elektrolit ile uyumu, hidrojen üretim verimliliğini doğrudan etkiler.

3. Elektrolit: Elektrolit, iyon taşınımını sağlayan ortamdır. Asidik (H_2SO_4), bazik (NaOH) veya nötr (Na_2SO_4) olabilir. Elektrolit seçimi, elektrotların kararlılığı ve reaksiyon kinetiği açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, iyonik iletkenlik yüksek olmalıdır ki taşıyıcı kayıpları minimize edilsin.

4. Dış Devre: Fotoanotta uyarılan elektronlar, dış bir devre aracılığıyla katoda taşınır. Bu elektron akışı elektriksel olarak ölçülebilir ve sistemin etkinliğini gösterir. Yeterli potansiyel farkı sağlanmazsa harici bir voltaj kaynağı (bias) uygulanabilir. Şekil 5’de FEK yarım hücre düzeneği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5. Platin karşı elektroda iletken olarak bağlı n tipi fotoanotlu FEK yarım hücre düzeneği Çalışma Mekanizması:

- Güneş ışığı fotoanot üzerine düştüğünde, yarı iletkende e^- / h^+ çiftleri oluşur.
- Boşluklar, su moleküllerini okside ederek O_2 gazı üretir.
- Elektronlar, dış devre üzerinden katoda iletilir.
- Katotta elektronlar protonlarla birleşerek H_2 gazı üretir.

Bu mekanizma, hem fotovoltaiik hem de elektrokimyasal süreçleri içerdiğinden oldukça karmaşık fakat verimli bir enerji dönüşüm yöntemidir. Işık Emilimi, taşıyıcı ayrışması, ara

yüzey etkileşimleri ve reaksiyon kinetikleri, FEK hücrelerin genel verimliliğini belirleyen başlıca faktörlerdir (Ma *et al.* 2014).

Dolayısıyla, malzeme seçimi, yapılandırma ve hücre mühendisliği, etkili bir FEK sistemin oluşturulmasında temel rol oynamaktadır.

FEK Su Ayırışmasında Kullanılan Fotoanot Malzemeleri

Fotoelektrokimyasal (FEK) su ayırışmasında kullanılan fotoanot malzemeleri, sistemin genel verimliliği ve kararlılığı açısından kritik bir rol oynar. Bu malzemeler, ışık absorpsiyonu, taşıyıcı üretimi ve ayrışması, elektrolit stabilitesi ve yüzey reaksiyon kinetiği gibi çeşitli performans kriterlerini karşılamalıdır. FEK sistemlerinde ideal bir fotoanot, görünür ışık bölgesinde geniş soğurma kabiliyetine, uygun bant aralığına (genellikle 1,6–2,4 eV), kimyasal kararlılığa ve yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip olmalıdır (Hafshejani *et al.* 2025).

1. TiO_2 : TiO_2 , mükemmel kimyasal stabilitesi, uygun enerji seviyesi konumları ve bol bulunabilirliği nedeniyle FEK çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir fotoanottur. Ancak, geniş bant aralığı (~3,2 eV) nedeniyle yalnızca UV ışığını absorbe edebilir, bu da güneş ışığı verimliliğini sınırlar. Bu nedenle, genellikle doplama veya kompozit yapılarla modifiye edilir (Chen and Mao 2007).

2. WO_3 : WO_3 , yaklaşık 2,6–2,8 eV bant aralığına sahip olup, görünür ışık absorpsiyonu açısından TiO_2 'ye göre avantajlıdır. Asidik elektrolitlerde kararlı olmasıyla öne çıkar. Bununla birlikte, hızlı rekombinasyon oranı ve fotokorozyona karşı sınırlı dayanıklılığı, performansını azaltan faktörlerdir (Zych *et al.* 2020).

3. BiVO_4 : BiVO_4 görünür ışık absorpsiyonu (2,4 eV), düşük maliyet ve çevresel uyumluluğu ile dikkat çeker. Ancak taşıyıcı hareketliliği zayıftır ve yük ayrışması etkinliği düşüktür. Bu nedenle genellikle konjugasyon (örneğin WO_3 ile), doplama (örneğin Mo, W) veya yüzey modifikasyonları ile desteklenir (Seabold and Choi 2011).

4. Yüksek entropili metal oksitler (HEMO): HEMO malzemeleri, çoklu metal bileşenleriyle yüksek kararlılık, geniş yüzey alanı ve ayarlanabilir bant yapıları sunar. Bu özellikleriyle yük taşıyıcılarının daha etkin ayrışmasını sağlayabilir ve rekombinasyonu azaltabilir. TiO_2 , BiVO_4 ve WO_3 gibi geleneksel fotoanotlarla kompozit yapılarda kullanıldığında, sistemin FEK verimliliğinde gözle görülür artışlar sağlanabilir (Bao *et al.* 2024).

5. g-C₃N₄ ve ZnO gibi diğer malzemeler: g-C₃N₄, metal içermeyen yapısıyla dikkat çekerken; ZnO, TiO₂'ye benzer yapısal özelliklere sahiptir ancak fotokorozyona karşı daha hassastır. Bu malzemeler genellikle destekleyici olarak veya hibrit yapılarda tercih edilir.

Özetle, FEK su ayrışmasında kullanılan fotoanot malzemeleri, sadece ışık soğurma kapasitesine göre değil; aynı zamanda taşıyıcıların yaşam süresi, arayüz reaksiyon kinetiği, elektrokimyasal stabilite ve üretim kolaylığı gibi çok yönlü kriterlere göre seçilir. Bu nedenle, ileri seviye malzeme mühendisliği ile geleneksel yarı iletkenlerin kompozitlenmesi veya doplanması, FEK sistemlerinin geleceğinde belirleyici olacaktır.

Harici potansiyel, verimlilik ve taşıyıcı davranışı

Fotoelektrokimyasal (FEK) su ayrışması sistemlerinde uygulanan harici potansiyel, fotoanodun performansı üzerinde doğrudan etkili bir parametredir. Işık ile uyarılan elektron-boşluk çiftlerinin (e^-/h^+) ayrılması, taşınımı ve yüzey reaksiyonları genellikle harici bir elektriksel bias ile desteklenir. Bu potansiyel, taşıyıcıların rekombinasyonunu azaltarak reaksiyon kinetiğini artırır (Walter *et al.* 2010).

Harici potansiyelin uygulanması, özellikle düşük iletkenliğe veya zayıf bant pozisyonlarına sahip yarı iletkenlerde, fotovoltaiik etkiyi artırmak ve taşıyıcıların elektrotlara yönlendirilmesini kolaylaştırmak açısından gereklidir. Bu dış potansiyel, yarı iletkenin Fermi seviyesinin hareketini sağlar ve elektrot-elektrolit arayüzünde bant eğimini artırarak, taşıyıcıların ayrılma verimliliğini yükseltir (Chen *et al.* 2017).

Verimlilik Kriterleri: FEK sistemlerinin değerlendirilmesinde en sık kullanılan parametrelerden biri kuantum verimlilik (Quantum Efficiency, QE) veya akım yoğunluğu-foton akısı oranı olarak bilinen IPCE'dir (Incident Photon-to-Current Efficiency). IPCE, belirli bir dalga boyundaki gelen fotonların kaç tanesinin akıma dönüştüğünü gösterir. Bu değer, ışık absorpsiyonu, taşıyıcı ayrışması ve yüzey reaksiyonlarının etkinliğini birlikte yansıtır (Walter *et al.* 2010).

Bunun yanında, fotokimyasal dönüşüm verimi (Faradaic efficiency) ve stabil fotokorozyona karşı dayanıklılık gibi faktörler de uzun vadeli uygulamalar açısından belirleyicidir. Harici potansiyelin optimizasyonu, sadece anlık performansı değil, aynı zamanda sistemin zamanla gösterdiği kararlılığı da etkiler.

Taşıyıcı Davranışı: Elektron ve boşluk taşıyıcılarının ömrü, hareketliliği ve difüzyon mesafesi, sistemin genel verimliliğini belirleyen diğer kritik parametrelerdir. Mott-Schottky analizleri, taşıyıcı yoğunluğunu ve düz bant potansiyelini belirlemek için yaygın olarak kullanılır (Chen *et al.* 2017). Harici potansiyelin artırılması, genellikle taşıyıcıların yüzeye

ulaşmadan önce rekombine olmasını önleyerek verimliliği artırır, ancak aşırı bias durumunda yan reaksiyonlar ve malzeme bozulması meydana gelebilir.

FEK sistemlerinin avantajları ve sınırlamaları

Fotoelektrokimyasal (FEK) sistemler, güneş ışığından doğrudan hidrojen üretimi açısından sürdürülebilir ve çevre dostu bir teknoloji sunar. Bu sistemler, yalnızca güneş enerjisini kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırabilme potansiyeline sahiptir ve bu da onları karbon nötr enerji üretimi için cazip bir seçenek haline getirir (Maeda and Domen 2010).

FEK sistemlerinin başlıca avantajı, yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağından doğrudan hidrojen elde edilebilmesidir. Bu teknoloji, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltırken, sera gazı emisyonlarını da minimuma indirir. Ayrıca, sistemin tasarımı basit ve kompakt olabilir; yarı iletken fotoanotlar ve karşı elektrotlarla doğrudan güneş ışığı altında çalışabilir. Uygun malzeme seçimi ile birlikte yüksek IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency) değerlerine ulaşmak mümkündür (Hisatomi *et al.* 2014).

Fotokorozyona karşı dayanıklı malzemeler kullanılarak, uzun ömürlü FEK hücreleri geliştirilebilir. Ayrıca, sistemde harici bir elektriksel bias uygulanarak taşıyıcı rekombinasyonu azaltılabilir ve verimlilik artırılabilir (Maeda and Domen 2010).

Bununla birlikte, FEK sistemlerinin pratik uygulamalarında bazı önemli zorluklar mevcuttur. Öncelikle, görünür ışık altında aktif ve aynı zamanda kimyasal olarak kararlı yarı iletken fotoanotların az olması ciddi bir sınırlayıcı faktördür. Örneğin, BiVO_4 görünür ışığı absorplayabilmesine rağmen, elektron iletkenliği düşüktür; TiO_2 ise yüksek stabiliteye sahip olmasına rağmen sadece UV ışığına duyarlıdır (Hisatomi *et al.* 2014).

Malzeme mühendisliği ile performans iyileştirmeleri yapılabilse de karmaşık sentez yöntemleri, düşük foton dönüşüm verimi ve maliyet gibi unsurlar teknolojinin büyük ölçekli uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, elektrot-elektrolit arayüzlerinde oluşan enerji bariyerleri, taşıyıcıların yüzeye ulaşmadan önce rekombinasyonunu artırabilir.

FEK sistemleri uzun vadede sürdürülebilir hidrojen üretimi için umut vaatetmektedir. Ancak verimlilik, malzeme kararlılığı ve üretim maliyetleri gibi faktörlerin optimize edilmesi gerekmektedir. Gelecekteki araştırmalar, yeni nesil fotoanot malzemeleri, yüzey mühendisliği ve hibrit sistemlerin entegrasyonu üzerine yoğunlaşmalıdır (Maeda and Domen 2010).

Fotoelektrokataliz (FEK) Mekanizması

FEK sistemlerinin tanımı ve temel prensipleri

Fotoelektrokimyasal (FEK) sistemler, güneş ışığının doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü yenilikçi teknolojilerdendir. Bu sistemler, özellikle suyun ayrıştırılması yoluyla hidrojen üretimi gibi sürdürülebilir enerji uygulamalarında büyük potansiyele sahiptir (Walter *et al.* 2010). FEK hücreleri, geleneksel elektroliz sistemlerinden farklı olarak, harici elektrik enerjisine daha az ihtiyaç duyar; bunun yerine, foton enerjisini kullanarak reaksiyonları başlatır ve yönlendirir.

Bir FEK sistemi temel olarak üç ana bileşenden oluşur: bir fotoanot, bir katot ve bir elektrolit çözeltisi. Fotoanot, ışık absorpsiyonunu gerçekleştiren ve fotovoltaj uyarılma sonucu elektron-boşluk çiftleri oluşturan yarı iletken malzemedir. Bu boşluklar, suyun oksidasyonu için gerekli olan pozitif yükleri sağlar. Katot ise, genellikle platin, karbon veya nikel gibi iletken malzemelerden yapılır ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği yerdir (Serpone *et al.* 2016).

FEK hücresinde güneş ışığı, fotoanot yüzeyine düştüğünde yarı iletkenin iletim bandına bir elektron uyarılır. Oluşan boşluk (h^+), valans bandında kalır ve bu boşluk aracılığıyla su molekülleri oksitlenerek oksijen gazı oluşur. Aynı anda, uyarılmış elektron dış devre üzerinden katoda taşınır ve burada protonların indirgenmesiyle hidrojen gazı meydana gelir (Hisatomi *et al.* 2014).

Sistemin etkin çalışabilmesi için, yarı iletkenin bant aralığı güneş spektrumuna uygun olmalı, kimyasal kararlılığı yüksek olmalı ve yeterli ışık absorpsiyon verimliliğine sahip olmalıdır. Ayrıca, elektrot-elektrolit arayüzünde etkin taşıyıcı ayrışması ve düşük yeniden birleşme oranı da verimlilik açısından kritik öneme sahiptir.

Sonuç olarak, FEK sistemleri hem fotovoltaj hem de elektrokimyasal süreçleri bir araya getirerek, doğrudan güneş enerjisiyle kimyasal dönüşüm sağlayan çok yönlü ve çevre dostu bir platform sunar. Bu yönüyle, gelecekteki yeşil hidrojen üretim teknolojilerinin temel taşlarından biri olma potansiyeline sahiptir.

Fotoelektrokimyasal hücre yapısı ve çalışma mekanizması

Fotoelektrokimyasal (FEK) hücreler, güneş ışığını doğrudan kimyasal enerjiye dönüştüren sistemlerdir ve temel olarak bir yarı iletken fotoanot, bir yardımcı elektrot (genellikle katot) ve bir elektrolit çözeltisinden oluşur. Bu yapı, fotonların enerjisini kullanarak su moleküllerini ayırtmak için tasarlanmıştır. FEK hücrelerin performansı, bu bileşenlerin yapısına, düzenlenmesine ve etkileşimlerine bağlı olarak değişir.

1. Fotoanot: Fotoanot, ışığı absorbe ederek elektron-boşluk çiftlerinin (e^- / h^+) üretildiği yarı iletken malzemedir. Güneş ışığı ile uyarılan elektronlar, iletim bandına geçerken, boşluklar valans bandında kalır. Boşluklar (h^+) suyun oksidasyonunu katalizleyerek oksijen (O_2) üretir. Yüzey alanı geniş, görünür ışık absorpsiyonu yüksek ve kimyasal olarak kararlı fotoanotlar tercih edilir (Chen *et al.* 2017).

2. Katot: Katot genellikle inert ve yüksek iletkenliğe sahip bir metal (örneğin: Pt, Ni) ya da karbon malzemedir. Katoda dış devreden gelen elektronlar ulaşır ve burada elektrolitteki protonlar indirgenerek hidrojen gazına dönüşür. Katotun katalitik aktivitesi ve elektrolit ile uyumu, hidrojen üretim verimliliğini doğrudan etkiler.

3. Elektrolit: Elektrolit, iyon taşınımını sağlayan ortamdır. Asidik (H_2SO_4), bazik ($NaOH$) veya nötr (Na_2SO_4) olabilir. Elektrolit seçimi, elektrotların kararlılığı ve reaksiyon kinetiği açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, iyonik iletkenlik yüksek olmalıdır ki taşıyıcı kayıpları minimize edilsin.

4. Dış Devre: Fotoanotta uyarılan elektronlar, dış bir devre aracılığıyla katoda taşınır. Bu elektron akışı elektriksel olarak ölçülebilir ve sistemin etkinliğini gösterir. Yeterli potansiyel farkı sağlanmazsa harici bir voltaj kaynağı (bias) uygulanabilir.

Çalışma Mekanizması:

- Güneş ışığı fotoanot üzerine düştüğünde, yarı iletken e^- / h^+ çiftleri oluşur.
- Boşluklar, su moleküllerini okside ederek O_2 gazı üretir.
- Elektronlar, dış devre üzerinden katoda iletilir.
- Katotta elektronlar protonlarla birleşerek H_2 gazı üretir.

Bu mekanizma hem fotovoltaiik hem de elektrokimyasal süreçleri içerdiğinden oldukça karmaşık fakat verimli bir enerji dönüşüm yöntemidir. Işık Emilimi, taşıyıcı ayrışması, ara yüzey etkileşimleri ve reaksiyon kinetikleri, FEK hücrelerin genel verimliliğini belirleyen başlıca faktörlerdir (Ma *et al.* 2014).

Dolayısıyla, malzeme seçimi, yapılandırma ve hücre mühendisliği, etkili bir FEK sistemin oluşturulmasında temel rol oynamaktadır.

FEK su ayrışmasında kullanılan fotoanot malzemeleri

Fotoelektrokimyasal (FEK) su ayrışmasında kullanılan fotoanot malzemeleri, sistemin genel verimliliği ve kararlılığı açısından kritik bir rol oynar. Bu malzemeler, ışık absorpsiyonu, taşıyıcı üretimi ve ayrışması, elektrolit stabilitesi ve yüzey reaksiyon kinetiği gibi çeşitli

performans kriterlerini karşılamalıdır. FEK sistemlerinde ideal bir fotoanot, görünür ışık bölgesinde geniş soğurma kabiliyetine, uygun bant aralığına (genellikle 1,6–2,4 eV), kimyasal kararlılığa ve yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip olmalıdır.

1. TiO_2 : TiO_2 , mükemmel kimyasal stabilitesi, uygun enerji seviyesi konumları ve bol bulunabilirliği nedeniyle FEK çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir fotoanottur. Ancak, geniş bant aralığı (~3,2 eV) nedeniyle yalnızca UV ışığını absorbe edebilir, bu da güneş ışığı verimliliğini sınırlar. Bu nedenle, genellikle doplama veya kompozit yapılarla modifiye edilir.

2. WO_3 : WO_3 , yaklaşık 2,6–2,8 eV bant aralığına sahip olup, görünür ışık absorpsiyonu açısından TiO_2 'ye göre avantajlıdır. Asidik elektrolitlerde kararlı olmasıyla öne çıkar. Bununla birlikte, hızlı rekombinasyon oranı ve fotokorozyona karşı sınırlı dayanıklılığı, performansını azaltan faktörlerdir.

3. BiVO_4 : BiVO_4 , görünür ışık absorpsiyonu (2,4 eV), düşük maliyet ve çevresel uyumluluğu ile dikkat çeker. Ancak taşıyıcı hareketliliği zayıftır ve yük ayrışması etkinliği düşüktür. Bu nedenle genellikle konjugasyon (örneğin WO_3 ile), doplama (örneğin Mo, W) veya yüzey modifikasyonları ile desteklenir.

4. HEMO: HEMO malzemeleri, çoklu metal bileşenleriyle yüksek kararlılık, geniş yüzey alanı ve ayarlanabilir bant yapıları sunar. Bu özellikleriyle yük taşıyıcılarının daha etkin ayrışmasını sağlayabilir ve rekombinasyonu azaltabilir. TiO_2 , BiVO_4 ve WO_3 gibi geleneksel fotoanotlarla kompozit yapılarda kullanıldığında, sistemin FEK verimliliğinde gözle görülür artışlar sağlanabilir.

5. g- C_3N_4 ve ZnO gibi diğer malzemeler: g- C_3N_4 , metal içermeyen yapısıyla dikkat çekerken; ZnO, TiO_2 'ye benzer yapısal özelliklere sahiptir ancak fotokorozyona karşı daha hassastır. Bu malzemeler genellikle destekleyici olarak veya hibrit yapılarda tercih edilir.

Özetle, FEK su ayrışmasında kullanılan fotoanot malzemeleri, sadece ışık soğurma kapasitesine göre değil; aynı zamanda taşıyıcıların yaşam süresi, arayüz reaksiyon kinetiği, elektrokimyasal stabilite ve üretim kolaylığı gibi çok yönlü kriterlere göre seçilir. Bu nedenle, ileri seviye malzeme mühendisliği ile geleneksel yarı iletkenlerin kompozitlenmesi veya doplanması, FEK sistemlerinin geleceğinde belirleyici olacaktır.

Harici potansiyel, verimlilik ve taşıyıcı davranışı

Fotoelektrokimyasal (FEK) su ayrışması sistemlerinde uygulanan harici potansiyel, fotoanodun performansı üzerinde doğrudan etkili bir parametredir. Işık ile uyarılan elektron-boşluk çiftlerinin (e^- / h^+) ayrılması, taşınımı ve yüzey reaksiyonları genellikle harici bir

elektriksel bias ile desteklenir. Bu potansiyel, taşıyıcıların rekombinasyonunu azaltarak reaksiyon kinetiğini artırır (Walter *et al.* 2010).

Harici potansiyelin uygulanması, özellikle düşük iletkenliğe veya zayıf bant pozisyonlarına sahip yarı iletkenlerde, fotovoltaiik etkiyi artırmak ve taşıyıcıların elektrotlara yönlendirilmesini kolaylaştırmak açısından gereklidir. Bu dış potansiyel, yarı iletkenin Fermi seviyesinin hareketini sağlar ve elektrot-elektrolit arayüzünde bant eğimini artırarak, taşıyıcıların ayrılma verimliliğini yükseltir (Chen *et al.* 2017).

FEK sistemlerinin değerlendirilmesinde en sık kullanılan parametrelerden biri kuantum verimlilik (Quantum Efficiency, QE) veya akım yoğunluğu-foton akısı oranı olarak bilinen IPCE'dir (Incident Photon-to-Current Efficiency). IPCE, belirli bir dalga boyundaki gelen fotonların kaç tanesinin akıma dönüştüğünü gösterir. Bu değer, ışık absorpsiyonu, taşıyıcı ayrışması ve yüzey reaksiyonlarının etkinliğini birlikte yansıtır (Walter *et al.* 2010).

Bunun yanında, fotokimyasal dönüşüm verimi (Faradaic efficiency) ve stabil fotokorozyona karşı dayanıklılık gibi faktörler de uzun vadeli uygulamalar açısından belirleyicidir. Harici potansiyelin optimizasyonu, sadece anlık performansı değil, aynı zamanda sistemin zamanla gösterdiği kararlılığı da etkiler.

Elektron ve boşluk taşıyıcılarının ömrü, hareketliliği ve difüzyon mesafesi, sistemin genel verimliliğini belirleyen diğer kritik parametrelerdir. Mott-Schottky analizleri, taşıyıcı yoğunluğunu ve düz bant potansiyelini belirlemek için yaygın olarak kullanılır (Chen *et al.* 2017). Harici potansiyelin artırılması, genellikle taşıyıcıların yüzeye ulaşmadan önce rekombine olmasını önleyerek verimliliği artırır, ancak aşırı bias durumunda yan reaksiyonlar ve malzeme bozulması meydana gelebilir.

Sonuç olarak, uygun seviyede uygulanan harici potansiyel, yarı iletkenin bant yapısıyla sinerji içinde çalışarak FEK sistemin verimliliğini önemli ölçüde artırabilir. Bununla birlikte, sistemin uzun vadeli stabilitesi ve enerji verimliliği göz önünde bulundurularak potansiyel optimizasyonu yapılmalıdır.

FEK sistemlerinin avantajları ve sınırlamaları

Fotoelektrokimyasal (FEK) sistemler, güneş ışığından doğrudan hidrojen üretimi açısından sürdürülebilir ve çevre dostu bir teknoloji sunar. Bu sistemler, yalnızca güneş enerjisini kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırabilme potansiyeline sahiptir ve bu da onları karbon nötr enerji üretimi için cazip bir seçenek haline getirir (Maeda and Domen 2010).

FEK sistemlerinin başlıca avantajı, yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağından doğrudan hidrojen elde edilebilmesidir. Bu teknoloji, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltırken,

sera gazı emisyonlarını da minimuma indirir. Ayrıca, sistemin tasarımı basit ve kompakt olabilir; yarı iletken fotoanotlar ve karşı elektrotlarla doğrudan güneş ışığı altında çalışabilir. Uygun malzeme seçimi ile birlikte yüksek IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency) değerlerine ulaşmak mümkündür (Hisatomi *et al.* 2014).

Fotokorozyona karşı dayanıklı malzemeler kullanılarak, uzun ömürlü FEK hücreleri geliştirilebilir. Ayrıca, sistemde harici bir elektriksel bias uygulanarak taşıyıcı rekombinasyonu azaltılabilir ve verimlilik artırılabilir (Maeda and Domen 2010).

Bununla birlikte, FEK sistemlerinin pratik uygulamalarında bazı önemli zorluklar mevcuttur. Öncelikle, görünür ışık altında aktif ve aynı zamanda kimyasal olarak kararlı yarı iletken fotoanotların azlığı ciddi bir sınırlayıcı faktördür. Örneğin, BiVO_4 görünür ışığı absorplayabilir ancak elektron iletkenliği düşüktür; TiO_2 ise yüksek stabiliteye sahip olmasına rağmen sadece UV ışığına duyarlıdır (Hisatomi *et al.* 2014).

Malzeme mühendisliği ile performans iyileştirmeleri yapılabilir de karmaşık sentez yöntemleri, düşük foton dönüşüm verimi ve maliyet gibi unsurlar teknolojinin büyük ölçekli uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, elektrot-elektrolit arayüzlerinde oluşan enerji bariyerleri, taşıyıcıların yüzeye ulaşmadan önce rekombinasyonunu artırabilir.

FEK sistemleri uzun vadede sürdürülebilir hidrojen üretimi için umut vadetmektedir. Ancak verimlilik, malzeme kararlılığı ve üretim maliyetleri gibi faktörlerin optimize edilmesi gerekmektedir. Gelecekteki araştırmalar, yeni nesil fotoanot malzemeleri, yüzey mühendisliği ve hibrid sistemlerin entegrasyonu üzerine yoğunlaşmalıdır (Maeda and Domen 2010).

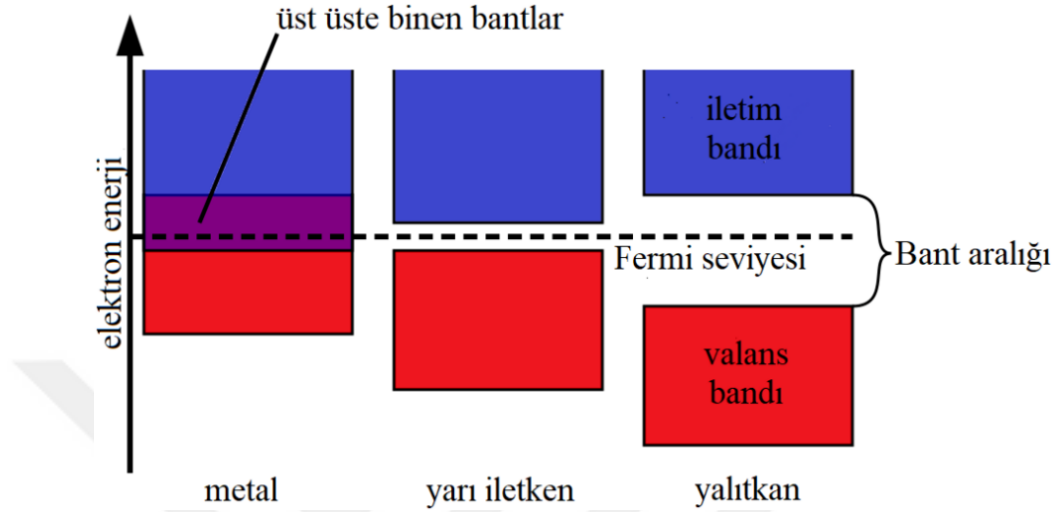
Enerji seviyesi diyagramları ve bant yapıları

Enerji bant teorisine genel bakış

Enerji bant teorisi, katı hal fiziğinde yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin elektriksel davranışlarını anlamada temel bir çerçeve sunar. Bu teoriye göre, bir kristal içindeki atomlar arasındaki etkileşimler sonucunda ayrı enerji seviyeleri birleşerek enerji bantlarını oluşturur. Bu bantlar iki ana bölgeye ayrılır: valans bandı (VB) ve iletim bandı (İB). Valans bandı, elektronların bulunduğu en yüksek enerji seviyelerini temsil ederken, iletim bandı elektronların serbestçe hareket edebileceği enerji düzeylerini içerir. Bu iki bant arasında yer alan ve elektronların bulunmadığı enerji aralığına bant aralığı (band gap, E_g) denir.

Bant aralığı, bir malzemenin ışık absorpsiyon kapasitesi ve fotokatalitik etkinliği açısından belirleyici bir parametredir. Yalıtkan malzemelerde bu bant aralığı genellikle 4 eV'den büyüktür ve bu nedenle elektriksel iletkenlikleri çok düşüktür. Metallerde ise valans ve iletim bantları örtüşür, bu da onları yüksek iletken yapar. Yarı iletkenlerde ise bu aralık

genellikle 1-3 eV arasında olup, dışsal enerji (örneğin foton enerjisi) ile elektronların valans bandından iletim bandına geçmesini mümkün kılar. Bu geçiş, fotoindüklenmiş elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasına ve dolayısıyla fotokatalitik reaksiyonların başlamasına zemin hazırlar (Luo *et al.* 2021). Şekil 6'da malzemelere ait elektronik bant yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 6. Metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelere ait elektronik bant yapısı

Yarı iletkenlerin fotokatalitik veya fotoelektrokimyasal sistemlerde kullanılabilirliği, bant aralıklarının güneş spektrumundaki foton enerjileriyle uyumlu olup olmamasına bağlıdır. Örneğin, TiO_2 gibi geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken ($\sim 3,2$ eV), sadece ultraviyole (UV) bölgedeki ışığı absorplayabilirken; BiVO_4 ($\sim 2,4$ eV) gibi daha dar bant aralıklı yarı iletkenler görünür ışıktaki daha etkindir (Kudo and Miseki 2009).

Ek olarak, iletim bandı kenarının hidrojen gelişim potansiyelinden daha negatif, valans bandı kenarının ise oksijen gelişim potansiyelinden daha pozitif olması gerekir. Bu özellik, suyun ayrışması gibi redoks reaksiyonlarının termodinamik olarak gerçekleşebilmesi için kritik öneme sahiptir. Dolayısıyla, uygun bant pozisyonlarına sahip yarı iletkenlerin seçimi, yüksek verimli fotokataliz sistemlerinin geliştirilmesinde anahtar rol oynar.

Fotoaktif malzemelerde bant yapısı

Fotoaktif yarı iletken malzemelerin bant yapısı, onların ışık absorpsiyon kapasitesi, taşıyıcı üretimi, ayrışması ve yüzey reaksiyonlarını doğrudan etkileyen temel bir özelliktir. Bant yapısındaki enerji düzeyleri, özellikle valans bandı (VB) ve iletim bandı (İB) kenarlarının pozisyonları, bir yarı iletkenin fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik uygulamadaki performansını belirler (Yan *et al.* 2013).

Örneğin, TiO_2 gibi geniş bant aralığına ($\sim 3,2$ eV) sahip malzemeler sadece ultraviyole ışığı absorplayebilirken, BiVO_4 ($\sim 2,4$ eV) ve WO_3 ($\sim 2,7$ eV) gibi dar bant aralıklı malzemeler

görünür ışık aralığında daha aktif olurlar (Abdi and van de Krol 2012). Bu durum, özellikle güneş enerjili su ayrışması gibi uygulamalarda görünür ışık absorpsiyonunun önemli olduğu yerlerde, bant yapısının mühendisliğini kritik hale getirir.

Valans bandı esas olarak O 2p orbitallerinden oluşurken, iletim bandı genellikle metalin d orbitalleri tarafından belirlenir. Örneğin, BiVO₄'te valans bandı O 2p ve Bi 6s orbitallerinin karışımıyken, iletim bandı V 3d orbitalleri ile temsil edilir. Bu durum, fotoyükseltilmiş taşıyıcıların enerjisini ve ömrünü etkiler (Park *et al.* 2013).

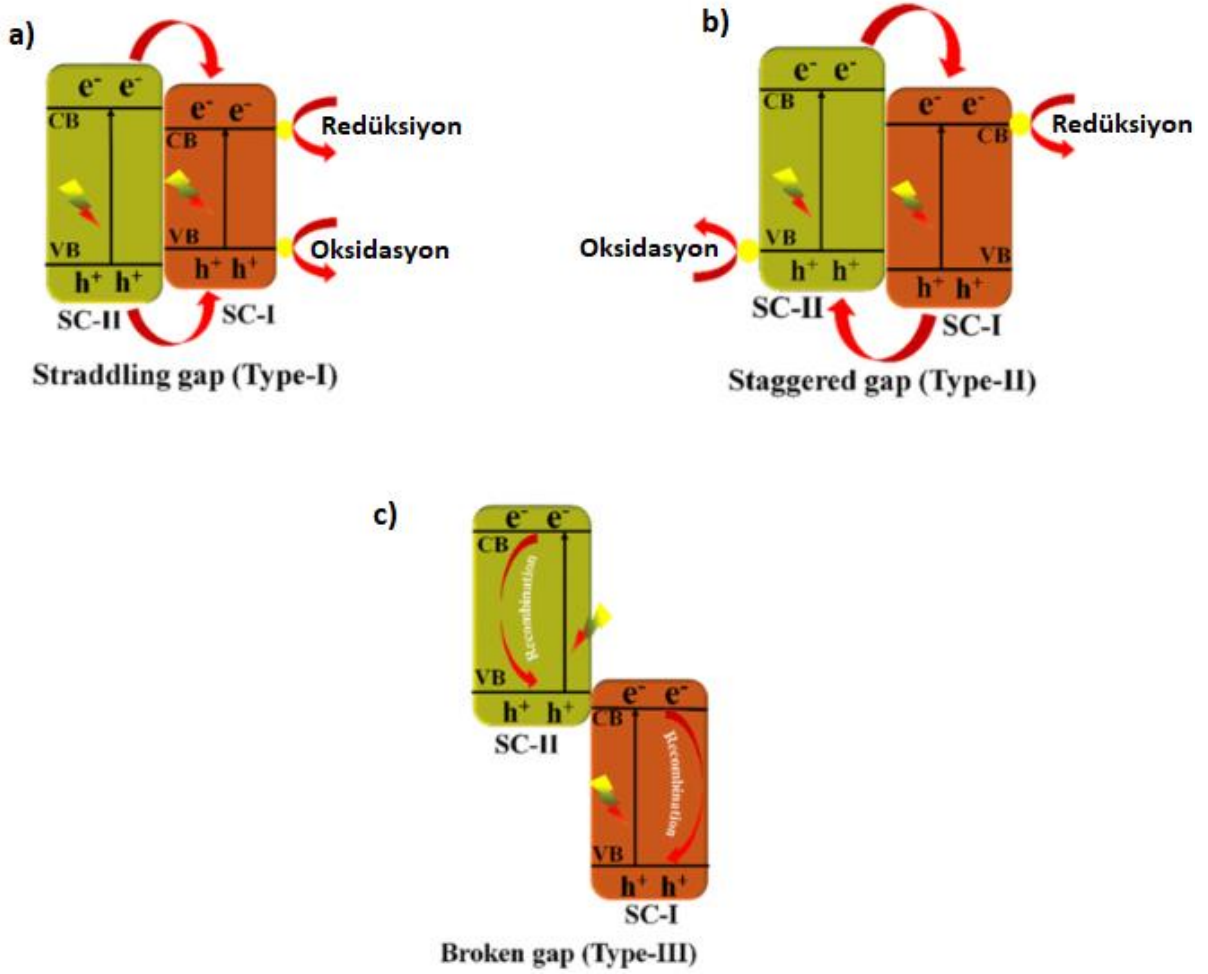
Ayrıca, kristal yapı ve faz dönüşümleri de bant yapısında değişimlere yol açabilir. Anataz fazındaki TiO₂, rutil fazına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterir çünkü bant yapısı, elektron-boşluk ayrışmasını daha verimli hale getirir. Benzer şekilde, WO₃'ün monoklinik fazı, daha iyi ışık absorpsiyonu ve daha elverişli bant pozisyonları nedeniyle ortorombik fazına göre daha etkilidir.

Bant yapısının mühendisliği, katkı elementlerinin (doping) veya heteroyapıların tasarımı ile geliştirilebilir. Bu stratejiler ile taşıyıcı ayrışması artırılabilir ve rekombinasyon oranı azaltılabilir. Bu tür bant modifikasyonları sayesinde, düşük bant aralığına sahip malzemelerle daha yüksek güneş enerjisi kullanımı ve dolayısıyla daha verimli fotokatalitik sistemler elde edilebilir (Wang and Li 2018).

Bant hizalaması ve heteroyapılar

Bant hizalaması (band alignment), farklı yarı iletken malzemelerin enerji seviyelerinin karşılaştırılması ve bu malzemelerin bir araya geldiğinde oluşturdukları heteroyapıların davranışlarının analiz edilmesinde kritik öneme sahiptir. Heteroyapılar, özellikle fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal uygulamalarda, yük taşıyıcılarının ayrılması ve transferi için oldukça etkili yapılar sunar.

Heteroyapılar genellikle üç temel tipte sınıflandırılır: tip-I (straddling gap), tip-II (staggered gap) ve tip-III (broken gap). Tip-I hizalamada, bir yarı iletkenin hem iletim hem de valans bandı diğerrinin içinde yer alır; bu durum genellikle rekombinasyon oranını artırabilir. Tip-II hizalama ise elektron ve boşlukların farklı malzemelere yönelmesini sağlar; bu da yük ayrışmasını kolaylaştırır ve fotokatalitik verimliliği artırır (Ahuja *et al.* 2023). Tip-III hizalama ise fotokatalitik uygulamalarda nadir görülür ve özel durumlarda kullanılır. Şekil 7'de üç tip heteroyapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 7. Heterojonksiyon sisteminin diyagramatik gösterimi (a) tip-I (Açık aralık) (b) tip-II (Aralıklı aralık) (c) tip-III (Kırık aralık)

Özellikle Z-şeması ve S-şeması heteroyapılar, doğal fotosentezi taklit eden ve yük taşıyıcılarını yüksek redoks potansiyelleriyle ayırmayı amaçlayan gelişmiş bant hizalama yapılarıdır. Z-şeması sistemlerde, iki yarı iletkenin uygun bant pozisyonları sayesinde hem yüksek indirgeme gücü hem de güçlü oksidasyon yeteneği korunur. Bu yapı, fotokatalitik su ayrışması ve organik kirletici bozunumu gibi reaksiyonlarda oldukça etkilidir (Wang and Domen 2020).

Heteroyapı tasarımında, malzeme seçimleri kadar arayüz mühendisliği de önemlidir. Yüzey temasının kalitesi, kristal yapıların uyumu ve arayüzdeki kusurlar, yük taşıyıcılarının geçişinde kayıplara neden olabilir. Ayrıca, iletim bandı hizalamasının suyun redoks potansiyelleriyle uyumlu olması, su ayrışması gibi reaksiyonların gerçekleşmesi için gereklidir.

Sonuç olarak, etkili bir bant hizalaması ile oluşturulan heteroyapılar, yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltarak fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal sistemlerin performansını önemli ölçüde artırabilir.

Enerji diyagramlarının hesaplanması ve gösterimi

Enerji bant diyagramları, yarı iletken malzemelerin elektronik yapısını görselleştirerek fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal süreçlerin analizinde temel bir araç olarak kullanılır. Bu diyagramlar sayesinde, valans ve iletim bantlarının pozisyonları, bant aralığı genişliği ve redoks potansiyelleri hakkında bilgi edinilir (Tauc 1968).

Bir yarı iletkenin bant aralığı genellikle UV-Vis soğurma spektroskopisi ile belirlenir. Bu teknikte elde edilen veriler kullanılarak Tauc plot yöntemi uygulanır. Tauc eğrisi, $(\alpha h\nu)^n$ ile $h\nu$ eksenlerinde çizilir ve eğrinin doğrusal kısmının x-eksenini kestiği nokta bant aralığını verir. Burada n değeri, geçiş tipine bağlı olarak belirlenir: direkt geçişlerde $n=2$, indirekt geçişlerde ise $n=1/2$ olarak alınır (Lösch 1972).

Valans ve iletim bant kenarlarının enerji seviyeleri ise genellikle Mott–Schottky analizi, UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) veya XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) teknikleri ile tayin edilir. Bu yöntemler, bir malzemenin redoks reaksiyonlarındaki yeterliliğini değerlendirmek için önemlidir. Ayrıca, iletim bant pozisyonu genellikle bant aralığı değerine valans bant kenar enerjisinden çıkartılarak hesaplanır (Xu and Schoonen 2000).

Enerji diyagramları sadece bireysel malzemeler için değil, aynı zamanda heteroyapı sistemlerinin analizinde de kullanılır. İki yarı iletken arasındaki bant hizalaması ve taşıyıcıların geçiş yönü bu diyagramlar sayesinde görselleştirilebilir. Bu, özellikle Z-şeması veya S-şeması gibi gelişmiş sistemlerde yük ayrışmasının ve taşınım mekanizmasının anlaşılması açısından önemlidir.

Sonuç olarak, enerji bant diyagramlarının doğru bir şekilde hesaplanması ve görselleştirilmesi, yarı iletken tabanlı fotokatalitik sistemlerin tasarımı ve optimizasyonunda vazgeçilmez bir adımdır.

Işık soğurma, taşıyıcı ayrışması ve yüzey reaksiyonları

Işık soğurma mekanizması

Işık soğurma mekanizması, fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik süreçlerin başlatılması için temel bir adımdır.

Bu mekanizma, yarı iletken malzemelerin fotonları absorbe etmesiyle başlar. Bir yarı iletken, enerjisi bant aralığından (band gap) büyük olan fotonları absorbe ederek, değerlik bandındaki (VB) bir elektronun iletim bandı (İB) uyarılmasını sağlar. Bu olay sonucunda bir elektron-boşluk çifti oluşur (Kudo and Miseki 2009).

Bant yapısı doğrudan ışık soğurma karakteristiğini belirler. Doğrudan bant aralığına (direct band gap) sahip malzemeler, foton enerjisi eşik değeri aştığında doğrudan geçişlerle etkili absorpsiyon gösterirken; dolaylı bant aralığına (indirect band gap) sahip malzemelerde, fotonla birlikte fonon katılımı gereklidir. Bu durum, dolaylı geçişli malzemelerin genellikle daha zayıf absorpsiyon katsayısına sahip olmasına neden olur (Chen and Mao 2007) .

Foton enerjisi ile dalga boyu arasındaki ilişki $E = hc/\lambda$ bağıntısı ile tanımlanır. Buradan hareketle, geniş bant aralığına sahip malzemeler yalnızca kısa dalga boylu (yüksek enerjili) ultraviyole ışığı absorbe edebilir. Örneğin, TiO_2 'nin anataz fazı yaklaşık 3,2 eV'luk bant aralığına sahip olup yalnızca UV ışıkla aktive olabilir. Buna karşın $BiVO_4$ yaklaşık 2,4 eV bant aralığına sahip olduğu için görünür ışıktaki da etkin olabilir (Park *et al.* 2012).

Kristal yapısı, saflık derecesi ve morfoloji gibi fiziksel özellikler de ışık soğurma kapasitesini etkiler. Daha küçük kristal boyutu, daha geniş yüzey alanı sunarak ışıkla etkileşim yüzeyini artırabilir. Ayrıca, doping işlemleriyle bant aralığı modifiye edilebilir veya ara enerji seviyeleri oluşturularak daha geniş spektrumda ışık absorpsiyonu sağlanabilir. Örneğin, TiO_2 üzerine N-doping uygulandığında, görünür bölgede absorpsiyon gözlenebilir hale gelir (Asahi *et al.* 2001).

Işık soğurma performansı genellikle UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile değerlendirilir. Bu spektrumlar üzerinden Tauc yöntemiyle bant aralığı belirlenebilir ve doğrudan veya dolaylı geçişli yapılar ayırt edilebilir. Böylece, malzemenin güneş spektrumundan ne ölçüde yararlanabileceği değerlendirilmiş olur.

Sonuç olarak, ışık soğurma mekanizmasının etkinliği, sadece bant aralığı değeriyle değil, aynı zamanda kristal yapı, doping ve optik özelliklerle doğrudan ilişkilidir. Bu parametrelerin optimize edilmesi, yüksek verimli fotokatalitik sistemlerin geliştirilmesinde kritik rol oynamaktadır.

Taşıyıcı ayrışması ve yüzey reaksiyonları

Fotoaktif malzemelerde ışık soğurulmasının ardından oluşan elektron-boşluk çiftlerinin etkin bir şekilde ayrıştırılması (taşıyıcı ayrışması) ve bu taşıyıcıların yüzeydeki redoks reaksiyonlarına katılımı, fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik verimliliğin belirleyici unsurlarındandır. Foton enerjisi ile uyarılan elektron, iletken banda (CB) geçerken, geride boşluk (h^+) değerlik bandında (VB) kalır. Ancak bu taşıyıcılar, oluşumlarından hemen sonra yeniden birleşerek (rekombinasyon) enerjinin ısıya dönüşmesine neden olabilirler. Bu istenmeyen süreç, sistemin verimliliğini ciddi şekilde sınırlar (Kudo and Miseki 2009)

Taşıyıcı ayrışmasını artırmak için kullanılan başlıca yöntemlerden biri, heteroyapı (heterojunction) mühendisliğidir. İki farklı yarı iletken malzemenin uygun bant hizalaması ile birleştirilmesi, fotonla oluşan taşıyıcıların farklı bölgelerde toplanmasına ve böylece ayrışmalarının kolaylaşmasına imkân tanır. Örneğin, BiVO₄ ve WO₃'ün oluşturduğu Z-şeması tipi heteroyapılar, boşlukların bir tarafta, elektronların diğer tarafta birikmesini sağlayarak rekombinasyon ihtimalini azaltır (Park *et al.* 2012)

Ayrıca, yüzey morfolojisi ve kristal yönelimi de taşıyıcıların ayrışmasında etkili olabilir. Nanoyapılı malzemeler, kısa taşıyıcı difüzyon mesafesi sayesinde yüklerin daha hızlı şekilde yüzeye ulaşmasını sağlar. Bu da yüzeydeki redoks reaksiyonlarına daha fazla taşıyıcının katılmasına yol açar. Yüzeyde boşlukların su ile reaksiyona girerek oksijen (O₂), elektronların ise protonlarla birleşerek hidrojen (H₂) üretmesi, fotokatalitik su ayrışmasının temelidir (Hisatomi *et al.* 2014).

Ek olarak, harici potansiyel uygulanması (özellikle FEK sistemlerinde), taşıyıcıların yüzeye yönlendirilmesini kolaylaştırır ve enerji bariyerlerini aşmalarını sağlar. Bu, kuantum verimi (quantum yield) ve IPCE (incident photon-to-current efficiency) gibi performans parametrelerinde artışa neden olur.

Sonuç olarak, etkin taşıyıcı ayrışması ve yüzey reaksiyonları, sadece malzeme seçimiyle değil; aynı zamanda yapısal mühendislik, katkılama, ve sistem tasarımı ile doğrudan ilişkilidir. Bu parametrelerin dikkatli optimizasyonu, güneş enerjisiyle çalışan yüksek verimli su ayrışma sistemlerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynar.

Yüzey reaksiyonları ve aktif noktalar

Yarı iletken fotokatalizörlerde, foton absorpsiyonu ve taşıyıcıların ayrışmasının ardından, yüzey reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar, fotokimyasal süreçlerin nihai adımıdır ve genellikle su ayrışması, organik kirleticilerin mineralizasyonu veya gaz fazı reaksiyonları şeklinde ortaya çıkar. Foto-uyarılmış elektronlar ve boşluklar, yarı iletkenin yüzeyine ulaştığında, burada su molekülleri veya hedef bileşiklerle etkileşime girerek redoks reaksiyonlarını başlatırlar (Kudo and Miseki 2009)

Özellikle su ayrışması reaksiyonlarında, yüzeydeki boşluklar suyun oksidasyonunu gerçekleştirerek oksijen gazı (O₂) üretimini sağlarken, elektronlar karşı elektrot veya başka bir reaktif üzerinde indirgeme tepkimelerine neden olur. Bu süreçlerin verimliliği, yüzeyin kimyasal doğası, morfolojisi ve aktif bölgelerin (aktif yüzey noktaları) varlığı ile doğrudan ilişkilidir (Park *et al.* 2012)

Aktif yüzey bölgeleri, taşıyıcıların adsorbe olan türlerle (örneğin H_2O , OH^- , O_2) etkileşimini kolaylaştıran yüksek enerjili alanlardır. Bu alanlar genellikle yüzey kusurları, adatomlar, kristal kenarları veya özel kristal yüzeyleri olarak tanımlanır. Örneğin, (001) yönelimli TiO_2 yüzeyleri, (101) yönelimine göre daha reaktiftir çünkü yüzey atomlarının koordinasyonu daha düşüktür (Chen and Mao 2007).

Yüzey reaksiyonlarının kinetiği, adsorpsiyon, ara ürün oluşumu ve desorpsiyon aşamalarından oluşur. Langmuir-Hinshelwood mekanizması gibi modeller, bu çok aşamalı süreci açıklamakta sıklıkla kullanılır. Adsorpsiyon aşamasında, su moleküllerinin ya da hedef türlerin yüzeye bağlanması, taşıyıcıların bu türlerle etkileşim kurabilmesi için kritiktir. Desorpsiyon aşaması ise reaksiyon ürünlerinin (örneğin O_2 , H_2) yüzeyden uzaklaşmasını sağlar ve yüzeyin yeniden aktif hale gelmesini mümkün kılar (Hisatomi *et al.* 2014).

Yüzey mühendisliği, bu bağlamda fotokatalizörlerin performansını artırmak için önemli bir stratejidir. Yüzey modifikasyonları (örneğin platin, Co-Pi gibi yardımcı katalizörlerin yüklenmesi), yüzey rekombinasyonunu azaltırken aynı zamanda reaksiyon kinetiğini de iyileştirebilir. Ayrıca, yüzeye yüklenen fonksiyonel gruplar sayesinde hidrofilitiklik artırılarak su ile etkileşimler optimize edilebilir.

Sonuç olarak, yüzey reaksiyonları ve aktif noktaların kontrolü, sadece taşıyıcıların yüzeye ulaşmasını değil, aynı zamanda etkili bir fotokimyasal dönüşüm sağlanmasını da belirler. Bu nedenle, yüzey mühendisliği ve aktif bölge tasarımı, yüksek verimli fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik sistemler geliştirmede kritik rol oynar.

Katkı Maddeleri ile Performans Artırımı

Fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik (FEK) sistemlerde yüksek performans; yarı iletkenlerin ışık absorpsiyonu, fotoyük oluşumu ve ayrışması, yüzey redoks kinetikleri ve uzun dönem kimyasal kararlılık gibi birbiriyle bağlantılı süreçlerin eşzamanlı iyileştirilmesini gerektirir. Pratikte bu süreçlerin her biri sınırlayıcı olabildiğinden, tek bileşenli saf yarı iletkenlerle hedeflenen verimliliğe ulaşmak çoğu kez mümkün değildir (Kudo & Miseki, 2009). Nitekim güneş fotonlarının etkin kullanımı için hem geniş dalga boyu aralığında soğurma hem de rekombinasyonun bastırılması şarttır; aksi takdirde taşınan yüklerin yüzey reaksiyonlarına katılımı zayıflar ve kuantum verimi düşer (Chen and Mao 2007).

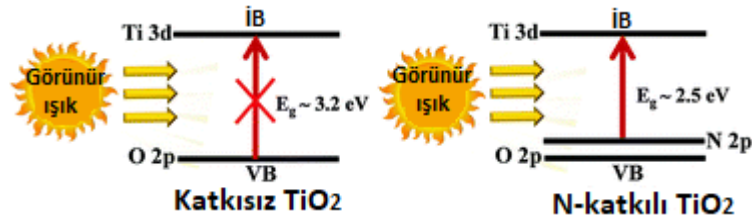
Saf malzemelerin tipik sınırlamaları buna iyi örnektir. TiO_2 , kimyasal stabilitesi ve düşük maliyetiyle öne çıkmasına rağmen esasen UV bölgesinde aktiftir; bu nedenle güneş spektrumunun büyük kısmını oluşturan görünür ışığı verimli değerlendiremez (Chen and Mao 2007) $BiVO_4$ görünür bölgede soğurma avantajına sahip olsa da düşük taşıyıcı hareketliliği ve

oksitler üzerine kapsamlı derlemelerde yeni nesil kataliz paradigması olarak vurgulanmaktadır (Sarkar *et al.* 2018).

Katkılama stratejileri, fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik (FEK) sistemlerde yarı iletken performansını artırmanın en temel ve yaygın yollarından biridir. Saf yarı iletkenler, yüksek kimyasal kararlılık veya uygun bant hizalaması gibi avantajlar sunsalar da genellikle ya dar dalga boyu absorpsiyonuna sahiptirler ya da taşıyıcı ayrışma ve taşınımında sınırlamalarla karşı karşıyadırlar (Kudo and Miseki 2009) Bu sebeple araştırmalar, malzemelerin bant yapısını yeniden düzenlemek, yük taşıyıcılarının yaşam sürelerini uzatmak ve yüzey reaksiyon kinetiklerini hızlandırmak amacıyla çeşitli katkılama yöntemlerine yönelmiştir (Chen and Mao 2007).

Metal doplama, özellikle TiO_2 , BiVO_4 ve WO_3 gibi yaygın yarı iletkenler üzerinde en sık uygulanan stratejilerden biridir. Geçiş metalleri (Fe, Cu, Mo, W, Co vb.) ile yapılan doplamalar, yarı iletken bant aralığında lokal enerji seviyeleri oluşturarak ışığın görünür bölgedeki soğurulmasını mümkün kılar. Ayrıca bu katkılar, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon eğilimini azaltarak daha uzun ömürlü taşıyıcıların oluşmasına katkı sağlar. Örneğin Fe veya Mo katkılı BiVO_4 fotoanotlarının, saf BiVO_4 'e kıyasla çok daha yüksek fotokimyasal akım yoğunlukları üretebildiği gösterilmiştir (Park *et al.* 2012). Bununla birlikte, metal doplamanın yüksek konsantrasyonlarda uygulanması, malzeme içinde kusur yoğunluğunu artırarak taşıyıcıların tuzaklanmasına yol açabileceği için dopant miktarının dikkatle optimize edilmesi gerektiği vurgulanmaktadır.

Ametal doplama, özellikle TiO_2 üzerinde yoğun olarak çalışılmıştır. N, C ve S gibi ametallerin katkısı, bant yapısında yeni ara seviyeler yaratarak görünür ışık altında etkinlik kazandırır (Asahi *et al.* 2001). klasik çalışmasında, N-doplu TiO_2 'nin 400–500 nm aralığında etkinlik gösterdiği ve su ayrışmasında kayda değer verimlilik artışı sağladığı rapor edilmiştir. Benzer şekilde, karbon katkısı yüzey iletkenliğini artırarak yük taşınımını kolaylaştırmakta; kükürt katkısı ise oksijen evrimi reaksiyonunun (OER) kinetiklerini hızlandırmaktadır (Asahi *et al.* 2001). Bu bulgular, ametal doplamanın görünür ışık fotokatalizi için en etkili yöntemlerden biri olduğunu göstermektedir. Şekil 9'da katkısız ve N-katkılı TiO_2 'nin bant aralığı görülmektedir.



Şekil 9. N-katkılı TiO₂ yarıiletkeninin bant aralığı yapısı

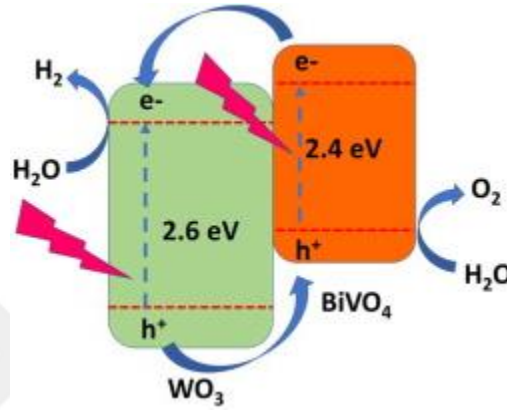
Kompozit heteroyapılar da katkılama stratejilerinin bir diğer boyutunu temsil eder. Farklı yarı iletkenlerin bir araya getirilmesiyle oluşan heteroyapılar, malzemelerin avantajlarını sinerjik biçimde birleştirir. Örneğin BiVO₄/WO₃ heteroyapısı, BiVO₄'ün görünür ışık absorpsiyonu ile WO₃'ün yüksek taşıyıcı taşınım verimini bir araya getirerek daha yüksek fotokatalitik performans sunmaktadır (Kim and Choi 2014). Bunun ötesinde, Z-şeması veya Tip-II heteroyapılar, yük taşıyıcılarının farklı fazlarda ayrışmasını kolaylaştırarak rekombinasyonu azaltır ve kuantum verimliliğini artırır (Park *et al.* 2012). Bu tür yapılar, yalnızca ışık absorpsiyonunu genişletmekle kalmaz, aynı zamanda redoks potansiyelini de optimize ederek hem oksijen evrimi hem de hidrojen evrimi reaksiyonlarında daha yüksek verimlilik sağlar.

Katkılama stratejilerinin üçüncü boyutunu ise yüzey modifikasyonları ve yardımcı katalizörlerin yüklenmesi oluşturur. Co-Pi, NiFe oksitleri, Ag nanoparçacıkları veya soy metal kümeleri gibi yardımcı katalizörler, yüzey reaksiyonlarının aşırı potansiyelini düşürür. Bu durum özellikle OER'nin hızlanmasını sağlayarak fotokatalitik verimliliği artırır (Seabold and Choi 2012). Ayrıca yüzey mühendisliği uygulamaları sayesinde aktif bölgeler artırılmakta, yüzey kusurları optimize edilmekte ve reaksiyon kinetikleri iyileştirilmektedir. Bu nedenle güncel çalışmalar, doplama, heteroyapı oluşturma ve yüzey modifikasyonunu aynı anda içeren çoklu katkı stratejilerinin gelecekte yüksek verimli ve uzun ömürlü fotokatalizörlerin geliştirilmesinde kritik rol oynayacağını göstermektedir.

Heteroyapılar ve Yardımcı Katalizörler

Fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik sistemlerde performans artırımının en yaygın stratejilerinden biri heteroyapı mühendisliğidir. Tek fazlı yarıiletkenlerin sınırlı ışık soğurma kapasitesi ve yüksek rekombinasyon oranları, farklı bant yapısına sahip iki veya daha fazla malzemenin birleştirilmesini gerekli kılar. Bu sayede, uygun bant hizalaması ile foto-uyarılmış elektronlar ve boşluklar farklı fazlara yönlendirilerek yük taşıyıcı ayrışması verimli hale getirilir (Kudo and Miseki 2009).

Klasik bir örnek olarak $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heteroyapısı, görünür ışıktaki geniş spektral soğurma ve güçlü oksidasyon kapasitesi sayesinde büyük ilgi görmüştür. Ancak BiVO_4 düşük elektron hareketliliği ile sınırlanırken, WO_3 bu açığı kısmen telafi eder. Bu kombinasyon, tek başına kullanılan BiVO_4 'e göre daha yüksek fotokatalitik akım yoğunlukları sunar (Seabold and Choi 2012). Benzer şekilde, TiO_2 tabanlı heteroyapılar da geniş bant aralığı dezavantajını aşmak için WO_3 veya BiVO_4 ile birleştirilmiştir. Böylelikle TiO_2 'nin kimyasal kararlılığı korunurken görünür ışık aktivitesi artırılmıştır (Chen and Mao 2007; Park *et al.* 2012). Şekil 10'da $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoanotunun bant diyagramı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 10. Fotoelektrokimyasal su ayrıştırmada kullanılan $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoanotunun bant aralığının şematik gösterimi

Heteroyapıların yanı sıra, yardımcı katalizörlerin (co-catalyst) entegrasyonu da kritik bir yaklaşımdır. Örneğin, Co-Pi (cobalt-phosphate) ve NiFeOx gibi oksijen gelişim katalizörleri, fotoanot yüzeyine kaplandığında yalnızca reaksiyon aşamalarının hızını artırmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeydeki yük taşıyıcı kayıplarını da minimize eder (Kim and Choi 2014). Bu tür yardımcı katalizörler, özellikle oksijen gelişim reaksiyonu (OER) için kinetik bariyerleri düşürerek toplam verimi kayda değer şekilde yükseltmektedir.

Son yıllarda ise yüksek entropili oksitler (HEMO) heteroyapı tasarımında yeni bir paradigma sunmaktadır. Çoklu metal iyonlarının tek bir kafeste dengeli olarak bulunması, bant kenarlarının esnek şekilde ayarlanmasına ve uzun vadeli kararlılığa imkan vermektedir. Örneğin, HEMO tabanlı heteroyapılar, klasik ikili kombinasyonlara kıyasla daha istikrarlı ışık soğurma ve daha düşük rekombinasyon oranları sağlamaktadır (Sarkar *et al.* 2018).

Dolayısıyla, heteroyapılar ve yardımcı katalizörler birlikte değerlendirildiğinde, yalnızca tek bir malzemenin sınırlamalarını aşmakla kalmaz, aynı zamanda fotokatalitik süreçlerin temel kinetik engellerini de minimize ederek FEK sistemlerinin uzun vadeli uygulanabilirliğini güçlendirmektedir.

Yüzey Modifikasyonları ve Taşıyıcı Dinamikleri

Fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik sistemlerin verimliliği yalnızca bant yapıları veya heteroyapı kombinasyonları ile sınırlı değildir; aynı zamanda yüzey özellikleri ve bu yüzeyde gerçekleşen taşıyıcı dinamikleri de kritik rol oynar. Yüzeydeki kusurlar, kristal hataları veya düşük enerjili aktif bölgeler, foto-uyarılmış elektron ve boşlukların rekombinasyonunu hızlandırarak toplam dönüşüm verimini düşürür. Bu nedenle yüzey modifikasyonu, sistematik olarak en sık kullanılan iyileştirme stratejilerinden biridir (Park *et al.* 2012).

Yüzey kaplamaları ve koruyucu tabakalar, özellikle yarıiletken fotoanotların elektrolit ortamında kararlılığını artırmak için tercih edilmektedir. Örneğin, ince bir Al_2O_3 veya TiO_2 kaplaması, ana yarıiletkenin korozyona uğramasını önlerken, yüzey reaksiyonlarını hızlandıracak katalitik merkezlerin eklenmesine de imkan tanır (Chen and Mao 2007). Buna ek olarak, plazma işlemleri, iyon implantasyonu veya hidrotermal yüzey fonksiyonelleştirmeleri de aktif bölgelerin yoğunluğunu artırarak yüzey kinetiğini hızlandırır (Kudo and Miseki 2009).

Önemli bir diğer yaklaşım ise taşıyıcı dinamiklerinin iyileştirilmesidir. Fotokatalitik süreçlerde en büyük kayıplardan biri, foto-uyarılmış elektron ve boşlukların yüzeye ulaşmadan önce rekombinasyona uğramasıdır. Bu kayıpları azaltmak amacıyla, yüzeyde redoks katalizörleri kullanılarak yüklerin hızlı bir şekilde tüketilmesi sağlanmaktadır. Örneğin, $NiFeOx$ ve $Co-Pi$ tabakaları yalnızca yüzeydeki oksijen gelişim reaksiyonunu hızlandırmakla kalmaz, aynı zamanda elektron/boşluk çiftlerinin ömrünü de uzatarak taşıyıcı ayrışmasını teşvik eder (Kim and Choi 2014).

Ayrıca, yüksek entropili oksit katkıları yüzey modifikasyonları ile birleştirildiğinde sinerjik etkiler ortaya çıkmaktadır. HEMO tabanlı yüzeyler, çoklu aktif merkezler sunarak taşıyıcıların farklı yollar üzerinden transferine olanak tanır ve böylece rekombinasyon oranlarını düşürür (Sarkar *et al.* 2018).

Sonuç olarak, yüzey modifikasyonları ve taşıyıcı dinamiklerinin kontrolü, fotokatalitik ve FEK sistemlerin yalnızca kısa vadeli performansını değil, aynı zamanda uzun süreli kararlılığını da belirleyen temel faktörlerdendir. Bu nedenle, modern çalışmalar yalnızca bant yapısı optimizasyonuna değil, aynı zamanda yüzey mühendisliğine de yoğunlaşmaktadır.

Katkı Maddelerinin Genel Değerlendirmesi ve Geleceğe Yönelik Perspektifler

Fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik su ayrışmasında katkı maddelerinin rolü, son yıllarda enerji dönüşümü araştırmalarında en dikkat çekici konulardan biri haline gelmiştir.

Metal veya ametal katkıları, heteroyapı tasarımları, yüzey modifikasyonları ve yüksek entropili oksit uygulamaları, fotokatalizörlerin etkinliğini artırmada farklı fakat tamamlayıcı stratejiler olarak öne çıkmaktadır.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar, tek başına bir katkı stratejisinin uzun vadeli yüksek verimlilik ve kararlılık sağlamada yetersiz kalabileceğini göstermektedir. Örneğin, yalnızca metal katkıları bant boşluğunu daraltabilir ancak aynı zamanda yeni rekombinasyon merkezleri oluşturabilir. Benzer şekilde, heteroyapılar yük ayrışmasını kolaylaştırır da yüzey korozyonu veya faz uyumsuzluğu gibi sınırlamalarla karşılaşabilir (Park *et al.* 2012; Kim and Choi 2014). Dolayısıyla, çoklu stratejilerin birlikte uygulanması, gelecekteki çalışmaların en kritik yönlerinden biri olarak değerlendirilmektedir.

Son dönemde özellikle yüksek entropili oksitler (HEMO) üzerine yapılan araştırmalar, malzeme biliminin yeni ufuklar açabileceğini göstermektedir. HEMO katkıları, çoklu kation kombinasyonları sayesinde geniş bant ayarlama imkânı, çoklu aktif merkezler ve olağanüstü kararlılık sunmaktadır (Sarkar *et al.* 2018). Bu özellikler, klasik katkı stratejilerinden farklı olarak tek adımda hem elektronik hem de yapısal optimizasyonu mümkün kılmaktadır.

Sonuç olarak, katkı maddeleri yalnızca fotokatalitik ve FEK sistemlerin güncel performansını artırmak için değil, aynı zamanda hidrojen ekonomisinin uzun vadeli sürdürülebilirliği için de kritik öneme sahiptir. Geleceğin araştırmaları, çok disiplinli yaklaşımlar ve yeni nesil malzeme tasarımlarıyla katkı stratejilerini daha etkin ve uygulanabilir hale getirecektir.

WO₃, BiVO₄ ve TiO₂ Malzemelerinin Temel Özellikleri

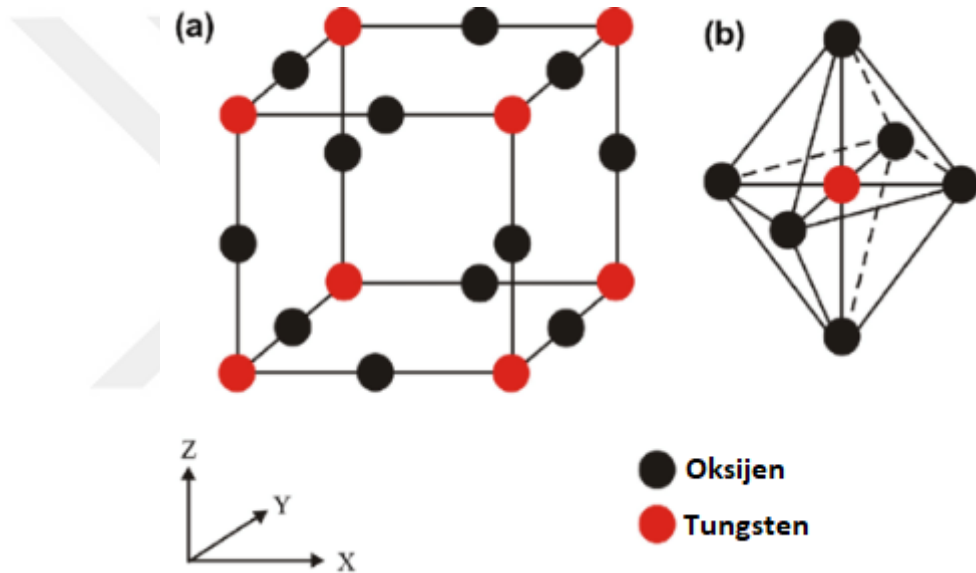
Fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal (FEK) su ayrışması çalışmalarında kullanılan yarıiletken oksit malzemeler, özellikle WO₃ (tungsten oksit), BiVO₄ (bizmut vanadat) ve TiO₂ (titanyum dioksit), sahip oldukları uygun bant aralıkları, kimyasal kararlılıkları ve optoelektronik özellikleri sayesinde literatürde en çok araştırılan sistemler arasına girmiştir. Bu malzemelerin her biri, farklı avantaj ve sınırlamalar sunmakta, ayrıca farklı kombinasyonlarda kullanıldığında birbirlerini tamamlayıcı etkiler gösterebilmektedir. Bu nedenle, WO₃, BiVO₄ ve TiO₂'nin temel yapısal, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin ayrıntılı şekilde incelenmesi, hem temel bilim açısından hem de pratik enerji uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır (Chen and Mao 2007; Kudo and Miseki 2009).

WO₃'ün temel özellikleri

Tungsten oksit (WO₃), geniş ölçüde çalışılmış ve fotokataliz alanında önemli bir yarıiletken oksittir. WO₃, genellikle monoklinik kristal yapıda bulunur; bununla birlikte

ortorombik ve tetragonal fazları da belirli sıcaklık ve sentez koşullarında elde edilebilir. Yapısal olarak, WO_6 oktahedra birimlerinden oluşan üç boyutlu bir ağ yapısı sergiler. Bu yapısal özellik, malzemenin elektriksel iletkenliğini ve fotokimyasal kararlılığını doğrudan etkiler.

WO_3 'ün en önemli avantajlarından biri, görünür ışık bölgesinde (yaklaşık 400–500 nm aralığında) güçlü absorpsiyon göstermesidir. Bu özellik, bant aralığının yaklaşık 2,6–2,8 eV olmasından kaynaklanır ve görünür ışığın etkin şekilde kullanılmasına imkân tanır. Ancak, WO_3 'ün valans bandı pozisyonu suyun indirgenme potansiyelinden daha pozitifdir, bu nedenle tek başına hidrojen üretiminde yetersiz kalır. Yani, WO_3 esas olarak oksijen evrimi reaksiyonunu (OER) desteklerken, hidrojen üretimi için genellikle ek yarıiletkenlerle veya katalizörlerle eşleştirilmesi gerekir (Seabold and Choi 2011). Şekil 11'de WO_3 'ün kristal yapıları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 11. WO_3 'ün kristal yapısı. (a) WO_3 'ün ideal kübik yapısı. (b) WO_6 oktahedraları

Bunun yanı sıra, WO_3 yüksek kimyasal stabilite sergiler; asidik elektrolitlerde bile uzun süreli çalışmalarda kararlılığını korur. Bu özelliği, diğer birçok yarıiletkenin (örneğin ZnO veya CdS) kolayca çözünebileceği ortamlarda WO_3 'ü avantajlı kılar. Ancak malzemenin önemli sınırlamalarından biri, yüksek elektron-boşluk rekombinasyon oranıdır. Oluşan taşıyıcıların kısa ömürlü olması, kuantum veriminin düşmesine neden olur. Bu problemi aşmak için literatürde WO_3 'ün yüzey modifikasyonu, katkılama (örneğin alkali iyonlar, geçiş metalleri) ve heteroyapı oluşturma (örneğin $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, WO_3/TiO_2) gibi stratejiler önerilmiştir.

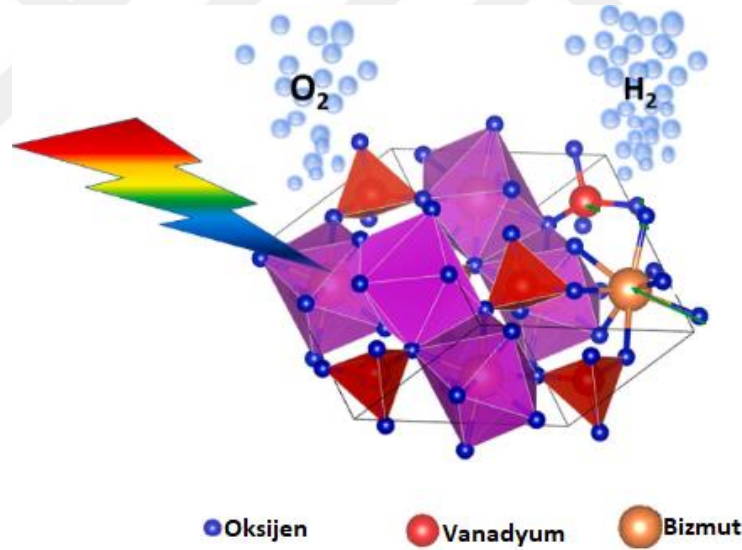
Ayrıca, WO_3 'ün yüksek anot akımı taşıma kapasitesi ve düşük maliyetli üretim yöntemleriyle elde edilebilmesi, onu özellikle FEK fotoanot malzemesi olarak cazip kılmaktadır. Örneğin hidrotermal yöntemler, sol-jel sentezi ve elektrodpozisyon gibi

yöntemlerle nanoyapılı WO_3 ince filmler hazırlanabilmekte; bu da yüzey alanını artırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmektedir (Kudo and Miseki 2009).

Sonuç olarak, WO_3 görünür ışık absorpsiyonu, kimyasal stabilite ve oksijen evrimi reaksiyonlarındaki etkinliği ile ön plana çıkan bir yarıiletken olmakla birlikte, hidrojen üretimi için tek başına yetersizliği ve yüksek rekombinasyon hızı nedeniyle diğer malzemelerle birlikte kullanıldığında daha yüksek performans göstermektedir.

BiVO_4 'ün temel özellikleri

Bizmut vanadat (BiVO_4), özellikle son yirmi yılda fotoanot malzemesi olarak büyük ilgi görmüş ve FEK su ayrışması araştırmalarında en umut verici yarıiletkenlerden biri haline gelmiştir. BiVO_4 'ün popülerliğinin temel nedenlerinden biri, görünür ışık bölgesinde güçlü absorpsiyon göstermesi ve yaklaşık 2,4 eV'luk bant aralığına sahip olmasıdır. Bu bant aralığı, güneş spektrumunun yaklaşık %40'luk kısmını kapsayan görünür ışığın etkin bir şekilde kullanılmasına olanak sağlar. Şekil 12'de BiVO_4 'ün kristal yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 12. Fotoelektrokimyasal su ayrışmasında kullanılan BiVO_4 'ün kristal yapısı

Yapısal açıdan, BiVO_4 üç farklı kristal fazda bulunabilir: monoklinik scheelite, tetragonal scheelite ve zirkon tipi. Bunlar arasında özellikle monoklinik scheelite fazı, fotoelektrokimyasal su ayrışmasında en yüksek aktiviteyi sergileyen formdur. Bu fazın üstünlüğü, asimetrik kristal yapısının taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırması ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu sınırlamasıyla açıklanmaktadır.

BiVO_4 'ün valans bandı pozisyonu suyun oksidasyon potansiyeline oldukça yakındır; bu nedenle, BiVO_4 esas olarak oksijen evrimi reaksiyonu (OER) için etkin bir fotoanot malzemesidir. Bununla birlikte, malzemenin elektron iletkenliği düşüktür ve bu, genellikle

fotoyanın zayıf kalmasına yol açar. Ayrıca yüksek yüzey rekombinasyonu nedeniyle kuantum verimi sınırlıdır. Literatürde bu sorunları aşmak için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir:

Katkılama (doping): Örneğin molibden (Mo), tungsten (W) veya molibden–tungsten çift katkıları ile elektron iletkenliği artırılabilir (Park *et al.* 2012).

Heteroyapılar: BiVO₄ genellikle WO₃, TiO₂ gibi yarıiletkenlerle eşleştirilerek yük taşıyıcı ayrışması iyileştirilir.

Yüzey katalizörleri: Kobalt-fosfat (Co–Pi), NiOOH ve FeOOH gibi yüzey katalizörleri, özellikle oksijen evrimi reaksiyonunun kinetiğini hızlandırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Seabold and Choi 2011).

Optik açıdan BiVO₄'ün en önemli avantajı, görünür ışığı verimli kullanabilmesidir. Bu özellik, özellikle titanyum dioksit gibi sadece UV bölgesinde aktif olan malzemelere kıyasla büyük avantaj sağlar. Ayrıca, BiVO₄ düşük maliyetli ve bol bulunan elementlerden oluştuğu için ekonomik olarak da uygulanabilir bir malzeme olarak görülmektedir (Grätzel 2001).

Ancak BiVO₄'ün sınırlamaları da dikkat çekicidir. Elektron difüzyon uzunluğunun yalnızca yaklaşık 70 nm civarında olması, kalın fotoanot filmlerinde taşıyıcı kayıplarını artırır (Abdi *et al.* 2013). Bu nedenle, BiVO₄ tabakalarının morfolojisi ve kalınlığı performansı doğrudan belirleyen kritik parametrelerdir. Nanoyapılı, gözenekli veya dendritik yapılar sayesinde taşıyıcı taşınımı iyileştirilmekte ve fotoyanıt yoğunluğu artırılmaktadır.

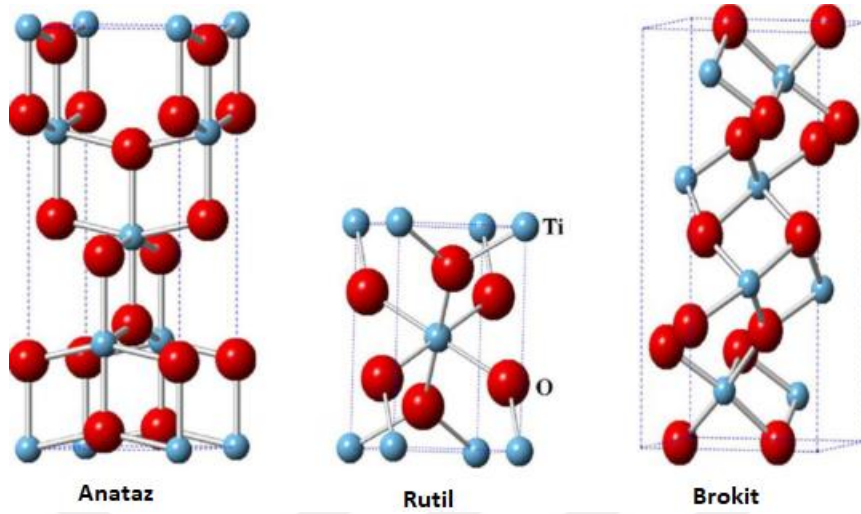
Sonuç olarak, BiVO₄ görünür ışık absorpsiyonu, uygun bant aralığı ve OER'de yüksek aktivitesi ile FEK sistemlerinde öne çıkan bir yarıiletken olsa da, zayıf elektron iletkenliği ve kısa difüzyon uzunluğu gibi sınırlamalar nedeniyle genellikle katkılama, heteroyapı oluşturma ve yüzey katalizörleriyle desteklenmektedir.

TiO₂'nin temel özellikleri

Titanyum dioksit (TiO₂), fotokataliz ve fotoelektrokimyasal sistemlerde en yaygın kullanılan yarıiletkenlerden biridir ve neredeyse fotokatalizin prototip malzemesi olarak kabul edilmektedir. TiO₂'nin bu kadar geniş ilgi görmesinin temel nedenleri arasında kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti, toksik olmaması, geniş yüzey alanı sağlayabilen morfolojileri ve güçlü oksidasyon gücü bulunmaktadır (Fujishima and Honda 1972).

Yapısal olarak TiO₂ üç ana kristal fazda bulunur: anataz, rutil ve brokit. Bunlar arasında özellikle anataz fazı, yüksek yüzey alanı ve düşük rekombinasyon oranı sayesinde fotokatalitik aktivite açısından en etkili form olarak bilinmektedir (Diebold 2003). Rutil fazı ise daha düşük bant aralığı (~3,0 eV) ve yüksek termodinamik kararlılığı ile dikkat çeker. Brokit nadir

bulunur ve sentezi zordur, ancak anataz–rutil karışımları ile birlikte kullanıldığında yük ayrışmasını kolaylaştırarak aktiviteyi artırabilir (Scanlon *et al.* 2013). Şekil 13’de TiO_2 ’ye ait anataz, rutil ve brokit fazlarının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 13. TiO_2 ’nin üç kristal formunun şematik gösterimi

Optik açıdan, TiO_2 ’nin bant aralığı 3,0–3,2 eV aralığındadır ve bu da onu esas olarak UV ışığı altında aktif kılar. Bu durum, güneş spektrumunun yalnızca yaklaşık %4’üne karşılık geldiği için görünür ışık kullanımında büyük bir sınırlama teşkil etmektedir (Chen and Mao 2007). Bu sınırlamayı aşmak için TiO_2 üzerinde geniş çaplı modifikasyon stratejileri uygulanmıştır:

Katkılama (doping): Azot (N), karbon (C) veya metal iyonları ile katkılama, bant yapısında değişiklikler yaparak görünür ışık absorpsiyonunu genişletmektedir (Asahi *et al.* 2001).

Yüzey modifikasyonu: Altın (Au), gümüş (Ag) nanoparçacıkları gibi plazmonik nanoyapılarla kaplama, ışık absorpsiyonunu ve elektron–boşluk ayrışmasını artırmaktadır (Christopher *et al.* 2011).

Heteroyapılar: TiO_2 ’nin WO_3 veya BiVO_4 gibi görünür ışık aktif yarıiletkenlerle kombine edilmesi, geniş spektrumda ışık kullanımına ve daha iyi yük taşıyıcı ayrışmasına olanak tanır.

Elektriksel ve elektrokimyasal özellikler açısından TiO_2 , yüksek dielektrik sabiti ve kararlı valans bandı konumu ile güçlü oksidasyon reaksiyonlarını destekler. Ancak elektron difüzyon uzunluğu kısıtlıdır ve taşıyıcı rekombinasyonu yaygındır. Bu nedenle, nanoyapı mühendisliği (örneğin nanotüpler, nanotel ağları, mezogözenekli filmler) geliştirilmiş ve fotoanot performansı önemli ölçüde artırılmıştır (Roy *et al.* 2011).

TiO₂ ayrıca, kimyasal kararlılığı ve biyouyumluluğu sayesinde çevresel arıtma, güneş pilleri, sensör teknolojileri ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok farklı alanda da kullanılmaktadır. Ancak FEK su ayrışması özelinde, TiO₂'nin en önemli sınırlaması görünür ışıkta yetersiz performansdır. Bu nedenle günümüzde TiO₂ genellikle destekleyici malzeme olarak kullanılır ve diğer görünür ışık aktif yarıiletkenlerle birlikte daha yüksek verimliliğe ulaşılmaktadır (Osterloh 2008).

Sonuç olarak, TiO₂ kararlı, ucuz, toksik olmayan ve bol bulunan bir fotokatalizör malzeme olarak önemini korumakta, ancak UV sınırlaması ve rekombinasyon problemleri nedeniyle tek başına yeterli değildir. Modern araştırmalar, TiO₂'yi katkılama, yüzey modifikasyonu ve heteroyapılarla mühendislik ederek daha yüksek performanslı FEK sistemleri geliştirmeye odaklanmaktadır.

WO₃, BiVO₄ ve TiO₂'nin karşılaştırmalı değerlendirmesi

Fotoelektrokimyasal su ayrışmasında kullanılan en önemli yarıiletkenlerden WO₃, BiVO₄ ve TiO₂, sahip oldukları farklı özellikler nedeniyle literatürde geniş şekilde araştırılmıştır. Her bir malzemenin avantajları ve sınırlamaları farklıdır ve bu durum genellikle bunların tek başına değil, kombinasyon halinde kullanılmasını gerekli kılar.

Öncelikle ışık soğurma özellikleri açısından değerlendirildiğinde, TiO₂ yaklaşık 3,0–3,2 eV bant aralığı ile yalnızca UV ışığını absorbe edebilmekte ve bu nedenle güneş spektrumunun küçük bir bölümünden faydalanabilmektedir (Chen and Mao 2007). WO₃ ise 2,6–2,8 eV aralığındaki bant yapısı ile mavi bölgeye kadar ışık absorpsiyonu sağlamakta, BiVO₄ ise yaklaşık 2,4 eV değerindeki bant aralığı sayesinde görünür ışığın önemli bir kısmını kullanabilmektedir. Dolayısıyla görünür ışık absorpsiyonu bakımından BiVO₄ en avantajlı malzeme olarak öne çıkmaktadır.

Taşıyıcı taşınımı ve rekombinasyon davranışları da önemli bir karşılaştırma kriteridir. WO₃ yüksek elektron mobilitesine sahip olmakla birlikte boşluk taşınımı zayıftır. BiVO₄'te elektron difüzyon uzunluğu yalnızca birkaç onlarca nanometre ile sınırlı olduğundan kalın filmlerde rekombinasyon hızla artmaktadır (Abdi *et al.* 2013). TiO₂ ise güçlü oksidasyon potansiyeline sahip olmasına rağmen yüksek rekombinasyon oranı nedeniyle kuantum verimliliği düşük kalmaktadır (Osterloh 2008). Bu nedenlerle üç malzemenin de tek başına yüksek verimlilik sağlaması güçtür.

Kimyasal ve termal kararlılık açısından bakıldığında, TiO₂ en dayanıklı ve toksik olmayan malzeme olarak uzun süreli uygulamalarda tercih edilmektedir (Diebold 2003). WO₃ özellikle asidik ortamlarda kararlılığını korurken nötr ve bazik ortamlarda çözünmeye

eğilimlidir (Sivula and Van de Krol 2016). BiVO₄ ise görünür ışık altında yüksek aktivite göstermesine rağmen uzun süreli fotoelektrokimyasal koşullarda foto-korozyona uğrayabilmektedir.

Maliyet ve uygulanabilirlik bakımından her üç malzeme de nispeten ucuz ve yaygın bulunabilen elementlerden sentezlenebilir. TiO₂ düşük maliyeti ve biyouyumluluğu ile endüstride en çok kullanılan yarıiletkenlerden biridir. WO₃'de kolay üretilebilir bir yapıya sahiptir. BiVO₄ ise yüksek performanslı uygulamalarda kullanılabilmesine rağmen, sentezinde faz saflığı ve kristal yapının doğru kontrol edilmesi kritik öneme sahiptir. Tablo 1'de FEK su ayrışmasında kullanılan yarı iletkenlerin genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. WO₃, BiVO₄ ve TiO₂ yarı iletkenlerinin özellikleri

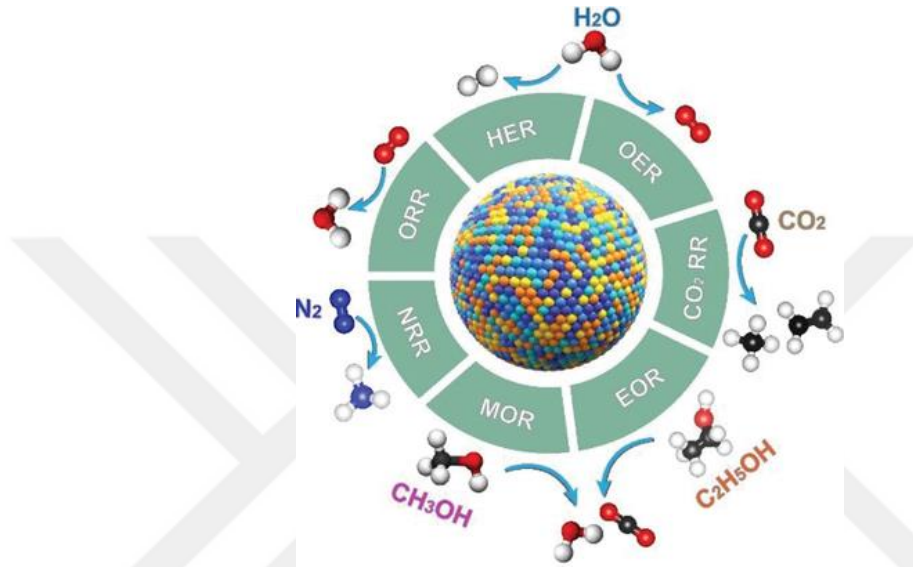
Fotokatalizörün adı	Bant aralığı	Avantaj ve Dezavantaj	E° (V vs NHE)
WO ₃	(~2,6–2,8 eV)	Avantaj: görünür ışıkta aktif; Dezavantaj: hızlı rekombinasyon, fotokorozyon	İB: +0,3 V vs NHE VB: +2,6 V vs NHE
BiVO ₄	~2,4 eV	Avantaj: görünür ışıkta aktif; Dezavantaj: düşük taşıyıcı hareketliliği	İB: +0,1 V vs NHE VB: +2,5 V vs NHE
TiO ₂	~3,2 eV	Avantaj: stabilite, düşük maliyet; Dezavantaj: yalnızca UV aktif	İB: –0,5 V vs NHE VB: +2,7 V vs NHE

Sonuç olarak, bu üç malzeme arasında TiO₂ kararlılığı, WO₃ yüksek elektron iletkenliği ve BiVO₄ görünür ışık absorpsiyon kapasitesi ile öne çıkmaktadır. Ancak sınırlamaları nedeniyle tek başlarına yeterli performans sergileyemezler. Bu nedenle son yıllarda WO₃/BiVO₄ heteroyapıları veya BiVO₄/TiO₂ kombinasyonları gibi çoklu sistemler tercih edilmekte ve bu sayede daha geniş spektrumda ışık absorpsiyonu, daha verimli yük ayrışması ve daha yüksek kararlılık sağlanmaktadır. Özellikle WO₃/BiVO₄/TiO₂ üçlü kombinasyonu, her bir malzemenin güçlü yönlerini birleştirerek sinerjik bir etki yaratmakta ve FEK su ayrışması çalışmalarında öne çıkan çözümlerden biri haline gelmektedir.

Yüksek entropili metal oksitler (HEMO)

Son yıllarda malzeme bilimi alanında ortaya çıkan en dikkat çekici yeniliklerden biri yüksek entropili malzemelerdir. Bu yaklaşım, özellikle yüksek entropili alaşımların (HEA) geliştirilmesiyle başlamış ve kısa sürede oksitler, nitrürler, karbürler gibi seramik sistemlere de

uyarlanmıştır. Yüksek entropi kavramı, geleneksel malzemelerin birkaç temel elementten oluşmasına karşılık, bir malzemenin en az beş veya daha fazla elementin yaklaşık eş atomik oranlarda bir araya getirilmesiyle elde edilmesini ifade eder (Yeh *et al.* 2004). Böylece, sistemdeki karışım entropisi (ΔS_{mix}) çok yüksek olmakta ve bu durum termodinamik açıdan faz kararlılığına önemli katkılar sağlamaktadır. Şekil 14’de HEA ve HEC esaslı elektrokatalistler gösterilmektedir.



Şekil 14. Yüksek entropili alaşımlar (HEA) ve yüksek entropili bileşikler (HEC)

Yüksek entropili metal oksitler (HEMO), bu çerçevede geliştirilen ve özellikle oksijen içeren kafes yapılarında çoklu metal katyonlarının rastgele dağılımıyla oluşan yeni nesil malzeme sınıfını temsil eder. Bu malzemeler, hem yapısal çeşitlilikleri hem de sundukları elektronik/optik özellikler sayesinde enerji dönüşümü ve depolama teknolojilerinde ön plana çıkmıştır (Rost *et al.* 2015).

HEMO’ların termodinamik kararlılığı, karışım entropisinin sağladığı “entropiyle kararlı faz” yaklaşımıyla açıklanır. Bu yaklaşımda Gibbs serbest enerjisi:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır. Eğer sistemdeki ΔS_{mix} değeri yeterince yüksekse, ΔG negatife kayar ve böylece çok sayıda elementin bir arada bulunduğu tek fazlı katı çözeltiler elde edilir. Bu özellik, geleneksel alaşımlarda veya oksitlerde görülmeyen, benzersiz faz kararlılığına yol açar.

Kristal yapılar açısından, HEMO malzemeleri genellikle spinel, perovskit, fluorite ya da rock-salt gibi iyi bilinen oksit kafesleri üzerine kuruludur. Bu kafeslerin içine çoklu katyonların entegre edilmesiyle hem faz stabilitesi sağlanmakta hem de yeni fonksiyonel özellikler ortaya çıkmaktadır. Özellikle spinel yapı HEMO sistemleri, oksijen boşluklarının

kolayca oluşabilmesi ve çoklu redoks merkezleri barındırması nedeniyle elektrokataliz ve fotokataliz için oldukça cazip bulunmuştur.

Bir diğer önemli nokta da bu yapılar içinde katyonik düzensizlik ve yerel gerilmeler sayesinde geniş bant yapısı çeşitliliğinin sağlanabilmesidir. Bu çeşitlilik, HEMO'ların optik absorpsiyon, elektriksel iletkenlik ve iyon difüzyon özelliklerini doğrudan etkiler. Dolayısıyla, HEMO'lar yalnızca termodinamik açıdan değil, fonksiyonel özellikler bakımından da klasik oksitlerden ayrılmaktadır.

Yüksek entropili metal oksitlerin (HEMO) en dikkat çekici özelliklerinden biri, sahip oldukları elektronik ve optik davranışlardaki çeşitliliğidir. Çok sayıda katyonun aynı kristal kafeste rastgele dağılması, malzemenin bant yapısında ve enerji seviyelerinde alışılmışın dışında düzensizliklere yol açmaktadır. Bu düzensizlikler, hem bant genişliğini (band gap) ayarlama imkânı sunmakta hem de yük taşıyıcılarının ayrışma ve taşınma dinamiklerini doğrudan etkilemektedir (Jiang *et al.* 2018). Tablo 2'de çeşitli yüksek entropili metal oksitlerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2. Çeşitli yüksek entropili metal oksitlerin özellikleri

HEMO bileşimi	Bant aralığı	Kullanım alanı	Avantajları	Dezavantajları
(Co, Ni, Cu, Zn, Mg)O	~2,8–3,0	Fotokataliz, sensörleri	Yüksek kararlılık, geniş yüzey alanı	Sentez zorluğu, bazı faz ayrışmaları
(Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ₃ O ₄ (spineller)	~1,8–2,2	OER katalizi, batarya elektrotları	Çokluredoks merkezleri, yüksek iletkenlik	Uzun vadede kararlılık sorunu
(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)O ₂ (oksit serileri)	~3,0–3,3	FEK su ayrışması	Yüksek bant pozisyon kararlılığı, güçlü oksidasyon gücü	Sadece UV aktif
(Ce, Zr, Hf, La, Y)O ₂	~2,6–2,8	Oksijen depolama, kataliz	Yüksek oksijen boşluk yoğunluğu	Faz dengesizliği görülebilir
(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)O	~2,0–2,4	FEK, süperkapasitörler	Görünür ışık aktivitesi, çoklu geçiş metali merkezleri	Yüksek rekombinasyon riski

Optik açıdan, HEMO sistemlerinde çoklu metal iyonlarının farklı d-orbital konfigürasyonları sayesinde geniş bir absorpsiyon spektrumu elde edilmektedir. Özellikle perovskit veya spinel yapıları HEMO'larda, bant aralıkları 1,5–3,5 eV arasında değişebilmekte ve bu da hem görünür ışık hem de UV bölgelerinde foton soğurulmasına olanak tanımaktadır.

Bu durum, klasik TiO_2 veya WO_3 gibi tek bileşenli oksitlerin sınırlı optik aktivitesiyle kıyaslandığında önemli bir avantajdır.

Elektronik iletkenlik açısından ise HEMO'lar, kafes içindeki katyonik düzensizlikten dolayı lokal enerji seviyeleri oluşturarak elektron-boşluk taşıyıcılarının yeniden birleşme olasılığını azaltabilir. Ayrıca, çoklu redoks çiftleri (ör. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) aynı anda var olabildiği için, yük transfer süreçleri kolaylaşmakta ve elektrokatalitik reaksiyonların kinetiği hızlanmaktadır (Bérardan *et al.* 2016). Bu özellik özellikle oksijen evrim reaksiyonu (OER) ve hidrojen evrim reaksiyonu (HER) gibi enerji dönüşüm uygulamalarında büyük önem taşır.

Bir diğer avantaj, HEMO'larda oksijen boşluklarının kolaylıkla oluşabilmesidir. Çoklu katyonların farklı oksidasyon basamaklarına sahip olması, kafeste dengeyi sağlamak için oksijen atomlarının kısmi eksilmesine yol açar. Bu oksijen boşlukları, hem optik absorpsiyon kenarını kırmızıya kaydırarak görünür ışık aktivitesini artırır, hem de iyon difüzyonunu kolaylaştırarak elektrokimyasal süreçleri hızlandırır.

Sonuç olarak, HEMO'ların elektronik ve optik özellikleri, onları yalnızca fotokatalitik değil, aynı zamanda fotoelektrokimyasal su ayrışması, batarya elektrotları ve süperkapasitörler gibi çok geniş bir uygulama alanı için cazip kılmaktadır. Bu çok yönlülük, tek bileşenli oksitlerin sunamadığı benzersiz bir özellik olarak öne çıkmaktadır.

Fotokatalitik uygulamaları

Yüksek entropili metal oksitler (HEMO), sahip oldukları çok bileşenli yapı ve benzersiz bant özellikleri sayesinde fotokatalitik uygulamalarda son yıllarda önemli bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Klasik tek bileşenli fotokatalizörler (örneğin TiO_2 veya ZnO), yüksek kararlılıklarına rağmen görünür ışık absorpsiyonunda sınırlı performans göstermekte ve genellikle yüksek rekombinasyon oranları nedeniyle etkinlikleri düşmektedir. Buna karşılık HEMO'lar, bünyelerinde barındırdıkları çoklu metal katyonları sayesinde geniş bant aralığı mühendisliği, çok yönlü redoks çiftleri ve oksijen boşlukları ile üstün fotokatalitik davranışlar sergileyebilmektedir (Rost *et al.* 2015).

Fotokatalitik uygulamalarda en çok incelenen alanlardan biri organik kirleticilerin bozunmasıdır. HEMO malzemeler, geniş ışık absorpsiyon aralıkları sayesinde görünür ışık altında metilen mavisi, rhodamine B veya fenol gibi kirleticilerin parçalanmasında yüksek verimlilik göstermektedir. Özellikle perovskit ve spinel yapıları HEMO'larda, çoklu geçiş metali katyonlarının farklı redoks seviyeleri sayesinde yüzeyde oluşan $\bullet\text{OH}$ ve $\text{O}_2 \bullet^-$ gibi radikallerin

miktarı artmakta, bu da bozunma hızını geleneksel fotokatalizörlere kıyasla belirgin şekilde yükseltmektedir.

Bir diğer önemli uygulama alanı CO₂ indirgeme reaksiyonlarıdır. Atmosferik karbondioksitin güneş ışığı altında değerli kimyasallara dönüştürülmesi, sürdürülebilir enerji döngüsü için kritik öneme sahiptir. HEMO tabanlı katalizörlerde, farklı katyonların katkısıyla yüzey aktif merkezlerinin sayısı artmakta ve elektron-boşluk ayrışması kolaylaşmaktadır. Örneğin, Ni, Co ve Fe içeren yüksek entropili spinel oksitlerin CO₂ 'yi metan (CH₄) ve karbon monoksit (CO) gibi ürünlere dönüştürmede etkin rol oynadığı gösterilmiştir.

HEMO'ların öne çıktığı bir diğer alan ise su arıtımı ve antibakteriyel uygulamalardır. Çoklu metal iyonlarının sinerjik etkisi, sadece organik moleküllerin değil, aynı zamanda bakteri ve virüslerin de inaktivasyonunda yüksek performans sağlar. Bunun temel nedeni, yüksek yoğunlukta oksijen boşluklarının reaktif oksijen türleri (ROS) üretimini teşvik etmesidir.

Son olarak, HEMO'ların boya duyarlı sistemlerle kombinasyonu da araştırılmaktadır. Bu tür hibrit yapılar, güneş ışığı altında görünür bölgedeki absorpsiyonu artırmakta ve HEMO'nun yüzey özellikleri sayesinde boya moleküllerinin adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Böylece, fotokatalitik süreçlerin hem hızında hem de kararlılığında kayda değer iyileşmeler sağlanmaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, HEMO'ların fotokatalitik uygulamalardaki başarısı üç temel nedene dayanmaktadır:

1. Geniş ışık absorpsiyon spektrumu → Çoklu katyonların farklı d-orbital konfigürasyonları sayesinde UV + görünür bölgede yüksek foton yakalama.
2. Düşük rekombinasyon oranı → Elektron-boşluk çiftlerinin daha etkin ayrışması.
3. Çok yönlü aktif merkezler → Yüzeyde aynı anda birden fazla redoks sürecini destekleme.

Bu özellikler, HEMO'ları hem çevresel arıtma hem de sürdürülebilir enerji dönüşümü odaklı fotokatalitik süreçler için son derece cazip hâle getirmektedir.

Fotoelektrokatalitik (FEK) uygulamaları

Yüksek entropili metal oksitler (HEMO), sadece fotokatalitik değil, aynı zamanda fotoelektrokatalitik (FEK) sistemlerde de dikkat çekici performans göstermektedir. FEK su ayrışması gibi uygulamalarda en kritik noktalardan biri, fotoanot malzemesinin hem geniş ışık absorpsiyonu sağlayabilmesi hem de kararlı bir şekilde yük taşıyıcılarını iletebilmesidir.

HEMO'lar bu iki gereksinimi aynı anda karşılayabilen benzersiz bir aday olarak öne çıkmaktadır.

HEMO tabanlı fotoanotlarda çoklu katyonların varlığı, bant yapısının ayarlanmasına ve görünür ışık bölgesinde etkin foton absorpsiyonuna olanak tanır. Örneğin, Ti, Fe, Co, Ni ve Mn gibi katyonları içeren yüksek entropili oksitlerde bant aralığı 1,8–2,4 eV seviyelerine indirgenerek güneş spektrumunun büyük bir kısmının kullanılabilmesi mümkün hâle gelmektedir. Bu özellik, geleneksel TiO_2 veya WO_3 gibi tek bileşenli fotoanotların sınırlı ışık soğurma kapasitesine kıyasla önemli bir avantajdır.

Bir diğer önemli özellik, yük taşıyıcı dinamiklerindeki iyileşmedir. Çoklu redoks çiftleri (ör. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) sayesinde elektron–boşluk ayrışması daha verimli gerçekleşmekte, yüzeydeki rekombinasyon süreçleri azalmakta ve fotokimyasal reaksiyonların kinetiği hızlanmaktadır. Bu sayede, FEK su ayrışması sırasında oksijen evrim reaksiyonu (OER) için gerekli aşamalar daha düşük aşırı potansiyelle gerçekleştirilebilmektedir.

HEMO'ların öne çıkan bir başka avantajı ise oksijen boşluklarının kolaylıkla oluşabilmesidir. Bu boşluklar hem yük taşıyıcı mobilitelerini artırmakta hem de yüzey reaksiyonları için aktif merkezler oluşturmaktadır. Özellikle FEK su ayrışması süreçlerinde oksijen boşlukları, foton soğurma kenarını kırmızıya kaydırarak görünür ışık aktivitesini artırır ve reaksiyon hızını belirgin ölçüde iyileştirir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, HEMO'ların sadece tek başına değil, aynı zamanda kompozit fotoanot yapılarında da yüksek performans sergilediğini göstermektedir. Örneğin, BiVO_4 veya WO_3 gibi geleneksel fotoanotlarla birleştirilen HEMO tabakalarının, yük ayrışmasını hızlandırarak fotokimyasal kararlılığı önemli ölçüde artırdığı rapor edilmiştir (Liu ve ark., 2022). Bu tür hibrit sistemlerde HEMO hem ışık absorpsiyonunu genişletici hem de yük transferini kolaylaştırıcı bir rol üstlenmektedir.

Sonuç olarak, yüksek entropili metal oksitlerin FEK uygulamalarındaki başarıları üç ana faktör üzerinden açıklanabilir:

1. Ayarlanabilir bant yapısı sayesinde güneş spektrumunun daha geniş bölümünden faydalanabilme,
2. Çoklu redoks merkezleri ile etkin yük taşıyıcı ayrışması ve düşük rekombinasyon oranı,
3. Oksijen boşlukları ve hibrit yapılar ile artan elektrokimyasal aktivite ve uzun vadeli kararlılık.

Bu özellikler, HEMO'ları sürdürülebilir hidrojen üretimi ve diğer güneş enerjisi tabanlı elektrokimyasal dönüşüm süreçleri için son derece cazip hâle getirmektedir.

Kompozit Fotoanot Sistemleri Üzerine Literatür İncelemesi

Fotoelektrokimyasal (FEK) su ayrışmasında kompozit fotoanot fikri, aslında tek bileşenli yarıiletkenlerin sınırlılıklarıyla başlamıştır. 1972'de Fujishima ve Honda'nın TiO_2 kullanarak suyu fotoelektroliz etmesi büyük bir devrim olsa da kısa sürede anlaşıldı ki TiO_2 gibi tek oksitler görünür ışığı yeterince kullanamıyor ve hızlı rekombinasyon kayıplarıyla verim sınırlı kalıyordu (Fujishima and Honda 1972). İşte bu noktada araştırmacılar, farklı yarıiletkenleri bir araya getirerek birinin güçlü yönüyle diğerinin zayıf yanını telafi etme fikrine yöneldiler.

1990'lı yılların sonu ve 2000'lerin başında ilk ciddi denemeler yapıldı. Örneğin Bard ve arkadaşları, TiO_2 'yi CdS ile birleştirerek (CdS/TiO_2) görünür ışık absorpsiyonunu artırmayı hedefledi. Gerçekten de CdS katkısı sayesinde fotoyanıt genişledi, ancak CdS'in ciddi bir fotokorozyon sorunu vardı; sistem birkaç saat içinde kararlılığını kaybediyordu (Bard 1979). Ardından Kudo ve Miseki (2009) gibi araştırmacılar, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ve ZnO/CdS gibi diğer kombinasyonları denediler. Bu yapılar görünür ışık absorpsiyonunda ilerleme sağladı, fakat yine de yük taşıma zayıflığı ve toksik malzeme sorunları nedeniyle geniş çaplı uygulanabilirlik kazanamadı.

Bu erken dönem çalışmalar, her ne kadar sınırlı başarılar sunsa da, kompozit yaklaşımının potansiyelini açıkça ortaya koydu: farklı bant aralıklarına sahip yarıiletkenleri bir araya getirmek, tek malzemenin sınırlarını aşmak için mantıklı bir yoldu. Ancak aynı zamanda yeni sorular da doğdu: Hangi malzemeler gerçekten birbirini tamamlıyor? Arayüz kayıpları nasıl azaltılabilir? Stabilité uzun vadede nasıl korunabilir? Bu sorular, sonraki on yılda literatürün yönünü belirledi.

Araştırmaların bu erken döneminde ortaya çıkan en önemli sonuç, kompozit yapılar gerçekten de ışık absorpsiyonunu genişletiyor, fakat arayüzden kaynaklanan kayıplar ve uzun vadeli kararlılık sorunları çözülmeden yüksek verim elde etmek mümkün olmuyordu. Bu farkındalık, 2000'li yılların ortasında araştırmacıları daha kararlı oksit temelli kombinasyonlara yöneltti. Özellikle Fe_2O_3 , WO_3 ve BiVO_4 gibi geçiş metali oksitleri, toksik olmayan yapıları, nispeten düşük maliyetleri ve kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle dikkat çekmeye başladı.

Örneğin Kay ve arkadaşları (2006), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ile TiO_2 'yi birleştirerek geniş spektrum absorpsiyonu sağlamayı hedefledi. Sistem, görünür ışıkta aktivite göstermesine rağmen elektron taşınımındaki zayıflık nedeniyle düşük fotokimyasal akımlarla sınırlı kaldı

(Kay *et al.* 2006). Benzer şekilde, Grätzel ve ekibi WO_3 'ü farklı oksitlerle eşleştirerek (özellikle $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$) rekombinasyonu baskılamaya çalıştı; burada WO_3 'ün elektron iletkenliği avantaj sağlasada fotokorozyon eğilimi uzun dönemli kararlılığı engelledi.

Bu dönemin kritik katkılarından biri, BiVO_4 'ün fotoanot adayı olarak keşfi oldu. Zou ve arkadaşları (2001), BiVO_4 'ün görünür ışık altında su oksidasyonunu gerçekleştirebildiğini rapor ettiklerinde, alan için yeni bir sayfa açıldı. BiVO_4 , dar bant aralığı ($\sim 2,4$ eV) sayesinde görünür ışık absorpsiyonunda güçlüydü, fakat düşük elektron mobilitesi nedeniyle tek başına yeterli performans göstermiyordu (Zou *et al.* 2002). Araştırmacılar kısa sürede fark ettiler ki, BiVO_4 ancak uygun bir taşıyıcı malzeme ile desteklendiğinde gerçek potansiyelini ortaya çıkarabilirdi.

İşte bu gözlem, literatürü $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heteroyapılarına yönlendirdi. Çünkü WO_3 , yüksek elektron iletkenliği ve iyi bant hizalaması ile BiVO_4 'ün zayıf elektron taşınımını dengeleyebilecek ideal bir ortak olarak görülüyordu. İlk sistematik çalışmalar, BiVO_4 'ün görünür ışık absorpsiyon kapasitesini WO_3 'ün iletkenliği ile birleştirerek fotokimyasal akım yoğunluğunu belirgin biçimde artırdı. Ancak yine de rekombinasyon kayıpları ve yüzey reaksiyon kinetiği sınırlayıcı olmaya devam etti; yani başarı tam değildi ama bu çift, kompozit fotoanot araştırmalarının “ana eksen” haline geldi.

Bu aşamadan itibaren, literatürde en çok yankı uyandıran ve en yoğun şekilde çalışılan ikili sistem olan $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitleri öne çıkmaya başladı. İlk raporlanan sonuçlarda araştırmacılar, bu iki malzemenin birbirini tamamlayıcı özellikleri sayesinde kayda değer bir sinerji sunduğunu gösterdiler, WO_3 ile BiVO_4 'ün bir araya getirildiğinde görünür ışık altında tek başlarına verdiklerinden çok daha yüksek fotokimyasal akım üretebildiğini bildirdiler. Burada kritik nokta, BiVO_4 'ün güçlü ışık absorpsiyonunu WO_3 'ün yüksek elektron iletkenliğiyle desteklemektir. Bu sistem, kısa sürede “FEK fotoanot tasarımında model heteroyapı” olarak görülmeye başlandı.

Bunu izleyen yıllarda, farklı araştırma grupları bu çiftin performansını artırmak için çeşitli stratejiler geliştirdiler. Örneğin, Abdi ve arkadaşları (2013), $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heteroeklemlerinde bant hizalamasının uygunluğu sayesinde fotonların daha etkin kullanılabilirdiğini ve $1,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ civarında akım yoğunluğuna ulaştıklarını gösterdi (Abdi *et al.* 2013). Bu, o dönemin literatüründe dikkate değer bir ilerlemeydi. Ancak yine de temel sorunlardan biri, yük taşıyıcılarının arayüzde rekombinasyona uğramasıydı. Başka bir deyişle, elektron BiVO_4 'ten WO_3 'e geçse bile, boşlukların yüzeyde yeterince hızlı reaksiyona girmemesi performansı sınırlandırıyordu.

2010'lu yılların ortasına doğru, araştırmacılar bu heteroyapıların morfolojik optimizasyonu üzerine yoğunlaştılar. Nanoyapılı filmler, çekirdek-kabuk yapılar ve katmanlı dizilimler ile arayüz temas alanı artırıldı ve yük taşınım yolları kısaltıldı. Örneğin, Seabold ve Choi (2012), BiVO_4 'ün WO_3 nanoteller üzerine kaplanmasıyla foton absorpsiyonunun daha verimli hale geldiğini ve fotokimyasal akım yoğunluğunun önemli ölçüde iyileştiğini rapor ettiler (Seabold and Choi 2012). Bu tür çalışmalar gösterdi ki, sadece malzeme seçimi değil, aynı zamanda heteroyapının mimarisi de performans açısından belirleyici bir faktördü.

Tüm bu ilerlemelere rağmen, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ sistemleriyle ilgili önemli eksikler varlığını sürdürdü. Özellikle uzun süreli kararlılık halen zayıftı; WO_3 'ün fotokorozyona yatkınlığı ve BiVO_4 'ün düşük boşluk difüzyon uzunluğu, bu kompozitin potansiyelini tam anlamıyla ortaya koymasını engelledi. Ayrıca, görünür ışığın yalnızca sınırlı bir kısmı etkin şekilde değerlendirilebiliyordu. Yani literatür, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 'ü umut verici bir model olarak kabul etsede eksiklerin giderilmesi gerektiği netleşmişti.

Bu eksiklikler araştırmacıları, BiVO_4 'ün görünür ışık absorpsiyon kapasitesini koruyup aynı zamanda taşıyıcı kayıplarını azaltabilecek yeni kombinasyonlara yöneltti. Bu noktada, özellikle düzenli nanoyapıların sağladığı avantajlar sayesinde TiO_2 tabanlı mimariler dikkat çekmeye başladı. TiO_2 'nin bant aralığı geniş olduğundan görünür ışık absorpsiyonu sınırlıydı; ancak yüksek kararlılığı, iyi bilinen kimyası ve kolay biçimlendirilebilmesi, onu BiVO_4 ile birleştirildiğinde verimli bir elektron drenaj tabanı haline getirdi. Böylece, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ heteroyapıları literatürde kendine özel bir yer kazandı.

İlk çalışmalarda, TiO_2 nanotüp dizileri veya nanotel iskeletler üzerine elektrodpozisyon yoluyla ince BiVO_4 tabakalarının kaplanması, yük taşıyıcılarının toplama mesafesini kısaltarak verimi anlamlı ölçüde artırdı. Bu yaklaşımla görünür ışık altında elde edilen fotokimyasal akım yoğunluğunun tek başına BiVO_4 'e kıyasla belirgin biçimde yükseldiğini rapor edildi. Burada kritik unsur, TiO_2 'nin optik katkısından ziyade, arayüzde elektronların hızlı şekilde uzaklaştırılmasını sağlamasıydı. Bu bulgu, morfoloji ve arayüz mühendisliğinin performans üzerindeki etkisini güçlü biçimde doğruladı.

Bunu izleyen yıllarda, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ sistemlerinde farklı stratejiler devreye sokuldu. Örneğin, BiVO_4 tabakasının kalınlığını optimize ederek ışık absorpsiyonu ile yük taşınımı arasında denge kurulmaya çalışıldı. Ayrıca Mo veya W gibi katkı elementleriyle BiVO_4 'ün donör yoğunluğu artırılarak iletkenliği geliştirildi. Bunun yanında, Co-Pi ve FeOOH gibi oksijen evrimi katalizörlerinin yüzeye eklenmesi, boşlukların tüketim hızını artırarak rekombinasyonu baskıladı. Böylece, sistemin hem optik hem de elektrokimyasal verimliliği önemli ölçüde iyileştirildi.

Ancak her ne kadar umut verici sonuçlar elde edilse de, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ sistemleri de görünür ışığın yalnızca sınırlı kısmını değerlendirebiliyor ve taşıyıcıların uzun mesafeli difüzyon kayıpları tamamen ortadan kaldırılamıyordu. Bu nedenle literatürde, bu iki malzemenin güçlü yanlarını koruyup zayıflıklarını giderecek üçüncü bileşenlerin dahil edildiği üçlü kompozit yaklaşımlar gündeme gelmeye başladı.

BiVO_4 ile kurulan heteroyapılar literatürde güçlü bir ivme kazanırken, araştırmacıların dikkati aynı zamanda WO_3 ve TiO_2 gibi kararlı oksitlerin doğrudan ikili kombinasyonlarına da yöneldi. Özellikle TiO_2/WO_3 heteroyapıları bu bağlamda sıkça incelenen sistemlerden biri oldu. Buradaki temel fikir, WO_3 'ün görünür ışık altında nispeten dar bant aralığı (~2,6 eV) sayesinde belirli bir absorpsiyon katkısı sağlaması, TiO_2 'nin ise kararlılığı ve uygun enerji bant hizalamasıyla elektron taşınımını desteklemesiydi. Böylece, tek başına verimleri sınırlı olan bu iki malzemenin birlikte kullanıldığında daha yüksek fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal aktivite göstereceği öngörüldü.

İlk raporlarda, WO_3 'ün TiO_2 üzerine kaplanmasıyla rekombinasyon oranının düştüğü ve fotonların daha etkin değerlendirildiği bildirildi. Bu çiftin morötesi ve görünür ışık bölgelerinde genişletilmiş absorpsiyon sağlayabildiğini, ayrıca fotokimyasal akım yoğunluğunun her iki bileşene göre tek başına elde edilenden daha yüksek olduğunu gösterildi. Benzer şekilde, diğer çalışmalar WO_3/TiO_2 nanokompozitlerinde elektronların WO_3 'ten TiO_2 'ye etkin geçiş yapabildiğini ve böylece yük ayrışmasının iyileştiğini doğruladı.

Bununla birlikte, TiO_2/WO_3 sistemleri, ışık absorpsiyonu açısından BiVO_4 tabanlı ikililere kıyasla daha sınırlı kaldı. Çünkü her iki bileşen de görünür spektrumun tamamını etkin biçimde kullanamıyordu. Yine de bu ikili, yüksek kimyasal kararlılığı ve nispeten kolay sentezlenebilirliği sayesinde “yardımcı platform” olarak uzun süre literatürde varlığını sürdürdü. Özellikle fotokatalitik boyarmadde bozunması ve FEK oksidasyon reaksiyonlarında stabil performansı ile dikkat çekti.

Her ne kadar TiO_2/WO_3 ikilileri belirli avantajlar sunsada sistemin temel kısıtları kısa sürede ortaya çıktı. Öncelikle, her iki malzemenin de bant aralığı görünür spektrumun yalnızca dar bir kısmını değerlendirmesine izin veriyordu; yani güneş ışığının büyük bölümü hâlâ atıl kalıyordu. İkinci olarak, arayüzden geçen yük taşıyıcılarının rekombinasyonu tam anlamıyla engellenemediği için fotokimyasal akım değerleri sınırlı düzeyde kaldı. Yani sistem kararlıydı, kolay hazırlanabiliyordu ama verimlilik açısından “tek başına yeterli bir çözüm” sunmuyordu.

Bu eksiklikler, araştırmacıları daha sofistike çözümler aramaya yöneltti. Özellikle üçüncü bir bileşenin eklenmesiyle hem ışık absorpsiyonunun genişletilebileceği hem de yük ayrışmasının daha etkin hale getirilebileceği fikri giderek güç kazandı. Böylece literatürde

WO₃/BiVO₄/TiO₂ gibi üçlü heteroyapıların geliştirilmesine yönelik çalışmalar ön plana çıkmaya başladı.

Üçlü heteroyapıların ortaya çıkışı, aslında iki önemli ihtiyacın birleşiminden doğdu:

- Geniş spektrum absorpsiyonu sağlayacak bir sistem kurmak,
- Aynı anda yük taşıyıcılarının ayrışmasını ve yüzeye aktarımını hızlandırmak.

Bu bağlamda, WO₃/BiVO₄ ikilisinin sunduğu sinerjiye TiO₂'nin eklenmesi ilk bakışta oldukça mantıklı bir strateji olarak görüldü. Çünkü TiO₂, yüksek kimyasal kararlılığı ve bol yüzey aktif bölgeleriyle tanınıyordu; dolayısıyla üçüncü bir faz olarak eklenmesi, hem uzun süreli stabilite sorunlarını gidermeye hem de yük taşıyıcıları için ek bir transfer yolu sağlamaya adaydı.

İlk sistematik çalışmalar 2010'lu yılların başında rapor edildi. WO₃/BiVO₄/TiO₂ üçlü filmlerinde, yalnızca WO₃/BiVO₄ çiftine kıyasla anlamlı ölçüde daha yüksek fotokimyasal akım elde ettiklerini gösterildi. Buradaki başarı, üç bileşen arasında kurulan ardışık enerji bant hizalamasına dayanıyordu: foton absorpsiyonunda BiVO₄ aktif rol üstleniyor, elektronların WO₃'e aktarımı hızlı gerçekleşiyor, aynı anda TiO₂ fazı yüzey reaksiyonları için daha kararlı bir platform sağlıyordu.

Kısa sürede diğer araştırmacılar da benzer üçlü sistemleri denemeye başladılar. Katmanlı dizilimler, heteronanojunction filmler ve çekirdek-kabuk yapılarla farklı morfolojiler geliştirildi. Sonuçlar çoğunlukla aynı noktaya işaret ediyordu: üçlü yapılar, ikili sistemlerin hem spektral sınırlılıklarını hem de kararlılık sorunlarını kısmen hafifletiyordu.

Üçlü sistemler, literatürde yalnızca performans artışıyla değil, aynı zamanda “tasarım felsefesi” açısından da bir dönüm noktası olarak değerlendirildi. Çünkü araştırmacılar ilk kez, farklı yarı iletkenlerin tek tek zayıf kalan yönlerini telafi edebilecekleri ve birlikte çalıştıklarında bambaşka bir etki ortaya koyabilecekleri fikrini somut biçimde kanıtlamış oldular. Bu yaklaşım, güneş spektrumunun daha bütüncül değerlendirilmesini mümkün kıldığı gibi, aynı zamanda yük taşınımı için alternatif yollar açarak sistemin güvenilirliğini de artırdı. Başka bir ifadeyle, üçlü heteroyapılar, fotoanot mühendisliğinde “yalnızca malzeme seçimi değil, kombinasyon mantığı da belirleyici” fikrini ortaya çıkardı.

Ancak bu gelişmelere rağmen, üçlü sistemler de kusursuz değildi. Literatür kısa sürede üç temel sınırlamayı işaret etti:

1. Boşluk difüzyon uzunluğu problemi → BiVO₄'ün yapısal kısıtları, yüklerin yüzeye yeterince verimli ulaşmasını engellemeye devam etti.

2. Yüzey reaksiyon kinetiği → Su oksidasyonu reaksiyonu yüzeyde hâlâ yavaş ilerliyor, bu da ışıqla üretilen taşıyıcıların kaybolmasına yol açıyordu.

3. Uzun dönem kararlılık → Özellikle WO_3 'ün fotokorozyon eğilimi, uzun süreli deneylerde akım yoğunluğunun giderek düşmesine neden oluyordu.

İşte bu noktadan sonra araştırmacılar, üçlü sistemlerin kazandırdığı konsepti daha ileri taşımak üzere yeni stratejiler geliştirmeye başladılar. İlk adım, yüzey modifikasyonları oldu; oksijen gelişim reaksiyonu (OER) katalizörleri ile yüzeyin kaplanması, boşlukların daha hızlı reaksiyona girmesini sağladı. İkinci adım, doping çalışmaları idi; özellikle metal iyon katkılarıyla bant yapısı ayarlanarak taşıyıcı yoğunluğu artırılmaya çalışıldı. Üçüncü adım ise, yüksek entropili oksitler (HEMO) ve benzeri kompleks fazların eklenmesi yönünde oldu. Bu yeni katkılar, hem elektron/hol taşınım dengesini iyileştirmek hem de uzun süreli kimyasal dayanıklılığı artırmak amacıyla gündeme geldi.

Üçlü sistemlerin getirdiği bu güçlü zemin, araştırmacılara yeni katkı stratejilerini deneme imkânı sundu. İlk olarak yüzey modifikasyonları gündeme geldi. Fotoanotların yüzeyine OER katalizörleri kaplanarak boşlukların reaksiyon hızının artırılması hedeflendi. Bu sayede yüzeyde bekleyen taşıyıcıların rekombinasyon kayıpları azaltıldı ve su oksidasyon kinetiği hızlandırıldı. Örneğin kobalt fosfat (Co-Pi) veya nikel-demir oksit (NiFeOx) gibi katalizörler, $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ tabanlı üçlü sistemlerde verimliliği gözle görülür şekilde iyileştirdi.

Bunu takiben, doping çalışmaları öne çıktı. Özellikle metal iyon katkıları (ör. Mo, W, Fe gibi) kullanılarak BiVO_4 'ün bant yapısı ayarlandı ve iletkenlik artırıldı. Böylece foton absorpsiyonu sonrası üretilen taşıyıcıların yoğunluğu yükseltildi, bu da sistemin akım yoğunluğuna doğrudan yansdı. Doping, yalnızca bant pozisyonlarını değil, aynı zamanda kristal yapının kusurlarını da iyileştirerek daha kararlı bir taşıyıcı taşınımı sağladı.

Bir başka yaklaşım ise karma oksit veya kompleks fazların eklenmesi oldu. Bu katkılar, üçlü sistemlere yalnızca ek absorpsiyon pencereleri kazandırmakla kalmadı, aynı zamanda arayüz mühendisliği açısından da avantaj sundu. Böylece hem geniş spektrumdan faydalanma imkânı doğdu hem de uzun dönem dayanıklılık görece iyileştirildi.

Tüm bu katkılar genel anlamda üç temel ortak fayda sağladı: (i) bant yapılarının optimize edilmesi, (ii) yük taşınım yollarının düzenlenmesi ve (iii) kimyasal kararlılığın artırılması. Ancak literatür kısa sürede fark etti ki, bu stratejiler çoğu zaman yalnızca tek bir soruna odaklanıyordu. Örneğin yüzey katalizörleri kinetiği hızlandırırsa bile taşıyıcı ömrünü uzatamıyor, doping taşıyıcı yoğunluğunu artırırsa bile fotokorozyonu engelleyemiyordu.

İşte bu noktada, araştırmacılar daha kapsamlı bir çözüm arayışına yöneldiler. Bu arayışın sonucu olarak öne çıkan en dikkat çekici katkı sınıfı, yüksek entropili metal oksitler (HEMO) oldu. Çünkü HEMO, tek boyutlu bir iyileştirme değil, aynı anda birden fazla eksikliği giderebilme potansiyeli sunuyordu.

Üçlü yapılar ortaya çıktıktan sonra araştırmacılar bunların üzerine çeşitli eklemeler yapmaya başladılar. Bu eklemelerin ortak amacı, üçlünün zaten sağladığı avantajları daha kararlı ve sürdürülebilir hale getirmektir. Mesela yüzeye eklenen oksijen gelişim katalizörleri, ışıqla oluşan boşlukların daha hızlı reaksiyona girmesini sağladı. İnce ara katmanlar ise yüklerin yanlış yollardan geri akmasını engelledi. Doping çalışmalarıyla taşıyıcı yoğunluğu artırıldı ve bant yapıları ayarlandı. Hatta bazı gruplar yüzeyi koruyucu pasivasyon filmleri ile kaplayarak elektrotların uzun süre bozulmadan çalışmasını mümkün kıldılar.

Bütün bu yaklaşımlar aslında tek tek belli sorunları hedef alıyordu: biri yüzey hızını artırdı, diğeri taşıyıcı kayıplarını azalttı, bir diğeri kararlılığı güçlendirdi. Yani üçlü sistemler bu müdahaleler sayesinde daha “olgun” bir performans sergilemeye başladı.

Fakat bu eklemeler arasında öne çıkan bir yaklaşım, kısa sürede literatürde farklı bir konum kazandı: yüksek entropili metal oksitler (HEMO). Çünkü HEMO yalnızca tek bir sorunu çözmek için değil, aynı anda birden fazla yönden iyileştirme sağlayabiliyordu. İç yapısında çok sayıda farklı metal iyonu bulunduğundan, yüzeyde adeta “çok merkezli” aktif bölgeler oluştu. Bu bölgeler, su oksidasyonu gibi çok adımlı reaksiyonlarda boşlukların tüketilmesini kolaylaştırdı. Ayrıca bu karmaşık yapı sayesinde kristalde oksijen boşlukları daha rahat oluştu, bu da hem iletkenliği artırdı hem de yeni aktif bölgeler yarattı.

Sonuçta, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ gibi üçlü fotoanotlara HEMO eklenmesi, deneylerde birkaç önemli kazanım getirdi: reaksiyonun daha düşük potansiyelde başlaması, fotoyanıtın artması ve uzun süreli deneylerde akımın daha yavaş düşmesi. Başka bir ifadeyle, HEMO üçlünün güçlü yanlarını daha güvenilir kılarken, zayıf noktalarını da aynı anda kapatabilen çok yönlü bir katkı olarak öne çıktı.

HEMO’nun üçlü yapılara eklenmesiyle elde edilen kazanımlar, aslında sadece sayısal performans artışıyla sınırlı değildi. Daha da önemlisi, bu katkı fotoanot mühendisliğinde yeni bir anlayışın kapısını araladı. Çünkü geleneksel katkılar genellikle tek bir noktaya odaklanıyordu: ya yüzey hızını artırmak ya bant aralığını ayarlamak ya da kararlılığı güçlendirmek. Oysa HEMO, çok bileşenli yapısı sayesinde bütün bu yönleri aynı anda etkileyebiliyordu.

Bu çoklu etki birkaç boyutta kendini gösterdi:

Işık kullanımı: HEMO'nun karmaşık bant yapısı, görünür ışığın daha geniş bir kısmının değerlendirilebilmesine yardımcı oldu.

Taşıyıcı hareketi: Farklı iyonların yarattığı düzensizlik, kristalde daha fazla oksijen boşluğu oluşturdu; bu boşluklar ise yük taşınımını hızlandırdı.

Yüzey aktiviteleri: Çok merkezli aktif bölgeler sayesinde su oksidasyonu daha kolay ilerledi, boşluklar yüzeyde “beklemeden” reaksiyona girdi.

Kararlılık: Metal çeşitliliği, yapıya kimyasal olarak daha dengeli bir karakter kazandırdı; böylece uzun süreli testlerde sistemin bozulma hızı azaldı.

Bu yüzden literatürde HEMO katkısı, üçlü sistemleri “bir üst basamağa taşıyan” bir yaklaşım olarak değerlendirildi. Araştırmacılar, tek tek dopingle ya da tek bir katalizörle elde edilemeyecek seviyede bir bütüncül iyileşmenin, çok bileşenli bu yapı sayesinde mümkün olduğunu gördüler.

Karakterizasyon tekniklerine kuramsal yaklaşım

Fotoanot malzemelerinin geliştirilmesi yalnızca sentez basamağıyla sınırlı değildir; malzemenin gerçek işlevselliğini anlamak, hangi yapısal veya elektronik faktörlerin performansı sınırladığını ortaya koymak için detaylı karakterizasyon çalışmaları kaçınılmazdır. Bu bağlamda, kullanılan her bir analiz tekniği farklı bir pencere açar: XRD kristal yapı ve faz saflığını, SEM/EDS morfoloji ve elementel dağılımı, UV-Vis optik bant yapısını, PL spektroskopisi taşıyıcı dinamiklerini, XPS ise yüzey kimyası ve oksidasyon durumlarını aydınlatır.

Bu teknikler bir bütün olarak değerlendirildiğinde, kompozit fotoanotların anlaşılması için çok boyutlu bir yaklaşım ortaya çıkar. Örneğin, XRD yalnızca hangi fazların oluştuğunu söylerken, XPS bu fazların yüzeyde hangi kimyasal durumda bulunduğunu gösterir; UV-Vis bant aralığını belirlerken, PL bu banttaki taşıyıcıların nasıl kaybolduğunu ortaya çıkarır. Dolayısıyla, her bir tekniğin sunduğu bilgi tek başına yetersizken, birlikte kullanıldığında malzemenin “yapı–özellik–performans” ilişkisi bütüncül bir şekilde kurulabilmektedir.

X-ışını kırınımı (XRD)

Toz X-ışını kırınımı (XRD), kompozit fotoanotların “gerçekte ne olduklarını” belirlemenin en doğrudan yoludur: hangi fazların mevcut olduğu, saflık/ikincil fazlar, kafes parametreleri ve kristal kusurların boyutu/gerilimi ilk elde edilen ipuçlarıdır. Özellikle WO₃/BiVO₄/TiO₂ gibi çok-bileşenli sistemlerde, monoklinik scheelite BiVO₄'ün ayırt edici yansımalarının (2θ≈18–30° bölgesindeki karakteristik çizgiler) görünürlüğü, WO₃'ün

monoklinik fazına ait çizgilerle birlikte okunarak faz bütünlüğü ve heteroyapı inşasının doğrulanmasına hizmet eder (Diebold 2003). Bu okuma yalnızca “var/yok” denetimi değildir; pik konumlarındaki küçük kaymalar katkılama (BiVO_4 içine Mo/W) ya da oksijen boşluğu yoğunluğundaki değişime işaret ederek kafesin kimyasal gerilimini haber verir. Yüksek entropili oksitlerde ise çoklu katyonların yarattığı statik yer değiştirme ve bağ uzunluğu dağılımı, pencerelenmiş genişleme ve hafif pik asimetrisiyle kendini belli eder; bu davranış, entropiyle dengelenen tek-fazlı oksitlerin ayırt edici izlerinden biridir (Rost *et al.* 2015). Şekil 15’de XRD cihazının görseli görülmektedir.



Şekil 15. X-ışını kırınım difraktometresi

Nicel yorum için tam-örnek desen uyumu esastır: Rietveld yaklaşımı ile bütün desen eşzamanlı olarak modellenir, faz oranları, kafes parametreleri ve hatta tercihli yönelim (tekstür) gibi etkiler güvenilir belirsizliklerle elde edilir. Üçlü fotoanotlarda bu, örneğin $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ oranının sentez koşullarına bağlı değişimini izlemek veya ince bir TiO_2 arakatmanının küttelece küçük payını ikincil fazlarla karıştırmadan ayırmak açısından kritiktir. Tekstür etkisinin yoğun olduğu nano-iskelet filmlerde, pik şiddetlerindeki sapmaları March–Dollase fonksiyonuyla düzeltmek, faz miktarı ve kristal boyutu/gerilimi gibi parametrelerin sapmasız tayini için gereklidir (Dollase 1986). Buna paralel, faz indekslemesi ya da “tam desen ayrıştırma” gerektiren durumlarda Le Bail türü yöntemler, yapısal modelden bağımsız olarak desenin matematiksel ayrıştırılmasına imkân verir ve çok fazlı, örtüşen pikli kompozitlerde başlangıç noktasını sağlar (Bail and Le Bail 2005).

Mikroyapısal çözümleme, XRD’nin kompozit performansla doğrudan bağ kurduğu ikinci eksendir: pik genişliklerinden kristalit boyutu ve mikrogerilim ayrıştırılır. Tek başına Scherrer yaklaşımı, boyuta bağlı genişlemeyi basitçe verirken, kompozit ve katkılı sistemlerde gerilim katkısı da önemli olduğundan Williamson–Hall analiziyle boyut ve gerilimin açılal

bağımlılığı birlikte değerlendirilir (Langford and Wilson 1978). $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ üçlüsünde, örneğin düşük sıcaklıklı heteroeklem büyütmelelerinde belirgin genişleme, taşıyıcı difüzyon yollarını kısaltan küçük kristalitlerin varlığına işaret ederken; HEMO kaplamalı örneklerde genişleme kayma kombinasyonu, çoklu katyonların indüklediği elastik gerinim ve oksijen boşluğu zenginleşmesiyle tutarlı bulunur. Bu parametrelerin, UV–Vis bant kenarı kaymaları ve PL söndürmesi gibi optoelektronik göstergelerle birlikte yorumlanması, taşıyıcı ayrışması ve yüzey kinetiği üzerindeki dolaylı etkilerin tutarlı bir tabloya oturtulmasını sağlar (Kudo and Miseki 2009).

Uygulamada ölçüm ayrıntıları yorumu belirgin biçimde etkiler: $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda \approx 1,5406 \text{ \AA}$) ışınımı altında $10\text{--}80^\circ$ 2θ aralığında, ince adım ($\leq 0,02^\circ$) ve yeterli bekleme süreleriyle elde edilen desenler, hem az miktardaki ikincil fazları görünür kılar hem de Rietveld uyumunda güvenilir bir art alan modellemesi sağlar. İnce filmlerde tabanlık etkileri ve yönelim, glancing incidence (GIXRD) geometrisiyle baskılanabilir; kalınlaşan HEMO üst-katmanlarında ise yüzeye özgü kontrast artar ve alttaki $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ imzalarının zayıflaması, kaplama sürekliliği/kalınlığı hakkında nitel bir gösterge verir. Son kertede XRD, kompozit fotoanotların yalnız “hangi fazlardan oluştuğunu” değil, bu fazların nasıl bir mikroyapısal gerinim ve boyut dağılımı içinde bir araya geldiğini de ortaya koyarak, FEK performansını belirleyen yapısal parametreleri sayısal olarak ilişkilendirmeye imkân tanır (Langford and Wilson 1978).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)

SEM, kompozit fotoanotların yüzey morfolojisini, partikül boyutunu, tane şekillerini ve tabakalanma düzenini doğrudan görüntülemeye imkân tanır. Özellikle $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ üçlü sisteminde, BiVO_4 ’ün düzensiz polikristalin parçacıkları, WO_3 ’ün tipik nanorod/poröz yapısı ve TiO_2 ’nin destek tabakası üzerinde nasıl bütünleştiği SEM görüntüleriyle açık biçimde seçilebilir (Abdi and Van de Krol 2012; Seabold and Choi 2012). Bu morfolojik bilgi yalnızca görsellik değil, taşıyıcı difüzyon yollarının uzunluğu, ışık saçılması ve aktif yüzey alanı gibi performansla doğrudan ilişkili parametreleri de yansıtır. Örneğin, homojen kaplanmış BiVO_4 partikülleri, yüklerin WO_3 üzerinden elektrota taşınmasını kolaylaştırırken; yüzeydeki çatlak ve boşluklar, elektrolit ile temas yüzeyini artırarak fotokimyasal reaksiyonları destekler.

EDS analizi ise bu morfolojik görüntüleri elementel bileşim doğrulaması ile tamamlar. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ kompozitlerinde karakteristik olarak W, Bi, V, Ti ve O elementlerinin varlığı ve göreceli yoğunlukları EDS spektrumlarında tespit edilir. Haritalama (mapping) modu kullanıldığında, bu elementlerin yüzey boyunca nasıl dağıldığı, heteroyapının gerçekten bütünleşik mi yoksa faz ayrışmalı mı olduğunu anlamamıza imkân verir (Pihosh vd., 2015). Örneğin, HEMO katkılı fotoanotlarda çoklu katyonların (Fe, Ni, Co, Cu, Zn vb.) homojen

dağılım gösterip göstermediği, EDS mapping ile doğrudan gözlenir. Şekil 16’da SEM-EDS cihazının görseli görülmektedir.



Şekil 16. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

SEM/EDS’nin fotoanot mühendisliğindeki en önemli katkılarından biri, morfoloji–performans korelasyonunun kurulabilmesidir. Nanorod yapılar taşıyıcı taşınımını hızlandırırken, yüksek porozite fotokimyasal reaksiyon yüzeyini artırır; ancak aşırı porozite mekanik kararlılığı azaltabilir. Bu nedenle SEM yalnızca yapısal teşhis değil, aynı zamanda performans optimizasyonu için rehber bir araçtır. EDS ile elde edilen kantitatif atomik oranlar ise XRD’de gözden kaçabilecek faz safsızlıklarını açığa çıkarır; örneğin, Bi/V oranındaki küçük sapmalar, BiVO_4 ’ün faz kararlılığı ve optik bant aralığı üzerinde kritik etkilere sahiptir.

Böylece, XRD’nin “hangi faz” bilgisini, SEM–EDS ikilisi “nasıl bir mikro-yapı ve element dağılımı içinde” sorusuyla tamamlar. Bu üçlü (XRD + SEM + EDS), fotoanotların yapısal/morfolojik temel karakterizasyonu için literatürde standart bir kombinasyon haline gelmiştir.

UV-Vis spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi, yarı iletken fotoanotların optik özelliklerini incelemeye en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik, özellikle bant aralığının (E_{g}) tayini ve ışık absorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi açısından kritik rol oynar. Fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik sistemlerde, bir malzemenin hangi dalga boyu aralığında ışığı soğurabildiği, doğrudan fotonları kullanabilme yeteneğini ve dolayısıyla verimliliğini belirler.

Kompozit fotoanot çalışmalarında UV-Vis spektrumları genellikle Tauc plot yöntemi ile analiz edilir. Bu yaklaşımda, absorpsiyon verileri kullanılarak doğrudan veya dolaylı geçişli bant aralıkları hesaplanır. Örneğin, BiVO_4 gibi görünür ışık absorpsiyonu güçlü malzemeler yaklaşık 2,4 eV bant aralığı sergilerken, WO_3 ’ün bant aralığı ~2,7 eV civarındadır. TiO_2

(Anataz) ise yaklaşık 3,2 eV band aralığı ile daha çok UV bölgesinde aktif hale gelir. Dolayısıyla, bu üçlü kombinasyonlarda UV-Vis analizi, spektrumun hangi kısmının hangi bileşen tarafından etkin şekilde değerlendirildiğini ortaya koyar. Şekil 17’de UV-Vis cihazının görseli görülmektedir.



Şekil 17. UV-Vis spektrometre cihazının görüntüsü

Ayrıca, HEMO katkılarıyla yapılan çalışmalarda UV-Vis spektroskopisinin önemi daha da artar. Çünkü yüksek entropili oksitler, çoklu metal katkıları sayesinde bant yapısında küçük fakat kritik kaymalar meydana getirir. Bu da absorpsiyon kenarının görünür ışık bölgesine doğru genişlemesine (red-shift) yol açarak daha fazla fotonun kullanılabilmesini sağlar. Literatürde birçok rapor, HEMO katkılı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ sistemlerinde absorpsiyon şiddetinin arttığını ve bant aralığının optimize edildiğini göstermiştir.

Kısacası, UV-Vis spektroskopisi yalnızca “malzeme ışığı soğuruyor mu?” sorusuna cevap vermekle kalmaz; aynı zamanda malzemenin güneş spektrumunu ne ölçüde değerlendirebildiğini, kompozit sistemlerdeki sinerjiyi ve katkı maddelerinin band yapısına etkisini ortaya koyar. Bu nedenle, kompozit fotoanotların performansını anlamada ve yeni stratejilerin geliştirilmesinde temel bir araçtır.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), fotoanot malzemelerinin yüzey kimyasını anlamada en güçlü analitik tekniklerden biridir. XPS ölçümleri, malzeme yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomlardan elektron koparması ve bu elektronların bağ enerjilerinin tespit edilmesi esasına dayanır. Bu yöntem, yüzeydeki elementlerin kimyasal bileşimlerini, bağ türlerini ve oksidasyon durumlarını doğrudan ortaya koyar.

FEK sistemlerinde XPS’in önemi özellikle iki noktada öne çıkar:

1. Elementel bileşim ve bağ enerjileri → Kompozit sistemlerde her bir elementin varlığı ve oranı doğrulanır. Örneğin $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ üçlü yapılarında W 4f, Bi 4f, V 2p ve Ti 2p bölgelerinde elde edilen spektrumlar, elementlerin yüzeydeki kimyasal durumunu ve bağlanma karakterini net bir şekilde ortaya koymaktadır.

2. Oksidasyon durumları ve yüzey kimyası → Oksijen gelişim reaksiyonu (OER) için kritik olan yüzey oksijen türleri (lattice oxygen ve adsorbe olmuş oksijen) XPS ile ayırt edilebilmektedir. Ayrıca, katkı elementlerinin (örneğin Co, Fe, Ni gibi metal iyonlarının) hangi valans durumunda bulunduğu belirlenerek, elektron/hol taşıyıcı dinamiklerine katkıları anlaşılabilir.

XPS analizleri, HEMO katkılı sistemler için de ayrı bir önem taşır. Yüksek entropili oksitler, birden fazla metal iyonunu bünyesinde barındırdığından, yüzeyde farklı oksidasyon basamakları gözlenir. Bu çoklu valanslı yapı, yük taşıma ve yüzey reaksiyon kinetiği üzerinde doğrudan etkilidir. XPS sayesinde bu valans durumları belirlenerek, HEMO katkısının sistemde hangi rolü üstlendiği (örneğin, oksijen boşlukları oluşturma veya katalitik aktif siteler sağlama) açıkça anlaşılabilir. Şekil 18’de XPS cihazının görseli görülmektedir.



Şekil 18. X-ışını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) cihazının görüntüsü

Sonuç olarak, XPS, yalnızca yüzey elementel dağılımını doğrulamakla kalmaz; aynı zamanda malzemelerin fotokimyasal dayanıklılığı, elektron transfer mekanizmaları ve katkı stratejilerinin etkinliği hakkında da kritik bilgiler sunar. Bu nedenle, WO_3 , BiVO_4 , TiO_2 ve HEMO katkılarının birlikte kullanıldığı kompozit fotoanotların anlaşılmasında XPS, vazgeçilmez bir karakterizasyon tekniği olarak öne çıkmaktadır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyaller

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup ek saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

HEMO sentezi için demir(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck), kobalt(II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck), bakır(II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck), nikel(II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) kullanılmıştır. Ayrıca, yakıt ajanı olarak üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Merck) ve yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTAB, Merck) tercih edilmiştir.

WO_3 sentezi için sodyum tungstat dihidrat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve sodyum klorür (NaCl , Merck) kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl , %37, Merck), pH ayarı için 3 M çözelti hazırlanmasında kullanılmıştır.

BiVO_4 sentezi için bizmut(III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, %98, Aldrich), vanadyum(V) oksit (V_2O_5 , %99, Merck) ve potasyum sülfat (K_2SO_4 , %99, Merck) kullanılmıştır.

Kompozit sentezinde titanyum dioksit (TiO_2 P25, Aeroxide®, Degussa) ve 0,15 M NaOH çözeltisi hazırlanması amacıyla sodyum hidroksit (NaOH , $\geq$ %97, Merck) kullanılmıştır. Tüm sentez ve yıkama adımlarında deiyonize su kullanılmıştır.

Sentez Yöntemleri

HEMO sentezi

Yüksek entropili metal oksit (HEMO) sentezi için 150 mL saf su içerisine her biri 3,75 mmol olacak şekilde demir (III) nitrat nonahidrat [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], kobalt(II) nitrat heksahidrat [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], bakır(II) nitrat trihidrat [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], nikel(II) nitrat heksahidrat [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ve çinko(II) nitrat heksahidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] çözündürülmüştür. Çözeltiye ayrıca 3,069 mmol üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ve 1,875 gr CTAB (sitril trimetil amonyum bromür) eklenmiş, manyetik karıştırma ile homojen hâle getirilmiştir. Elde edilen karışım, Teflon kaplı reaktöre aktarılmış ve otoklavda 140°C 'de 5 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında elde edilen ürün çökelmeye bırakılmış, saf su ve alkol ile yıkama adımlarının ardından 80°C 'de kurutulmuştur. Nihai ürün, 900°C 'de 2 saat süreyle kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir (Wang *et al.* 2023).

WO₃ sentezi

WO₃ partikülleri, hidrotermal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bunun için 4,354 gr Na₂WO₄·2H₂O (0,0132 mol) ve 1,543 gr NaCl (0,0264 mol), 100 mL saf su içerisinde manyetik karıştırma altında çözülmüştür. Çözelti pH'ı, derişik HCl (%37) kullanılarak hazırlanan 3 M HCl çözeltisinin damla damla ilavesiyle 2'ye ayarlanmıştır. Elde edilen çözelti, Teflon kaplı otoklav reaktörüne aktarılmış ve 180°C'de 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Soğutma sonrasında süspansiyon çökelmeye bırakılmış, üst sıvı dekantere edilmiştir. Ardından çökelti saf su ile yıkanmış, 80°C'de kurutulmuş ve son aşamada 550°C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir (Liu *et al.* 2011).

BiVO₄ sentezi

BiVO₄ partikülleri, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Bunun için 0,970 gr Bi(NO₃)₃·5H₂O (2 mmol), 0,370 gr V₂O₅ (2 mmol) ve 10,0 gr K₂SO₄ (0,0574 mol), 100 mL saf su içerisinde karıştırılarak dağılmıştır. Elde edilen karışım, Teflon kaplı otoklav içerisine aktarılmış ve 200°C'de 24 saat süreyle işlem görmüştür. Reaktörden çıkarıldıktan sonra süspansiyonun çökmesi beklenmiş, üst faz dekantere edilmiştir. Çökelti birkaç kez saf su ile yıkanmış, 80°C'de kurutulmuş ve son aşamada 530°C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir (Zhou *et al.* 2010).

HEMO/TiO₂ fotoanotunun sentezi

HEMO/TiO₂ kompoziti, önceden sentezlenen 0,40 gr HEMO ile 0,40 gr TiO₂'nin (P25, Degussa) 10 mL saf su içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik olarak karıştırılması yoluyla hazırlanmıştır. Elde edilen ürün 80°C'de kurutularak kompozit malzeme elde edilmiştir.

WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun sentezi

1,2 gr BiVO₄ ve 0,8 gr WO₃, 40 mL saf su içerisinde karıştırılarak süspansiyon hâline getirilmiştir. pH, NaOH peletlerinden hazırlanmış 0,15 M NaOH çözeltisi kullanılarak 7'ye ayarlanmıştır. Ayrı olarak, 40 mg TiO₂ P25, 25 mL saf su içinde dağıtılmış ve sabit karıştırma altında esas süspansiyona damlatılarak eklenmiştir. Elde edilen son karışım, Teflon kaplı reaktöre alınmış, otoklav içerisinde 120°C'de 6 saat süreyle hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda elde edilen süspansiyon çökelmeye bırakılmış, birkaç kez saf su ile yıkanmış ve 80°C'de kurutularak nihai kompozit elde edilmiştir.

HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun sentezi

1,2 gr BiVO₄ ve 0,8 gr WO₃, 40 mL saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra pH, 0,15 M NaOH çözeltisi (NaOH peletlerinden hazırlanmış) damla damla eklenerek 7'ye ayarlandı. Ardından, önceden sentezlenmiş 40 mg HEMO/TiO₂ kompoziti karışıma ilave edildi ve son süspansiyon ultrasonik işlem uygulanarak homojen hale getirildi. Elde edilen karışım Teflon kaplı reaktöre aktarıldı, otoklav içerisinde 120°C'de 6 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutuldu. İşlem sonrası ürün çöktürüldü, saf su ile yıkandı ve 80°C'de kurutularak HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ dörtlü kompoziti elde edildi (Liaqat *et al.* 2024).

Karakterizasyon

Sentezlenen fotoanotların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri farklı karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Kristal fazların ve kafes yapılarının belirlenmesi için XRD kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi, parçacık boyutu dağılımı ve elementel kompozisyonun doğrulanması amacıyla SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Optik soğurma özelliklerini belirlemek ve bant aralıklarını hesaplamak için UV-Vis difüz yansıma spektroskopisi kullanılmıştır.

Bu karakterizasyon yöntemleri SEM-EDS, XRD ve UV-Vis DRS olmak üzere tüm numunelere uygulanmıştır: HEMO, HEMO/TiO₂, BiVO₄, WO₃, WO₃/BiVO₄/TiO₂ ve HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂. Ayrıca, yüzey kimyası, elementel oksidasyon durumları ve bağlanma ortamlarının daha ayrıntılı incelenmesi amacıyla XPS özellikle HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ kompozitinde gerçekleştirilmiştir.

Fotoelektrokatalitik Hidrojen Üretim Sistemi

Fotoelektrokatalitik hidrojen üretim deneyleri, iki elektrotlu bir FEK (photoelectrochemical cell) sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak üretilen WO₃/BiVO₄/TiO₂ ve HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotları ve karşı elektrot olarak platin tel, kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak 1 M KOH (pH ≈ 14) hazırlanmış ve deneyler oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) yürütülmüştür.

Işık kaynağı olarak 254 nm dalga boyuna sahip UV lamba kullanılmış ve ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabitlenmiştir. Fotoanotların aktif yüzey alanı yaklaşık 0,297 cm² olacak şekilde yalıtılmıştır. Deneyler sırasında hidrojen üretimini artırmak amacıyla sisteme 2 V dış potansiyel uygulanmıştır.

Hidrojen üretimi, ters büret yöntemi ile ölçülmüştür. Elektrolit içine ters çevrilmiş dereceli büret yerleştirilmiş, reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen gazı bületin üst kısmında

toplanmıştır. Gaz hacimleri 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda kaydedilmiş, ideal gaz denklemiyle mol cinsine çevrilmiş ve $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak ifade edilmiştir. Ayrıca Faraday bağıntısı kullanılarak hidrojen üretimine karşılık gelen fotokurent yoğunlukları (J , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) hesaplanmıştır.



BULGULAR ve TARTIŞMA

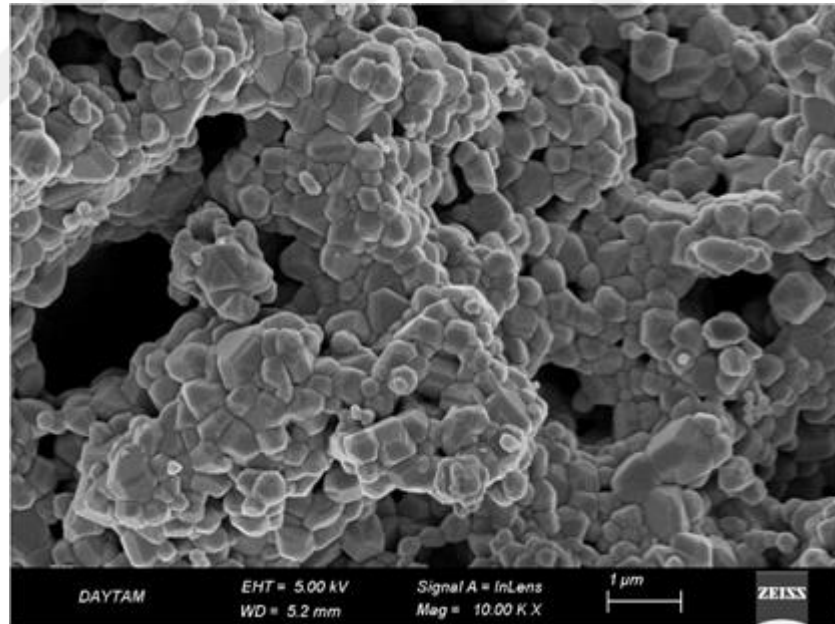
Üretilen fotoanotların morfolojik özellikleri, kristal ve kimyasal bağ yapıları, optik özellikleri SEM-EDS, XRD, XPS ve UV-Vis DRS cihazları kullanılarak karakterize edilerek detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Sentezlenen Fotoanotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

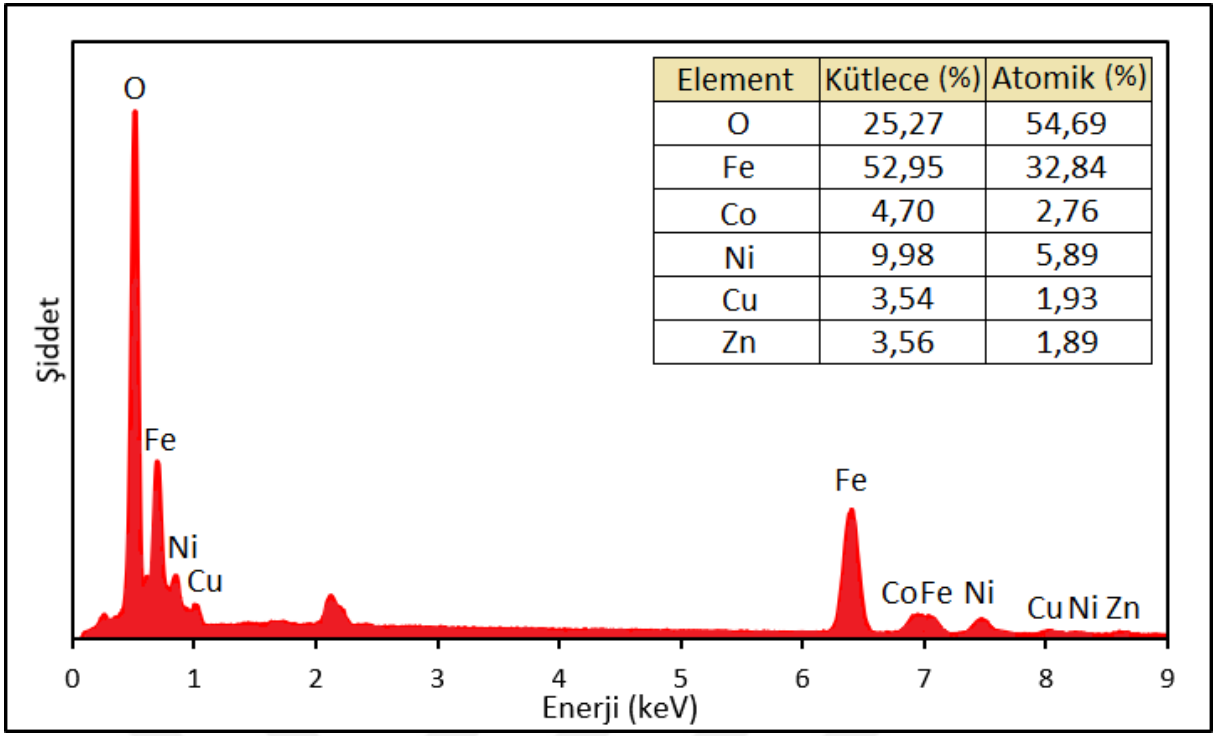
Üretilen HEMO, HEMO/TiO₂, BiVO₄, WO₃, WO₃/BiVO₄/TiO₂ ve HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotlarının morfolojik özellikleri ve elementel dağılımları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey topografilerinin belirlenmesi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile elementel bileşimlerinin doğrulanması yoluyla karakterize edilmiştir.

HEMO nanopartiküllerinin SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen HEMO nanopartiküllerinin yüzey morfolojisi Şekil 19'da sunulmuş, elementel bileşimlerinin varlığı ve dağılımı ise Şekil 20'de verilen EDS spektrumu ile doğrulanmıştır.



Şekil 19. HEMO nanopartiküllerinin SEM görüntüsü



Şekil 20. HEMO nanopartiküllerinin EDS analizi

Şekil 19’da görülen SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere, fotoanot yapısı düzensiz biçimde bir araya gelmiş nano-tanelerden oluşmakta ve bu taneler kümeleşerek gözenekli bir yapı meydana getirmektedir. Ortalama tanecik boyutunun yaklaşık 100–200 nm aralığında olduğu, bazı bölgelerde ise nano-tanelerin kümelenerek 0,5 μm ’ye kadar ulaşan agregatlar oluşturduğu gözlenmiştir. Bu gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip morfoloji, ışığın daha etkin soğurulmasına ve elektrolit ile temas yüzeyinin genişlemesine katkı sağlayarak fotoelektrokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. Benzer morfolojik özelliklerin yüksek entropili oksitlerde literatürde de rapor edildiği, bu yapıların özellikle yük taşıyıcı ayrışma verimliliğini geliştirdiği belirtilmiştir (Ozoemena and Haruna 2024; Liquan *et al.* 2025).

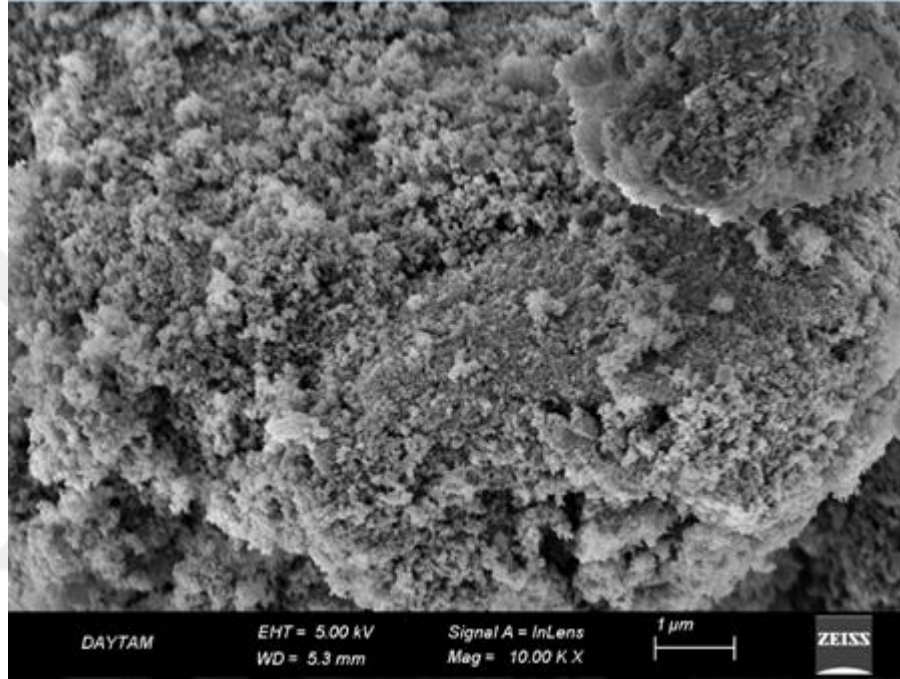
Şekil 20’de verilen EDS analizi sonuçları, yüksek entropili metal oksit (HEMO) fotoanotunda molce eşit oranlarda katkı hedeflenmesine rağmen Fe elementinin kütlece (%52,95) ve atomca (%32,84) diğer elementlere kıyasla daha baskın bulunduğunu göstermiştir. Bu durum, yüksek entropili spinel yapılarda belirli elementlerin baskın faz oluşturabileceğini ortaya koyan literatürle uyumludur. Örneğin, $(\text{FeCoNiCuMn})_3\text{O}_4$ spinel HEO sisteminde Fe-tabanlı fazların baskın şekilde oluştuğu rapor edilmiştir (Chandra Mohanty *et al.* 2024).

Ayrıca, yüksek entropili spinel oksitlerdeki çoklu metal kombinasyonlarının yarattığı karışım gerilimi, bağlanma enerjisi düzeni ve faz kararlılığı, katalitik performansın ve özellikle oksijen gelişim tepkimesi (OER) aktivitesinin iyileşmesinde kritik rol oynamaktadır (Baek *et al.* 2023). Genel olarak, yüksek entropili oksitlerde element çeşitliliği, aktif katalitik sitelerin bolluğunu ve yük taşıyıcı ayrışmasını artırarak fotokatalitik süreçlerde önemli avantajlar

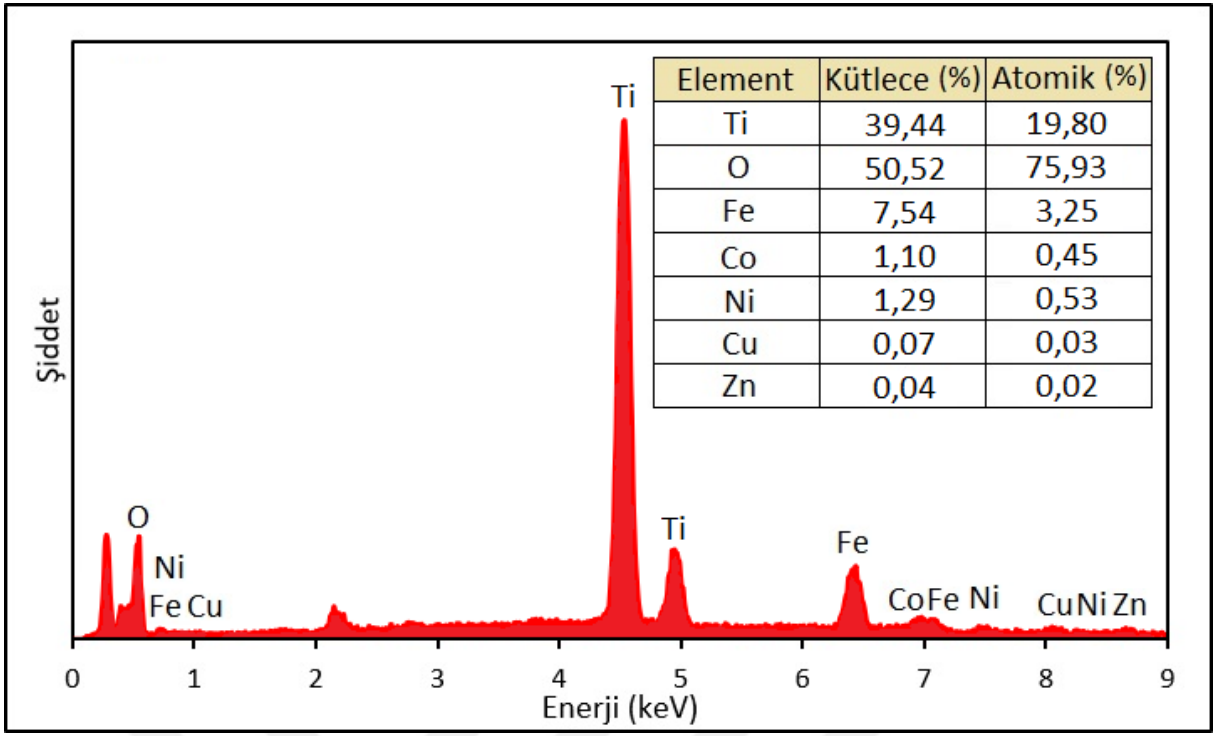
sağlamaktadır (Wang *et al.* 2022; Liquan *et al.* 2025). Bu bağlamda, EDS analizinde gözlemlenen Fe baskınlığı yalnızca deneysel bir bulgu değil, aynı zamanda HEO sistemlerinin karakteristik yapısal eğilimleri ile de uyumlu bir sonuçtur.

HEMO/TiO₂ fotoanotunun SEM-EDS analizi

Sol-jel yöntem ile sentezlenen HEMO/TiO₂ fotoanotunun yüzey morfolojisi Şekil 21’de sunulmuş, elementel bileşimlerinin varlığı ve dağılımı ise Şekil 22’de verilen EDS spektrumu ile doğrulanmıştır.



Şekil 21. HEMO/TiO₂ fotoanotunun SEM görüntüsü



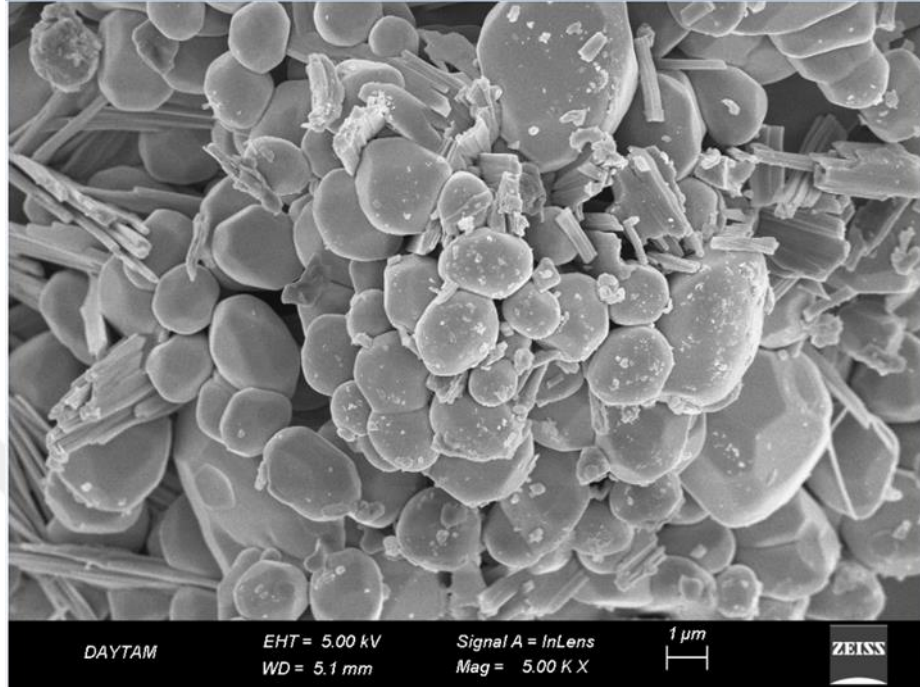
Şekil 22. HEMO/TiO₂ fotoanotunun EDS grafiği

Şekil 21’de görülen HEMO/TiO₂ fotoanotun yüzeyinin nano-boyutlu tanelerden oluştuğu görülmektedir. Görülen nanoparçacıklar HEMO’nun sahip olduğu morfoloji ile kıyaslandığında, daha yoğun şekilde aglomere olmuş ve belirgin bir gözenekli yüzey morfolojisi oluşturmuştur. Parçacıkların birbirine sıkı şekilde kümelenmiş olduğu görülmektedir (Pathan *et al.* 2024). Tanelerin ortalama boyutunun yaklaşık 100–200 nm aralığında olduğu, bazı bölgelerde ise bu nano-tanelerin kümelenerek 0,5 µm’ye kadar ulaşan agregatlar oluşturduğu belirlenmiştir. Bu tür nano-yapı, yüksek yüzey alanı sağlaması sayesinde ışık soğurulmasını artırmakta ve fotoelektrokatalitik süreçlerde elektrolit ile daha etkin etkileşim imkânı sunmaktadır. Literatürde de benzer şekilde, HEMO/TiO₂ kompozitlerinde nano boyutlu morfolojinin yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırarak fotokatalitik performansı iyileştirdiği rapor edilmiştir (Sun and Dai 2021; Huang *et al.* 2024).

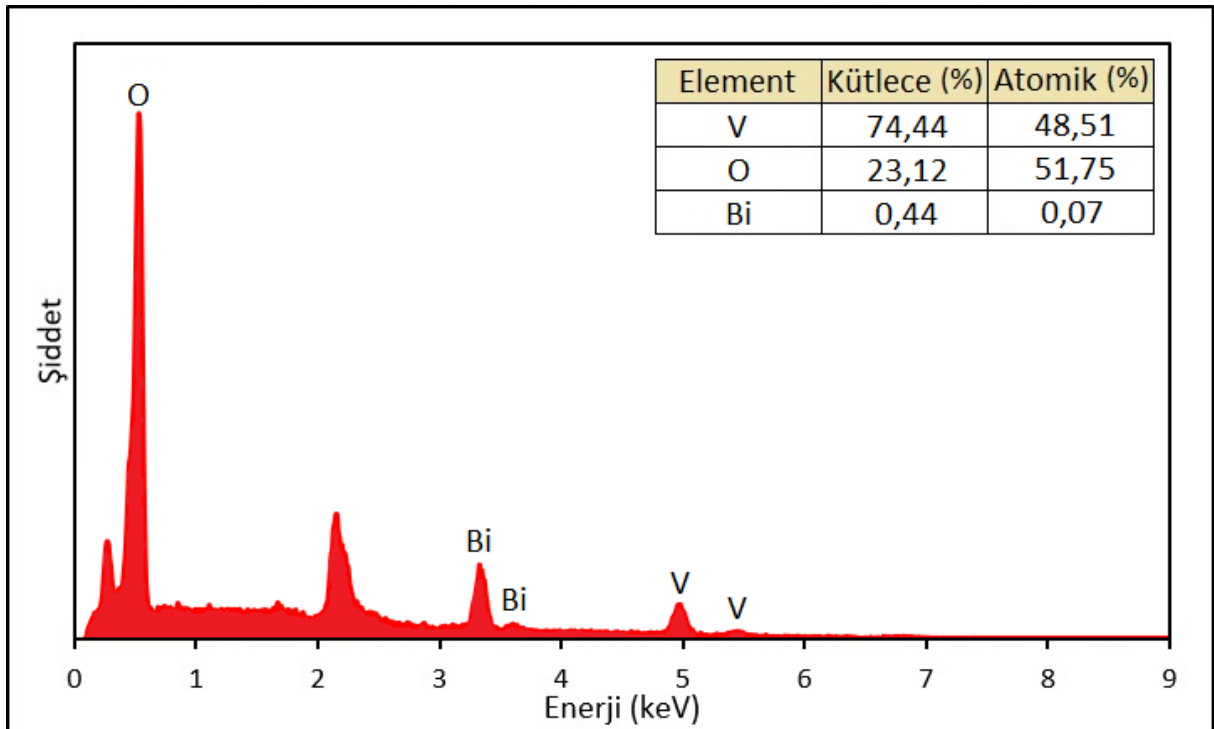
Şekil 22’de verilen EDS sonuçları, sentezlenen fotoanotta Oksijen (%50,52 kütlece, %75,93 atomca) ve Titanyum’un (%39,44 kütlece, %19,80 atomca) baskın elementler olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, sentez aşamasında kullanılan TiO₂ miktarının diğer katkı metallerine kıyasla daha fazla olmasından kaynaklanmakta olup beklenen bir sonuçtur. Ayrıca Fe (%7,54), Ni (%1,29), Co (%1,10), Cu (%0,07) ve Zn (%0,04) elementlerinin daha düşük oranlarda yapıya entegre olduğu görülmektedir. Literatürde de HEMO/TiO₂ kompozitlerinde Ti ve O elementlerinin yüksek oranda bulunmasının faz kararlılığı sağladığı ve fotokatalitik performansı desteklediği rapor edilmiştir (Pathan *et al.* 2024).

BiVO₄ partiküllerinin SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen BiVO₄ partiküllerinin yüzey morfolojisi Şekil 23’de sunulmuş, elementel bileşimlerinin varlığı ve dağılımı ise Şekil 24’de verilen EDS spektrumu ile doğrulanmıştır.



Şekil 23. BiVO₄ partiküllerinin SEM görüntüsü



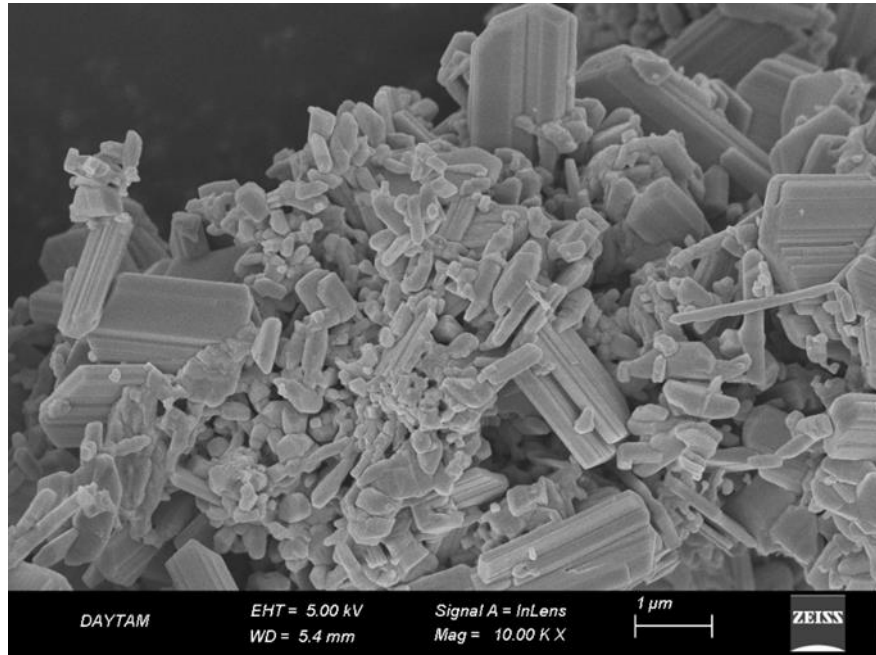
Şekil 24. BiVO₄ partiküllerinin EDS grafiği

Şekil 23’te verilen SEM görüntüsünden görüldüğü üzere, sentezlenen BiVO₄ fotoanot yüzeyi düzensiz biçimde bir araya gelmiş tabaka benzeri ve çubuk benzeri taneciklerden oluşmaktadır. Sentez sırasında K₂SO₄ ilavesi, BiVO₄ parçacıklarının santrifüjleme ile ayrılmasını kolaylaştırmıştır. Ayrıca K₂SO₄ katkısının çubuk biçimli ve nanoparçacık yapılarının oluşumuna yol açtığı anlaşılmaktadır. Hidrotermal senteze K₂SO₄ eklenmesi, parçacık morfolojisini iyileştirmiş ve daha düzenli yapıya sahip küresel ve çubuk benzeri BiVO₄ parçacıklarının elde edilmesini sağlamıştır (Zhou *et al.* 2010). Görülen bu heterojen morfoloji, yuvarlak nanoparçacıklarla birlikte çubuk biçimli kristallerin varlığına işaret etmektedir. Parçacıkların sıkı şekilde kümelenerek yoğun agregalar oluşturduğu ve aynı zamanda belirgin gözenekli bölgeler meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Ortalama tanecik boyutunun yaklaşık 200–500 nm aralığında olduğu, bazı bölgelerde ise bu parçacıkların kümelenerek 1 µm’ye kadar büyüyen yapılar oluşturduğu belirlenmiştir. Bu tür gözenekli ve heterojen yapı, yüksek yüzey alanı sayesinde ışık absorpsiyonunu artırmakta ve fotoelektrokatalitik süreçlerde elektrolit ile daha etkin etkileşim sağlamaktadır. Literatürde de benzer şekilde hidrotermal yöntemle üretilen BiVO₄ fotoanotlarda düzensiz morfolojinin yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırarak fotokatalitik performansı iyileştirdiği rapor edilmiştir (Park *et al.*, 2013; Abdi *et al.*, 2013).

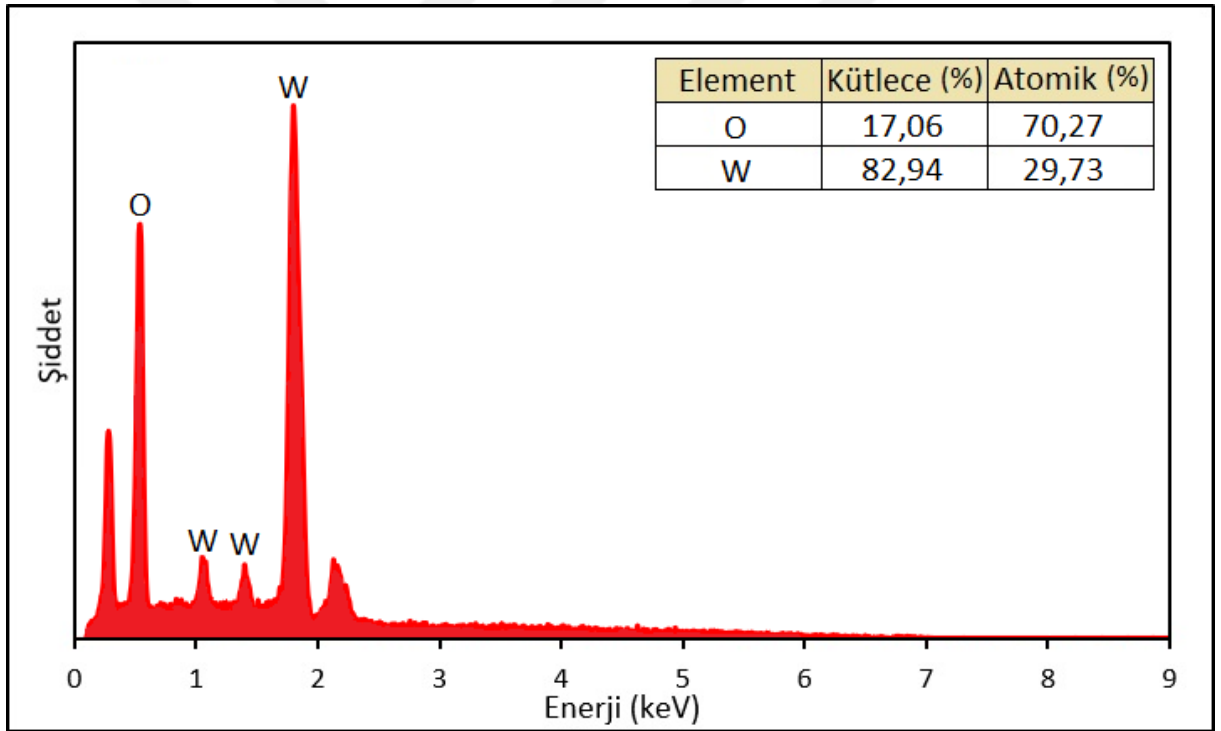
Şekil 24’de verilen EDS sonuçları, sentezlenen BiVO₄ fotoanotun elementel bileşimini doğrulamaktadır. Sonuçlara göre yapıda vanadyum (%74,44 kütlece, %48,51 atomca) ve oksijen (%23,12 kütlece, %51,75 atomca) baskın elementlerdir. Bizmut (%0,44 kütlece, %0,07 atomca) ise oldukça düşük oranda tespit edilmiştir. Bu bulgu, sentez aşamasında kullanılan Bi miktarının nispeten düşük olmasından veya yüzeyde homojen dağılmamasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte, genel olarak elde edilen sonuçlar BiVO₄’ün karakteristik yapısını doğrulamaktadır. Literatürde de hidrotermal yöntemle sentezlenen BiVO₄ yapılarında V ve O elementlerinin baskın olduğu, Bi oranının ise düşük seviyelerde rapor edilebildiği belirtilmiştir (Kim & Choi, 2014; Seabold & Choi, 2012).

WO₃ partiküllerinin SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen WO₃ partiküllerinin yüzey morfolojisi Şekil 25’de sunulmuş, elementel bileşimlerinin varlığı ve dağılımı ise Şekil 26’da verilen EDS spektrumu ile doğrulanmıştır.



Şekil 25. WO₃ partiküllerinin SEM görüntüsü



Şekil 26. WO₃ partiküllerinin EDS grafiği

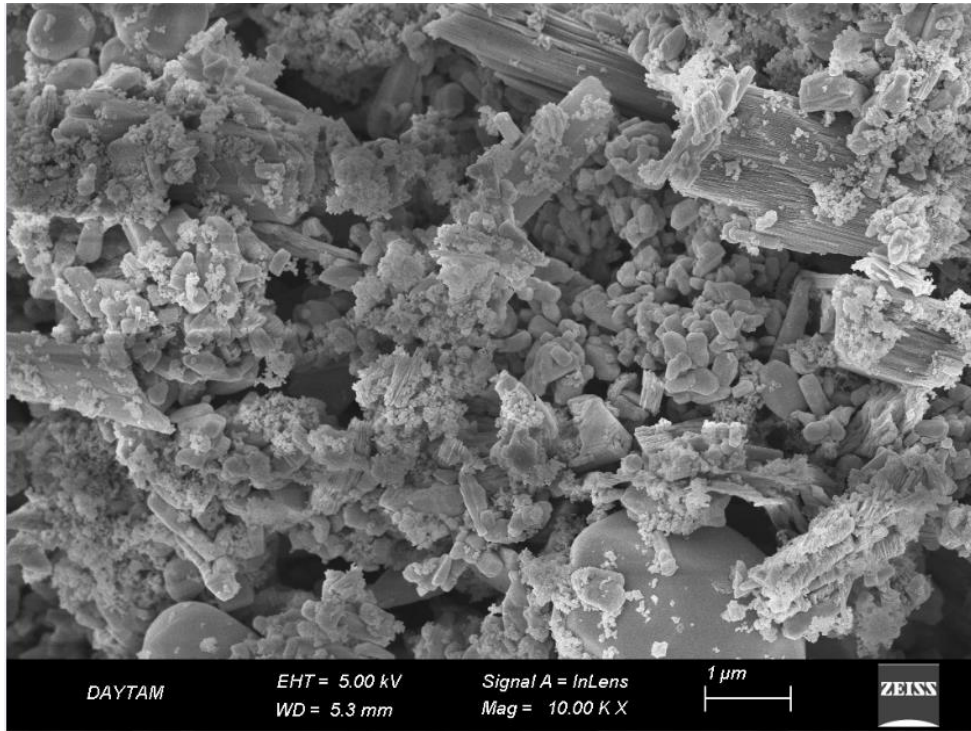
Şekil 25’de verilen SEM görüntüsünden görüldüğü üzere, hidrotermal yöntemle sentezlenen WO₃ fotoanot yapısı çubuk benzeri ve prizmatik kristallerden oluşmaktadır. Kristallerin yoğun şekilde kümелendiği ve birbirine entegre olarak agregalar oluşturduğu gözlenmektedir. Tanelerin ortalama boyutunun yaklaşık 100–300 nm çapında, uzunluklarının ise 0,5–1 µm aralığında değiştiği anlaşılmaktadır. Bu morfolojik özellik, WO₃’ün karakteristik kristal büyüme davranışını yansıtmakta olup, çubuk benzeri yapılar yüksek yüzey alanı ve daha etkin ışık absorpsiyonu sağlayarak fotoelektrokatalitik performansa katkıda bulunmaktadır.

Ayrıca, 12 saatlik reaksiyon süresine sahip numunelerde parçacıkların oldukça sıkı istiflendiği ve bazı bölgelerde küçüldüğü gözlenmiştir. Bu durumun aşırı reaksiyon süresinden kaynaklandığı ve kristalleşmenin azalmasına yol açtığı düşünülmektedir (Anupama *et al.* 2021). Literatürde de benzer şekilde, uzun reaksiyon sürelerinin WO₃'ün kristal yapısında bozulmaya ve parçacık boyutunda küçülmeye sebep olabildiği rapor edilmiştir (Tehrani *et al.* 2020).

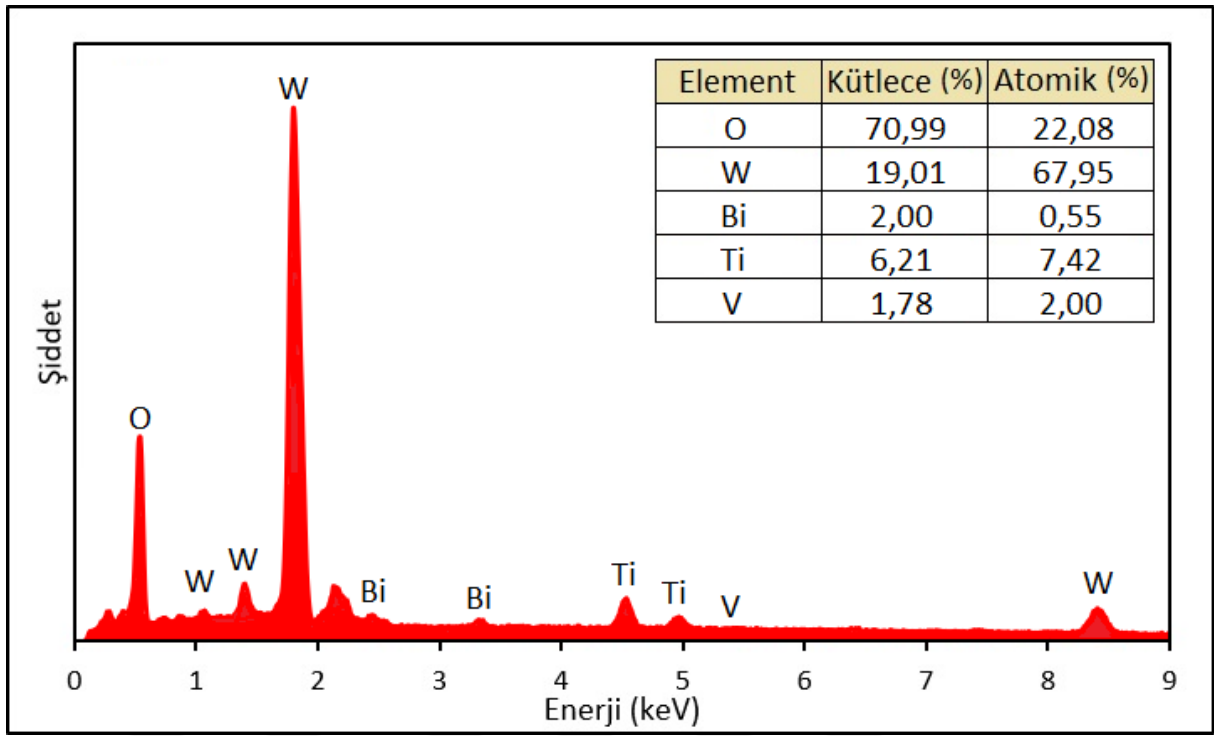
Şekil 26'da verilen EDS sonuçları, sentezlenen WO₃ fotoanotun elementel bileşimini doğrulamaktadır. Analiz sonuçlarına göre yapıda tungsten (%82,94 kütlece, %29,73 atomca) ve oksijen (%17,06 kütlece, %70,27 atomca) elementleri baskın olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, WO₃'ün karakteristik bileşimi ile uyumludur ve sentez sürecinde saflığın korunduğunu göstermektedir. Ayrıca, herhangi bir yabancı elementin gözlenmemesi, hidrotermal yöntemin saf WO₃ fazı elde etmede başarılı olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde literatürde de hidrotermal sentezle elde edilen WO₃ yapılarında W ve O elementlerinin baskın olduğu ve EDS analizlerinin bu bileşimi doğruladığı bildirilmiştir (Huirache-Acuña *et al.* 2009; Sarma and Kakati 2024).

WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun yüzey morfolojisi Şekil 27'de sunulmuş, elementel bileşimlerinin varlığı ve dağılımı ise Şekil 28'de verilen EDS spektrumu ile doğrulanmıştır.



Şekil 27. WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun SEM görüntüsü



Şekil 28. WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun EDS grafiği

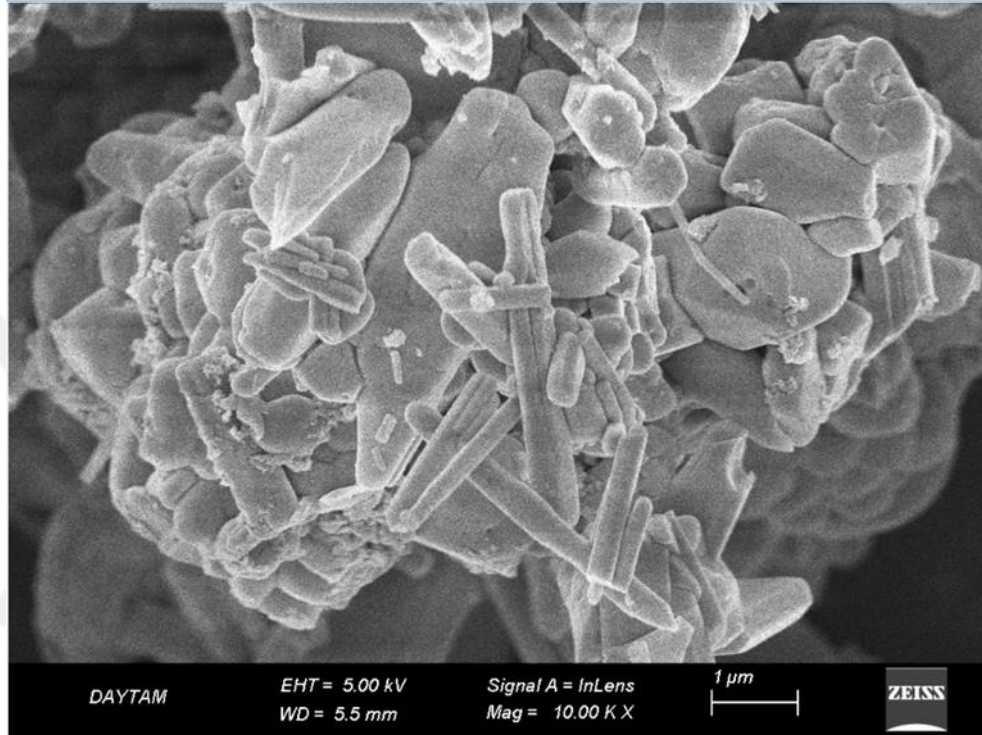
Şekil 27’de verilen SEM görüntüsünden görüldüğü üzere, sentezlenen WO₃/BiVO₄/TiO₂ kompozit fotoanot yüzeyi düzensiz şekilde bir araya gelmiş nano-tanelerden ve çubuk benzeri kristallerden oluşmaktadır. Yüzeyde parçacıkların yoğun kümelenme eğilimi gösterdiği, özellikle WO₃ kaynaklı çubuk yapılar ile TiO₂ ve BiVO₄’ten gelen granüler nanoparçacıkların bir arada bulunduğu görülmektedir. Ortalama tanecik boyutlarının 100–300 nm aralığında olduğu, bazı bölgelerde ise çubuk benzeri yapılarla birlikte 1 µm’ye yaklaşan agregalar oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bu heterojen morfoloji, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısı sayesinde ışık absorpsiyonunu artırmakta, elektrolit ile temas yüzeyini genişletmekte ve yük taşıyıcı ayrışma verimliliğine katkıda bulunmaktadır. Literatürde de çok bileşenli kompozit fotoanotlarda morfolojinin çeşitlenmesinin fotokatalitik aktiviteyi artırdığı rapor edilmiştir (Huirache-Acuña *et al.* 2009; Kim and Choi 2014).

Şekil 28’de verilen EDS sonuçları, sentezlenen kompozit fotoanotun çok bileşenli yapısını doğrulamaktadır. Analizlere göre yapıda kksijen (%70,99 kütlece, %22,08 atomca) ve tungsten (%19,01 kütlece, %67,95 atomca) baskın elementler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca titanyum (%6,21 kütlece, %7,42 atomca) ve daha düşük oranlarda bizmut (%2,00 kütlece, %0,55 atomca) ile vanadyum (%1,78 kütlece, %2,00 atomca) elementleri de yapıya entegre olmuştur. Bu sonuçlar, WO₃/BiVO₄/TiO₂ kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Özellikle Ti ve Bi elementlerinin düşük oranlarda bulunması, WO₃’ün kompozit içerisindeki baskın fazı oluşturduğunu düşündürmektedir. Literatürde de çok bileşenli

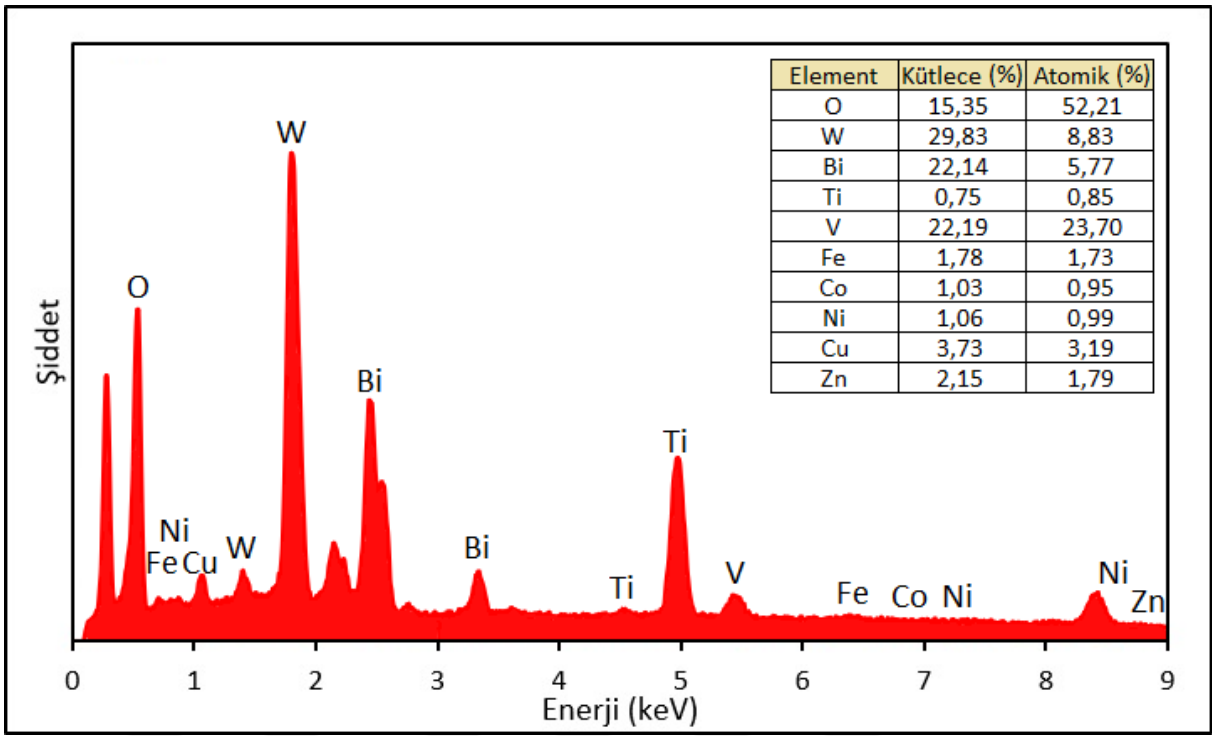
fotoanotlarda baskın fazın elementel dağılımıda öne çıktığı, bunun da faz kararlılığını artırarak fotoelektrokatalitik performansa katkı sağladığı belirtilmektedir (Kim and Choi 2014).

HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun yüzey morfolojisi Şekil 29’da sunulmuş, elementel bileşimlerinin varlığı ve dağılımı ise Şekil 30’da verilen EDS spektrumu ile doğrulanmıştır.



Şekil 29. HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun SEM görüntüsü



Şekil 30. HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun EDS grafiği

Şekil 29’da verilen SEM görüntüsünden görüldüğü üzere, HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ kompozit fotoanot yüzeyi heterojen yapıli tanelerden oluşmaktadır. Yapıda hem çubuk benzeri kristaller hem de granüler nano-taneler dikkat çekmektedir. Bu parçacıkların sıkı bir şekilde kümelenerek yoğun agregalar oluşturduğu ve aynı zamanda gözenekli bölgeler barındırdığı gözlenmektedir. Ortalama parçacık boyutlarının 100–300 nm aralığında olduğu, bazı çubuk benzeri yapıların ise 1 µm’ye kadar uzadığı belirlenmiştir. Bu tür heterojen ve çok bileşenli morfoloji, yüksek yüzey alanı sağlaması ve ışık soğurulmasını artırması sayesinde fotoelektrokatalitik süreçlerde elektrolit ile daha etkin etkileşim imkânı sunmaktadır. Literatürde de çok bileşenli kompozit fotoanotların, farklı morfolojilerin sinerjisi sayesinde yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırdığı ve fotokatalitik performansı iyileştirdiği rapor edilmiştir (Kalanur *et al.* 2017; Fan *et al.* 2024).

Şekil 30’da verilen EDS sonuçları, HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ kompozit fotoanotun çok bileşenli yapısını doğrulamaktadır. Analiz sonuçlarına göre yapıda oksijen (%15,35 kütlece, %52,21 atomca), tungsten (%29,83 kütlece, %8,83 atomca) ve vanadyum (%22,19 kütlece, %23,70 atomca) baskın elementler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bizmut (%22,14 kütlece, %5,77 atomca) ile birlikte düşük oranlarda titanyum (%0,75 kütlece, %0,85 atomca) ve HEMO bileşenlerinden gelen Fe, Co, Ni, Cu ve Zn elementleri de yapıya entegre olmuştur.

Her ne kadar sentez aşamasında TiO₂, BiVO₄ ve WO₃ yüksek miktarlarda kullanılmış olsa da EDS sonuçlarında Ti oranının görece düşük çıkması yüzeydeki elementel dağılımdan kaynaklanmaktadır. Literatürde de çok bileşenli kompozitlerde benzer durumlar rapor

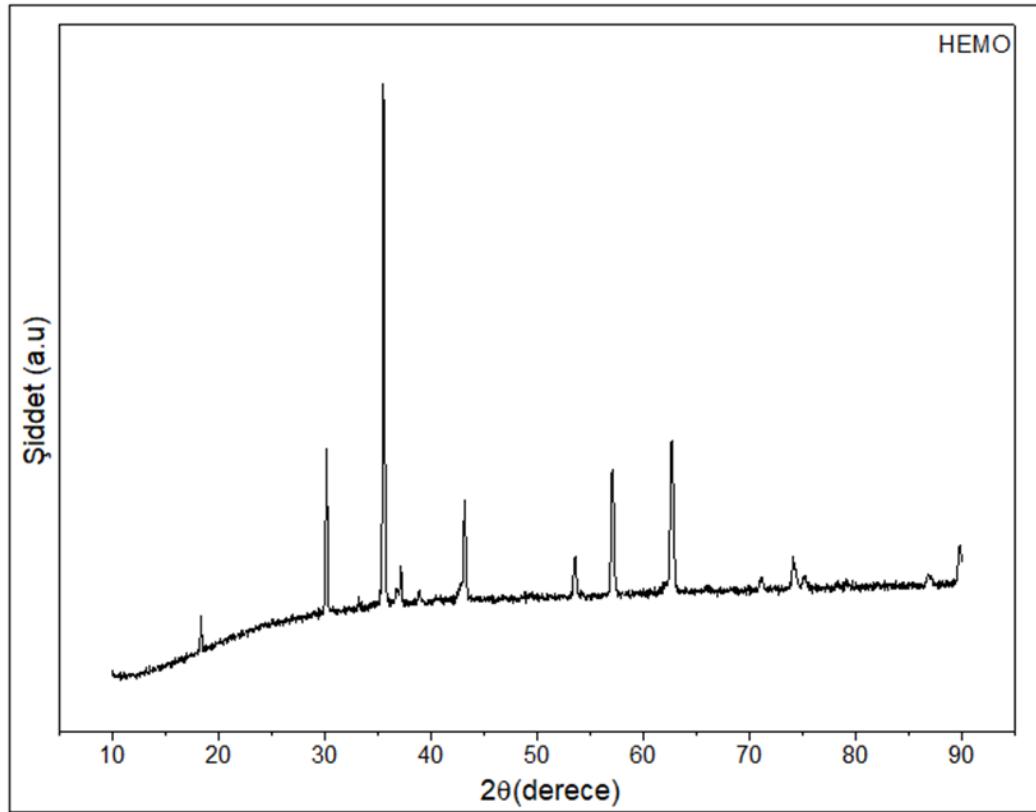
edilmekte, özellikle yüzey analizlerinde bazı elementlerin daha baskın faz oluştururken diğerlerinin düşük seviyelerde tespit edilebildiği bildirilmektedir (Fan *et al.* 2024). Bu sonuç, sentezlenen yapının çok fazlı karakterini doğrulamakta ve farklı oksit fazlarının sinerjik etkiyle fotoelektrokatalitik performansa katkı sağlayacağını göstermektedir.

Sentezlenen Fotoanotların X-ışınımı kırınım (XRD) Analizleri

Üretilen HEMO, HEMO/TiO₂, BiVO₄, WO₃, WO₃/BiVO₄/TiO₂ ve HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotların kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile incelenmiştir. XRD ölçümleri, Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak 10°–90° aralığında tarama yapılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen desenler numunelerin kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

HEMO nanopartiküllerinin XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO nanopartiküllerinin kristal yapısının belirlenmesine yönelik XRD deseni Şekil 31’de sunulmuştur.



Şekil 31. HEMO nanopartiküllerinin XRD grafiği

Şekil 31’de HEMO nanopartiküllerinden elde edilen XRD deseninde, $2\theta = 37,177^\circ$; $43,191^\circ$; $62,702^\circ$; $75,150^\circ$ konumlarında belirgin yansımalar gözlenmiştir. Bragg bağıntısına göre bu tepeler (111), (200), (220), (311) düzlemlerine indekslenmiş ve karşılık gelen d-aralıkları sırasıyla 2,4184; 2,0946; 1,4817; 1,2642 Å olarak hesaplanmıştır. Bu d-değerlerinden

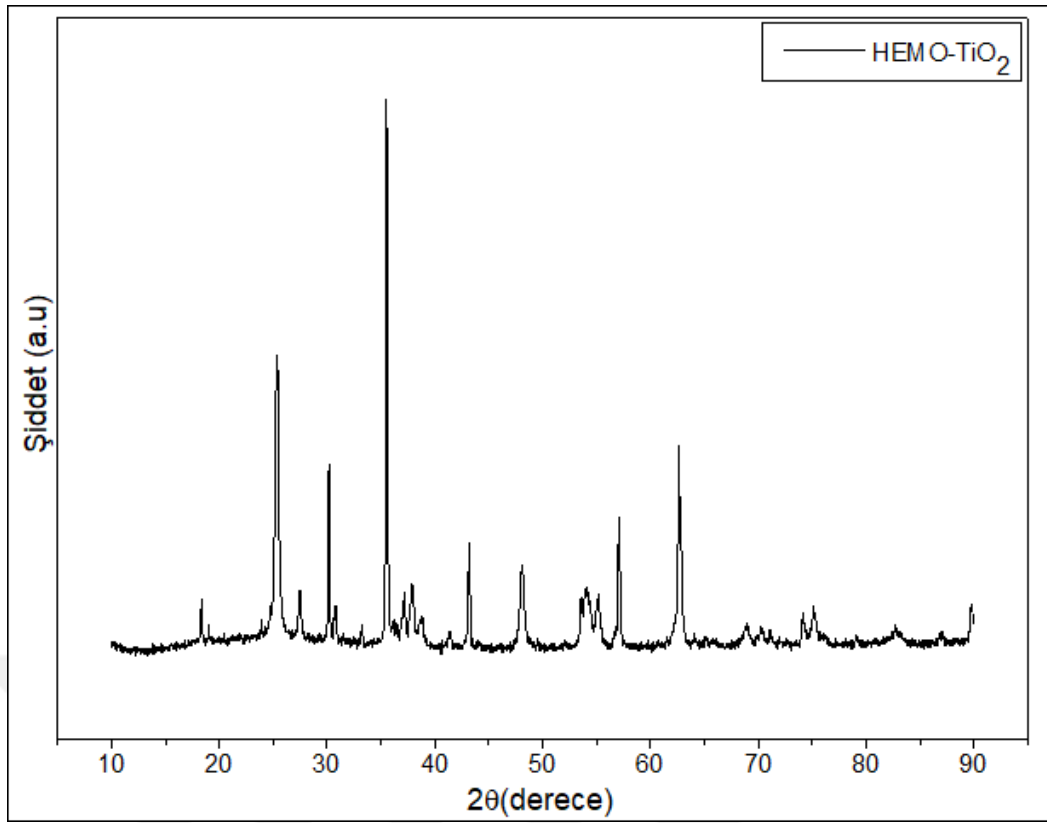
kübik yapı için örgü parametresi $a \approx 4,190 \pm 0,002 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu tepe dizilimi ve örgü parametresi, rocksalt (Fm-3m) tipinde tek baskın bir fazı işaret etmektedir (Zheng *et al.* 2019).

Numunede yer alan her katyonun oksidiyle karşılaştırıldığında: NiO (rocksalt, Fm-3m; JCPDS No: 47-1049) için karakteristik tepe dizisi (111), (200), (220), (311) olup yaklaşık $37,2^\circ$, $43,3^\circ$, $62,9^\circ$, $75,4^\circ$ konumlarında raporlanır; bu konumlar numunenizdeki $37,177^\circ$, $43,191^\circ$, $62,702^\circ$, $75,150^\circ$ değerleriyle çok iyi örtüşmektedir (Maniammal *et al.* 2017). CoO (rocksalt; JCPDS No: 48-1719) ve FeO (wüstit) (rocksalt; JCPDS No: 06-0615) için de aynı hkl sıralaması beklenir ve 2 θ konumları NiO'ya çok yakındır; dolayısıyla Co ve Fe katyonlarının da rocksalt katı çözelti içinde yer aldığı anlaşılmaktadır (Budiyanto *et al.* 2021; Rybka *et al.* 2021). Buna karşılık CuO (tenorit, monoklinik; JCPDS No: 48-1548) için tipik güçlü çizgiler $\sim 35,5\text{--}35,8^\circ$ ve $\sim 38,6\text{--}38,8^\circ$ civarındadır; desende bu monoklinik-özü çiftin belirgin bir bileşen olarak izlenmemesi, Cu'nun ayrı bir tenorit fazı oluşturmaksızın rocksalt katı çözeltiye dâhil olduğunu düşündürmektedir (Figueiredo *et al.* 2009). Benzer şekilde ZnO (wurtzit, P6₃ mc; JCPDS No: 36-1451) için beklenen ilk üçlü $\sim 31,7^\circ$ (100), $34,4^\circ$ (002), $36,2^\circ$ (101) olup; bu üçlünün desende baskın biçimde yer almaması, Zn'nin de rocksalt katı çözeltiye girdiğini gösterir (Etape *et al.* 2018). Bu bütüncül tablo, çok-katyonlu yüksek entropili oksitlerde (HEMO) kararlı tek-faz rocksalt katı çözelti oluşumu literatürüyle uyumludur (Rost *et al.* 2015).

Ayrıca, HEMO numunesine ait veriler kullanılarak kristalit boyutları hesaplanmıştır. Sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) tepeleri için FWHM $\approx 0,3850^\circ$, $0,3405^\circ$, $0,3808^\circ$ ve $0,4082^\circ$ olup karşılık gelen Scherrer kristalit boyutları yaklaşık 21,8 nm, 25,1 nm, 24,5 nm ve 24,6 nm olarak bulunmuştur ve ortalama çap yaklaşık $24 \pm 2 \text{ nm}$ 'dir. Bu nano-kristalin boyutlar, SEM'de görülen daha iri aglomeraların $\sim 20\text{--}30 \text{ nm}$ mertebesinde birincil kristalitlerden oluştuğu yorumunu desteklemektedir. Sonuç olarak, XRD verisi ve JCPDS karşılaştırmaları Fe-Co-Ni-Cu-Zn katyonlarının tek bir rocksalt (Fm-3m) katı çözeltide yer aldığını, belirgin CuO/ZnO ayrık fazlarının bulunmadığını ve yapının nanokristalin karakter taşıdığını ortaya koymaktadır (Jeffery 1957).

HEMO/TiO₂ fotoanotunun XRD analizi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen HEMO/TiO₂ fotoanotunun XRD diyagramı Şekil 32'de gösterilmiştir.



Şekil 32. HEMO/TiO₂ fotoanotunun XRD diyagramı

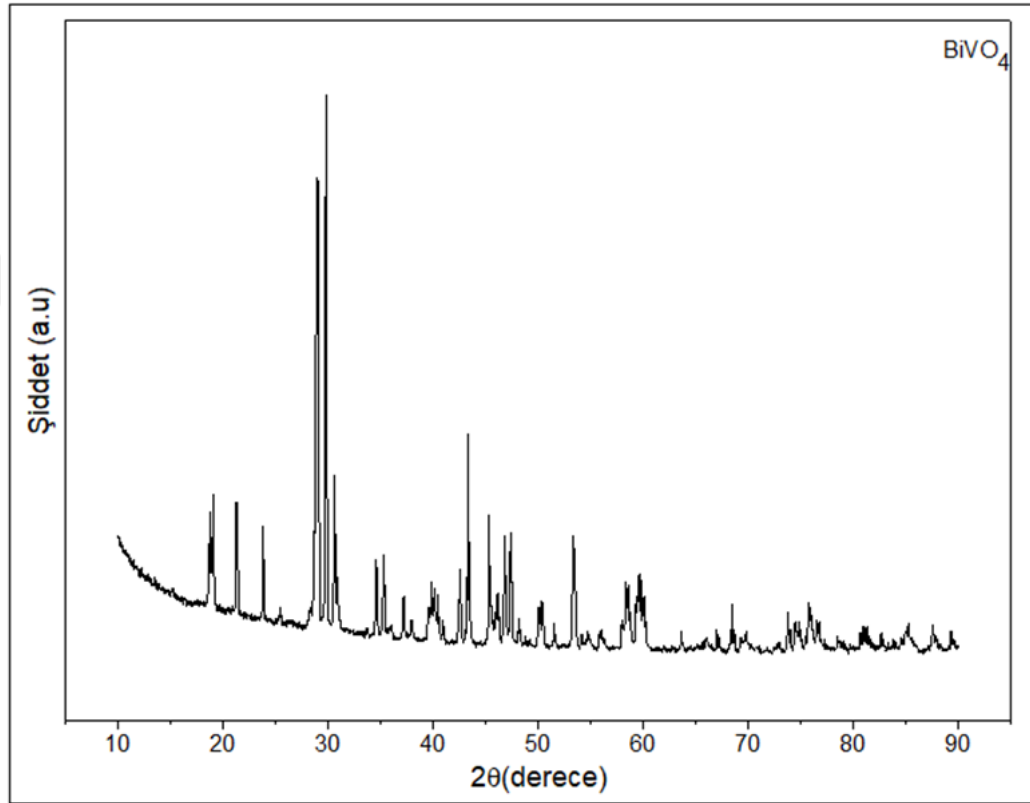
Şekil 32’de HEMO/TiO₂ fotoanotundan elde edilen XRD deseninde, 25,333° ($d = 3,5129 \text{ Å}$), 37,886° ($d = 2,3729 \text{ Å}$), 48,101° ($d = 1,8901 \text{ Å}$) ve 62,676° ($d = 1,4811 \text{ Å}$) konumlarındaki başlıca çizgiler TiO₂ anataz fazının (sırasıyla (101), (004), (200) ve (204)) karakteristiği ile uyumludur (JCPDS No: 21-1272) (Thakur *et al.* 2012). Ayrıca 27,487°’deki ($d = 3,2424 \text{ Å}$) zayıf/orta şiddetteki çizgi rutil (110) katkısına işaret etmektedir (JCPDS No: 21-1276) (Heredia *et al.* 2010). Kompozitteki HEMO bileşeni için rocksalt (Fm-3m) tipinde beklenen yansımalar ~37,12° (111; $d = 2,4198 \text{ Å}$), 43,19° (200; $d = 2,0929 \text{ Å}$) ve 62,68° (220; $d = 1,4811 \text{ Å}$) civarında seçilmiş olup, bu çizgiler NiO-tipi kaya tuzu referanslarıyla karşılaştırılarak HEMO’nun rocksalt katı çözelti olarak varlığını desteklemektedir. 62,7° bölgesindeki pik, anataz-(204) ile rocksalt-(220)’nin örtüşen katkısı niteliğindedir. Rocksalt katkısının örgü parametresi, (111), (200) ve (220) çizgilerinden bağıntısıyla $a \approx 4,19 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır.

Kristalit boyutu analizi Scherrer yaklaşımı ile yapılmış, elde edilen değerlerin alt sınır niteliği taşıdığı belirtilmiştir (Cullity & Stock, 2001). Buna göre anataz-(101), 25,333° için $D \approx 10,8 \text{ nm}$; rocksalt-(200), 43,19° için $D \approx 3,6 \text{ nm}$; 62,676°’deki örtüşen çizgi için $D \approx 7,4 \text{ nm}$ bulunmuştur. Çok fazlı yapı ve pik örtüşmeleri özellikle HEMO’ya ait çizgilerde β' ’yı büyütüp Scherrer boyutunu olduğundan küçük gösterdiğinden, bu değerler HEMO için gerçek boyutun altında kalır. Nitekim HEMO’nun tek faz numunesinde (rocksalt Fm-3m) (111), (200), (220) ve (311) çizgilerinden hesaplanan ortalama kristalit çapının $\sim 24 \pm 2 \text{ nm}$ olduğu gösterilmiştir;

bu bilgi ile birlikte kompozitteki HEMO'nun gerçek kristalit boyutlarının yaklaşık 10–25 nm bandında olduğu değerlendirilmiştir. Sonuçlar, çok katyonlu yüksek entropili oksitlerde entropiyle kararlı tek faz rocksalt katı çözelti oluşumu literatürüyle tutarlıdır (Rost *et al.* 2015).

BiVO₄ partiküllerinin XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen BiVO₄ partiküllerinin kristal yapısının belirlenmesine yönelik XRD deseni Şekil 33'de sunulmuştur.



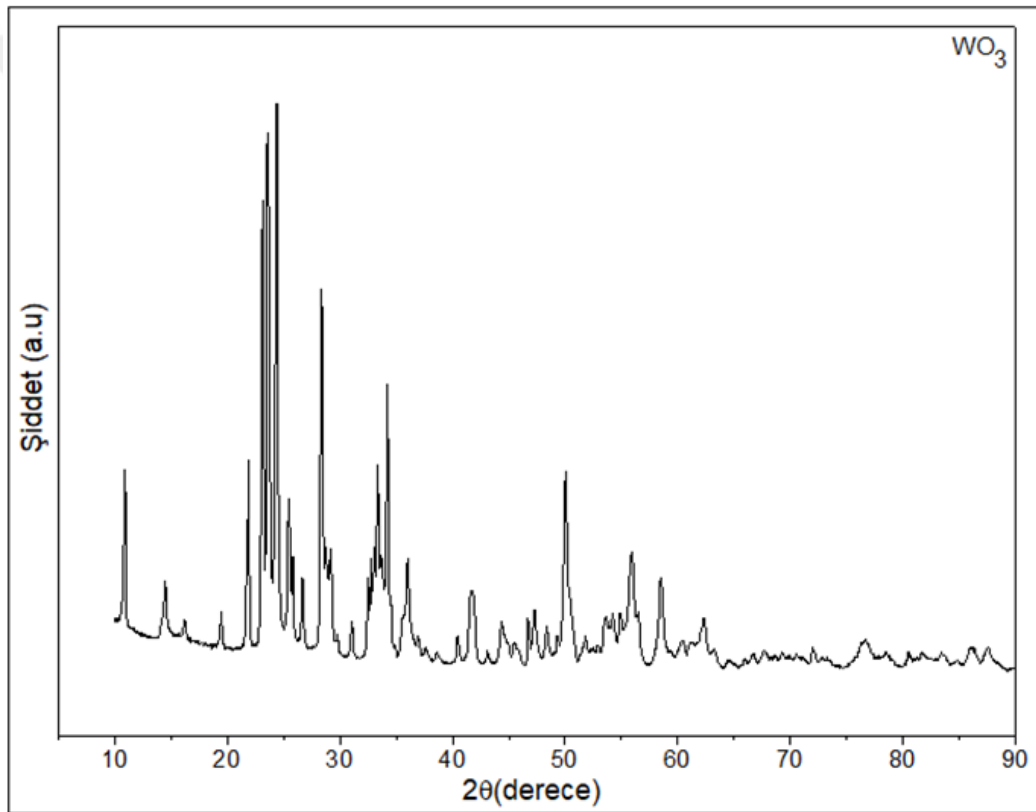
Şekil 33. BiVO₄ partiküllerinin XRD grafiği

Şekil 33'de BiVO₄ partiküllerinden elde edilen XRD deseni, karakteristik tepe konumları ve tepe bölünmeleri itibarıyla monoklinik scheelite (clinobisvanite, C2/c) fazıyla uyumludur (Prasad 2020). Desende $2\theta \approx 29,01^\circ$ ($d = 3,075 \text{ \AA}$), $30,66^\circ$ ($d = 2,913 \text{ \AA}$), $35,34^\circ$ ($d = 2,538 \text{ \AA}$), $42,59^\circ$ ($d = 2,121 \text{ \AA}$), $46,87^\circ$ ($d = 1,937 \text{ \AA}$), $47,44^\circ$ ($d = 1,915 \text{ \AA}$) ve $53,41^\circ$ ($d = 1,714 \text{ \AA}$) civarında belirgin yansımalar seçilmiştir. Bu çizgiler sırasıyla literatürde monoklinik BiVO₄ için raporlanan (121) $\sim 28,9^\circ$, (040) $\sim 30,5^\circ$, (200) $\sim 35,2^\circ$, (211) $\sim 42,4^\circ$, (240) $\sim 46,7^\circ$, (042) $\sim 47,4^\circ$ ve (321) $\sim 53,3^\circ$ yansımalarıyla çakışmakta; ayrıca $\sim 35^\circ$ ve $\sim 46\text{--}47^\circ$ civarındaki pik bölünmeleri monoklinik fazın ayırt edici özelliğini teyit etmektedir (Zhang *et al.* 2006). Desende Bi₂O₃ veya V₂O₅ gibi belirgin yabancı fazlara ait güçlü çizgiler gözlenmemiş, faz ataması JCPDS No:00-014-0688 kartıyla tutarlı bulunmuştur (Meng *et al.* 2021). Düşük açılarda ($\sim 19,1^\circ$) gözlenen zayıf ve geniş özellik ise arka plan ve/veya mikrogerinim etkileri nedeniyle boyut analizine dâhil edilmemiştir.

Kristalit boyutu değerlendirmesi Scherrer yaklaşımı ile yapılmış, elde edilen değerlerin alt sınır niteliği tařıdığđ belirtilmiştir (Cullity & Stock, 2001). Buna göre 29,01°, 46,87°, 47,44° ve 53,41° tepe genişliklerinden sırasıyla $\approx 22,6$ nm, $\approx 22,6$ nm, $\approx 20,9$ nm ve $\approx 19,9$ nm değerleri elde edilmiş; böylece BiVO₄ için yaklaşık ortalama kristalit boyutu 21 $\pm$ 2 nm olarak bulunmuştur. Alet genişlemesi çıkarılmadığından bu büyüklüklerin alt sınır niteliği tařıdığđ not edilmelidir; yine de sonuçlar, SEM’de gözlenen daha iri agregaların ~ 20 –30 nm ölçeğinde birincil nanokristalitlerden oluştuğu yorumuyla uyumludur (Meng *et al.* 2021).

WO₃ partiküllerinin XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen WO₃ partiküllerinin kristal yapısının belirlenmesine yönelik XRD deseni şekil 34’de sunulmuştur.



şekil 34. WO₃ partiküllerinin XRD diyagramđ

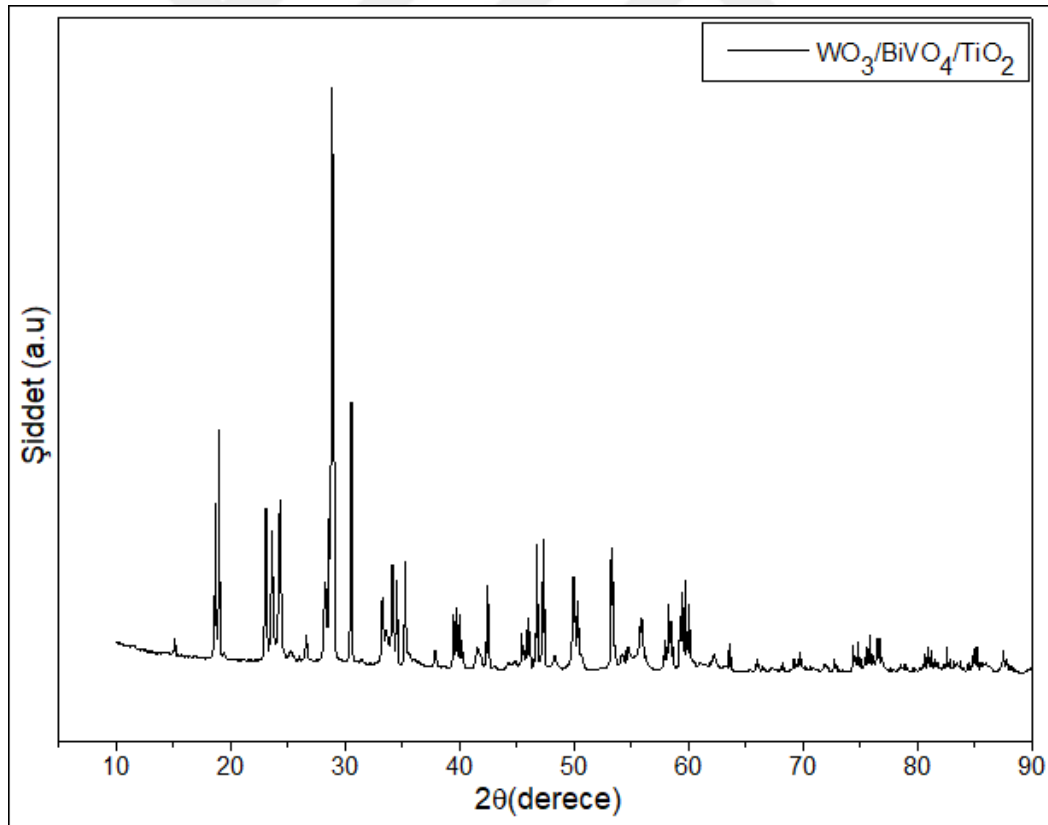
şekil 34’de WO₃ partiküllerinden elde edilen XRD deseni, oda sıcaklığında kararlı monoklinik γ -WO₃ fazđ ile uyumludur. Desende $2\theta \approx 23,15^\circ$ – $23,65^\circ$ – $24,39^\circ$ civarındaki karakteristik l tepe (genellikle (002), (020) ve (200) evresi), ayrıca 28,41°, 34,24° ve 50,07° konumlarındaki yansımalar, JCPDS No:43-1035 standart kartındaki çizgilerle örtüşmektedir (Garcia *et al.* 2015). Bu kart, γ -WO₃ için kafes parametrelerini monoklinik, uzay grubu P2_{1/n} (No. 14); a = 7,297 Å, b = 7,539 Å, c = 7,688 Å, β = 90,91° olarak verir.

Desende WO_2 , $W_{18}O_{49}$ gibi alt-stokiyometrik tungsten oksitlerine ait belirgin ek çizgiler görülmediğinden, numunenin baskın fazı γ - WO_3 olarak değerlendirilmektedir; literatürde monoklinik WO_3 'ün bu $23\text{--}24^\circ$ bölgesi üçlü imza piki faz tayini için ayırt edici kabul edilir. Piklerin keskin ve dar yapısı, numunenin iyi kristallenmiş olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar, sentezlenen numunenin monoklinik WO_3 fazında oluştuğunu doğrulamakta ve yapının yüksek kristal saflığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu özellik, WO_3 'ün görünür ışık altında fotokatalitik uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabileceğini desteklemektedir.

Ayrıca, seçilen (örtüşmesi düşük) çizgilerden Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristalit boyutları $\sim 22 \pm 2$ nm mertebesinde. Bu nanokristalin ölçek, SEM'de gözlenen daha iri agregaların birincil kristalitlerden oluştuğu yorumunu destekler.

$WO_3/BiVO_4/TiO_2$ fotoanotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen $WO_3/BiVO_4/TiO_2$ fotoanotunun kristal yapısının belirlenmesine yönelik XRD deseni Şekil 35'de sunulmuştur.



Şekil 35. $WO_3/BiVO_4/TiO_2$ fotoanotunun XRD diyagramı

Şekil 35'de $WO_3/BiVO_4/TiO_2$ fotoanotundan elde edilen XRD deseni, WO_3 (monoklinik, γ - WO_3) için tipik üçlü bant $2\theta \approx 23,09^\circ$ ($d = 3,8487 \text{ \AA}$), $23,62^\circ$ ($3,7643 \text{ \AA}$) ve $24,30^\circ$ ($3,6600 \text{ \AA}$) civarında belirgindir; bu bölge JCPDS No: 43-1035 kartında raporlanan

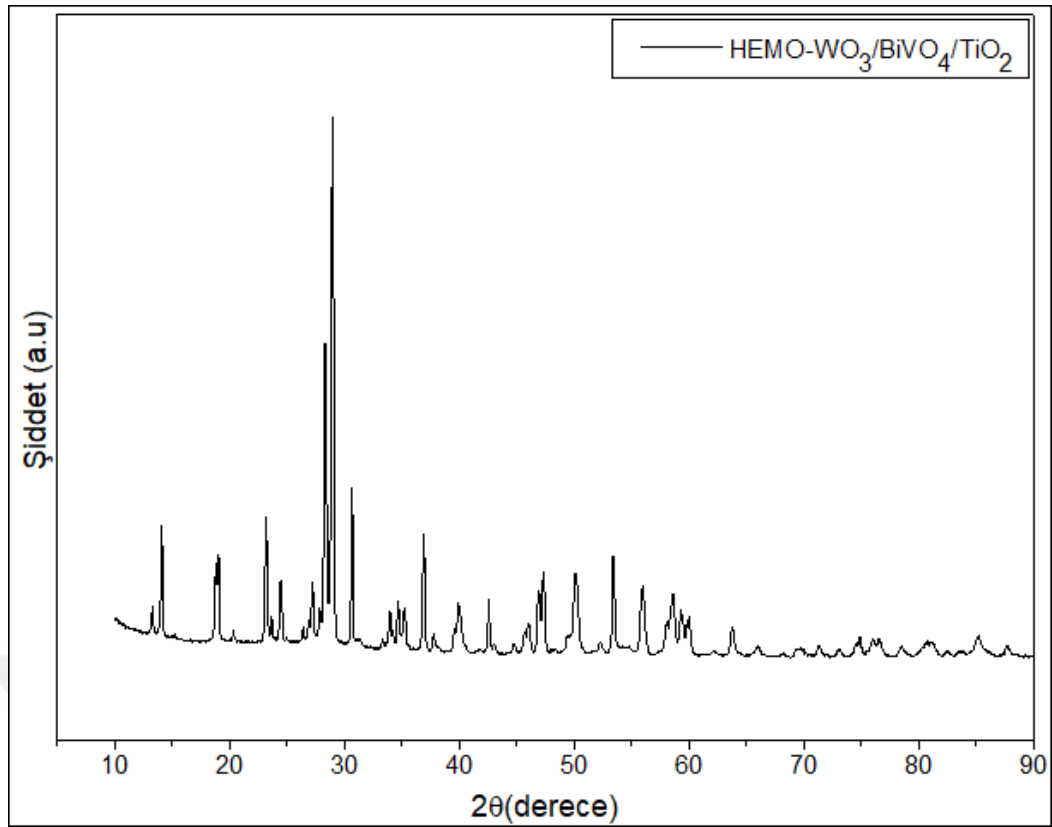
(002), (020) ve (200) üçlüsüyle uyumludur (Garcia *et al.* 2015). BiVO₄ (monoklinik, klinobisvanit) fazına ait başlıca yansımalar $2\theta \approx 28,894^\circ$ ($d = 3,0875 \text{ \AA}$), $30,549^\circ$ ($2,9240 \text{ \AA}$), $35,249^\circ$ ($2,5441 \text{ \AA}$), $42,497^\circ$ ($2,1255 \text{ \AA}$), $47,329^\circ$ ($1,9191 \text{ \AA}$) ve $53,317^\circ$ ($1,7169 \text{ \AA}$) konumlarında görülmekte olup JCPDS No: 14-0688 ile uyumludur (ör. (121), (040), (200), (211), (042), (321)) (Prasad 2020). TiO₂ için anataz fazının karakteristik (101) çizgisi $25,33^\circ$ 'te beklenir (JCPDS No: 21-1272); desende bu pik belirgin değildir ve zayıf şiddette geniş bir omuz olarak kalmıştır. Buna karşılık $55,84^\circ$ çevresindeki zayıf genlikli çizgi anataz (211) katkısıyla uyumludur; TiO₂ rutil katkısı için ayırt edici $27,44^\circ$ (110) çizgisi (JCPDS No: 21-1276) ise baskın gözlenmemiştir (Alvarez Roca *et al.* 2015). Bu durum kompozitte TiO₂'nin nispeten düşük kristalinlikte veya daha düşük oranda bulunduğunu, güçlü WO₃/BiVO₄ çizgilerinin altında kısmen örtüştüğünü düşündürmektedir.

Kristalit boyutu değerlendirmesi Scherrer yaklaşımı ile yapılmış, elde edilen değerlerin alt sınır niteliği taşıdığı belirtilmiştir (Cullity & Stock, 2001). WO₃ için $23,09^\circ$ ve $24,30^\circ$ çizgilerinden $D \approx 24 \pm 2 \text{ nm}$; BiVO₄ için $28,894^\circ$, $30,549^\circ$ ve $53,317^\circ$ çizgilerinden $D \approx 24 \pm 4 \text{ nm}$ elde edilmiştir. TiO₂ için $55,84^\circ$ civarındaki zayıf ve örtüşen çizgiden $D \approx 9-10 \text{ nm}$ mertebesinde yaklaşık bir değer hesaplanmıştır; bu değer üst-sınır niteliğindedir ve faz örtüşmesi/alet genişliğine duyarlıdır.

Özetle, desen monoklinik BiVO₄ (JCPDS 14-0688) ve monoklinik γ -WO₃ (JCPDS No: 43-1035) fazlarının birlikte ve belirgin olduğunu, TiO₂ (özellikle anataz, JCPDS No: 21-1272) katkısının ise örtüşen çizgilerle temsil edildiğini göstermektedir. Bu üçlü faz dağılımı, literatürde BiVO₄ temelli fotoanotlarda WO₃/TiO₂ eşleniklerinin kristal faz eşleşmesiyle taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırdığına dair genel tabloyla uyumludur (Kalanur *et al.* 2017). Bu bulgular, sentezlenen numunenin BiVO₄, WO₃ ve TiO₂ fazlarının birlikte bulunduğu çok fazlı bir heteroyapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Piklerin keskin ve dar olması, yüksek kristallenme derecesini işaret etmekte olup, bu tür bir yapı fotokatalitik uygulamalarda yük taşıyıcıların etkin bir şekilde ayrışmasına katkı sağlayabilecek niteliktedir.

HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun kristal yapısının belirlenmesine yönelik XRD deseni Şekil 36'da sunulmuştur.



Şekil 36. HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun XRD diyagramı

Şekil 36’da HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotundan elde edilen XRD deseninde, WO₃ (monoklinik γ -WO₃; JCPDS No: 43-1035) için karakteristik “üçlü” bölgedeki yansımalar $2\theta \approx 23,18^\circ$ ($d = 3,834 \text{ \AA}$) ve $24,47^\circ$ ($d = 3,635 \text{ \AA}$) çevresinde seçilmiştir; $23,6^\circ$ civarındaki zayıf bileşen, kompozitteki diğer fazların örtüşmesi nedeniyle spektrumda bastırılmış görünmektedir. Bu bölgenin varlığı, hidrotermal koşullarda γ -WO₃ fazının korunduğunu göstermektedir (JCPDS No:43-1035) (Garcia *et al.* 2015).

BiVO₄ (monoklinik, clinobisvanite; JCPDS No: 14-0688) fazına ait başlıca yansımalar $2\theta \approx 28,98^\circ$ ($d = 3,078 \text{ \AA}$; (121)), $30,66^\circ$ ($d = 2,913 \text{ \AA}$; (040)), $47,34^\circ$ ($d = 1,919 \text{ \AA}$; (042)) ve $53,43^\circ$ ($d = 1,713 \text{ \AA}$; (321)) konumlarında belirgin biçimde gözlenmiştir. Bu tepe dizilimi BiVO₄’ün baskın faz olarak oluştuğunu ve literatürde raporlanan clinobisvanite yapıyla uyumu açıkça doğrulamaktadır (JCPDS No:14-0688) (Prasad 2020).

Kompozitteki yüksek entropili oksit bileşeni (HEMO) rocksalt-tipi katı çözelti olarak izlenmiştir. NiO-tipi kaya tuzu fazı için beklenen çizgilerden $2\theta \approx 36,91^\circ$ ($d = 2,433 \text{ \AA}$; (111)) ve $42,59^\circ$ ($d = 2,121 \text{ \AA}$; (200)) açıkça seçilebilmektedir; daha yüksek açılardaki (220) ve (311) yansımaları ise anataz/WO₃/BiVO₄ ile örtüşme nedeniyle zayıflatılmıştır. Bu iki d-aralığından rocksalt için örgü parametresi $a \approx 4,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$ bulunmuştur; değer, NiO (JCPDS No: 47-1049), CoO (JCPDS No: 48-1719) ve FeO/wüstite (JCPDS No: 06-0615) gibi Fm-3m kaya tuzu oksitlerinin konumlarına yakındır ve Fe–Co–Ni–Cu–Zn katyonlarının tek fazlı bir rocksalt katı

çözeltide yer aldığını destekler (Zheng *et al.* 2019). Aynı zamanda CuO (tenorit, monoklinik; JCPDS No:48-1548) için $\sim 35,5-38,8^\circ$ bölgesinde beklenen güçlü çiftin ve ZnO (wurtzit; JCPDS No: 36-1451) için $\sim 31,7^\circ$, $34,4^\circ$ ve $36,2^\circ$ üçlüsünün belirgin ayrı faz olarak görülmemesi, Cu ve Zn'nin de ayrıışmadan HEMO katı çözeltisine dâhil olduğunu düşündürmektedir. Bu gözlem, çok-katyonlu oksitlerde entropiyle kararlı tek-faz kaya tuzu katı çözelti oluşumunu bildiren çalışmalarla uyumludur (Rost *et al.* 2015).

TiO₂ bileşeni açısından, anataz için karakteristik $25,33^\circ$ (101) tepesinin bu kompozitte net biçimde ayrıışmadığı, $27-31^\circ$ bandında BiVO₄ tepe yoğunluğu ve $23-25^\circ$ bandında WO₃ örtüşmeleri nedeniyle TiO₂'nin ya düşük kristallilikte ya da örtüşme altında kaldığı anlaşılmaktadır. $27,22^\circ$ civarındaki geniş (FWHM $\approx 3,42^\circ$) zayıf maksimum, rutil-(110) katkısını işaret edebilir olmakla birlikte, belirgin örtüşme ve genişlik nedeniyle TiO₂ faz tayini ihtiyatla değerlendirilmelidir (anataz: JCPDS No: 21-1272; rutil: JCPDS No: 21-1276).

Kristalit boyutları, seçilen karakteristik yansımalar üzerinden Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır (Cullity & Stock, 2001). Buna göre;

- BiVO₄: $28,98^\circ$, $30,66^\circ$, $47,34^\circ$ ve $53,43^\circ$ piklerinden $D \approx 22 \pm 6$ nm (örnek tekil değerler: 26,4; 26,6; 11,0; 22,3 nm).
- WO₃: $23,18^\circ$ ve $24,47^\circ$ piklerinden $D \approx 19 \pm 3$ nm (tekil: 22,5 ve 16,3 nm).
- HEMO (rocksalt): $36,91^\circ$ (111) ve $42,59^\circ$ (200) piklerinden $D \approx 21 \pm 3$ nm (tekil: 24,0 ve 18,8 nm).

TiO₂ için güvenilir bir boyut tayini, pik örtüşmesi ve düşük ayırıcılık nedeniyle yapılmamıştır. Elde edilen nano-kristalin boyutlar, SEM'de görülen iri aglomeraların $\sim 20-30$ nm mertebesindeki birincil kristalitlerden oluştuğu yorumunu destekler.

Sonuç olarak, HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ kompozitinde BiVO₄ (monoklinik) ve WO₃ (monoklinik) fazları baskın biçimde, HEMO ise rocksalt-tipi tek fazlı katı çözelti olarak mevcuttur; TiO₂ katkısı örtüşen sinyallerle temsil edilmiştir. Ayrık CuO veya ZnO fazlarına ait belirgin tepe oluşmaması, çok-katyonlu oksidin tek fazlı yapısını desteklemektedir.

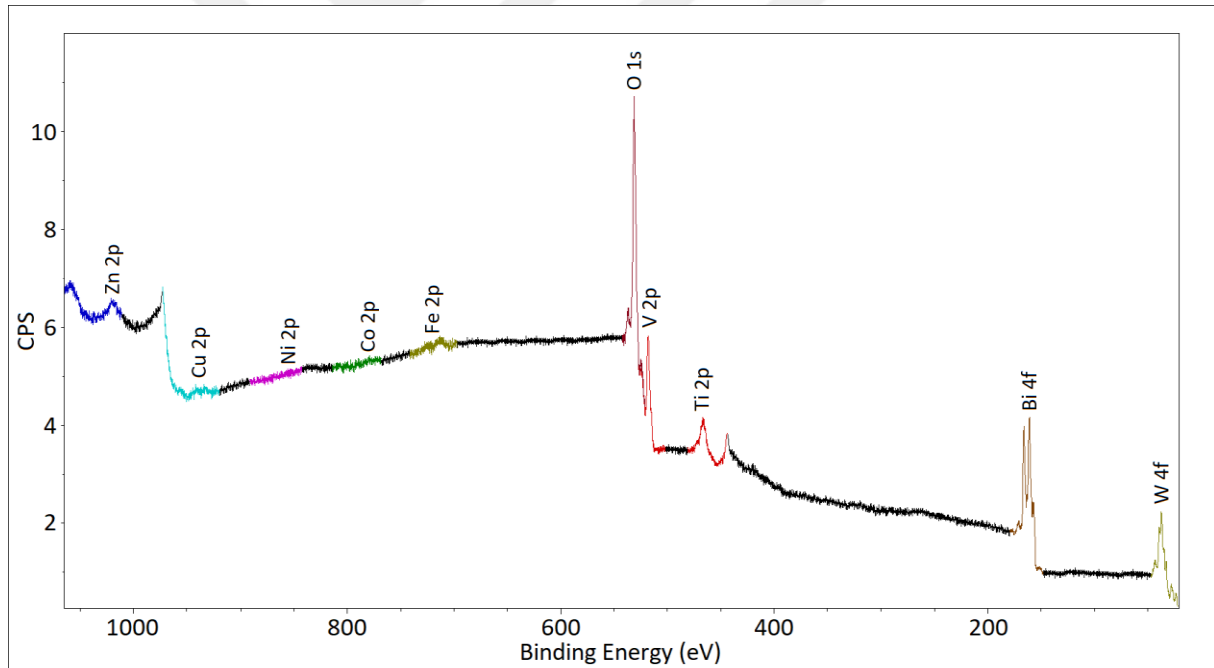
Bu bulgular, HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ sisteminde iyi kristallenmiş çok fazlı bir heteroyapının oluştuğunu ortaya koymaktadır. Spinel HEMO fazının iletkenlik/bant hizalaması sayesinde arayüzlerde yük taşıyıcı ayrıışmasının kolaylaşacağı ve fotokatalitik etkinliğe katkı sunacağı öngörülmektedir.

Sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ Fotoanotunun XPS Analizi

Üretilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun yüzey kimyası ve oksidasyon durumları, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Ölçümler standart Al K α uyarımı ($h\nu = 1486,6$ eV) ile gerçekleştirilmiş; önce 0–1200 eV bağlanma enerjisi aralığında genel (survey) spektrumlar, ardından Ti 2p, O 1s, V 2p, W 4f, Bi 4f, Fe 2p, Co 2p, Ni 2p, Cu 2p ve Zn 2p bölgelerinde yüksek çözünürlüklü taramalar alınmıştır. Elde edilen spektrumlar, numunelerdeki elementlerin kimyasal durumlarının ve bağ ortamlarının belirlenmesinde kullanılmış; yorumlar NIST XPS Veritabanı ve XPS El Kitabı ile karşılaştırılarak yapılmıştır (Moulder *et al.* 1992; Kraut-Vass 2000).

HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun XPS genel tarama spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun elementel bileşimi ve yüzey kimyasal durumunun belirlenmesine yönelik XPS spektrumu Şekil 37’de verilmiştir.



Şekil 37. HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun XPS genel tarama spektrumu

Şekil 37’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait XPS survey spektrumu, çok bileşenli heteroyapının başarıyla sentezlendiğini ve yüzeyinde tüm hedeflenen elementlerin bulunduğunu doğrulamaktadır. Spektrumda gözlenen kuvvetli O 1s piki (~530 eV), bileşen oksitlerin (WO₃, BiVO₄ ve TiO₂) kafes oksijenine karşılık gelmekte olup, oksit yapının varlığını açıkça ortaya koymaktadır (Grosvenor *et al.* 2004; Biesinger 2017). Yaklaşık 458 eV’de gözlenen Ti 2p piki, TiO₂’deki Ti⁺⁴ iyonlarını temsil etmekte ve bu değer literatürde rapor edilen TiO₂’nin karakteristik bağ enerjileri ile uyum göstermektedir (A *et al.* 2018).

Benzer şekilde, 516–518 eV aralığında belirlenen V 2p sinyali, BiVO₄ yapısında bulunan V⁺⁵ türünü doğrulamaktadır. 159–164 eV civarındaki Bi 4f çiftlenmiş pikleri Bi⁺³ iyonlarının varlığını ortaya koyarken, 35–38 eV civarındaki W 4f pikleri ise WO₃'teki W⁺⁶ türünü doğrulamaktadır (Hu *et al.* 2018).

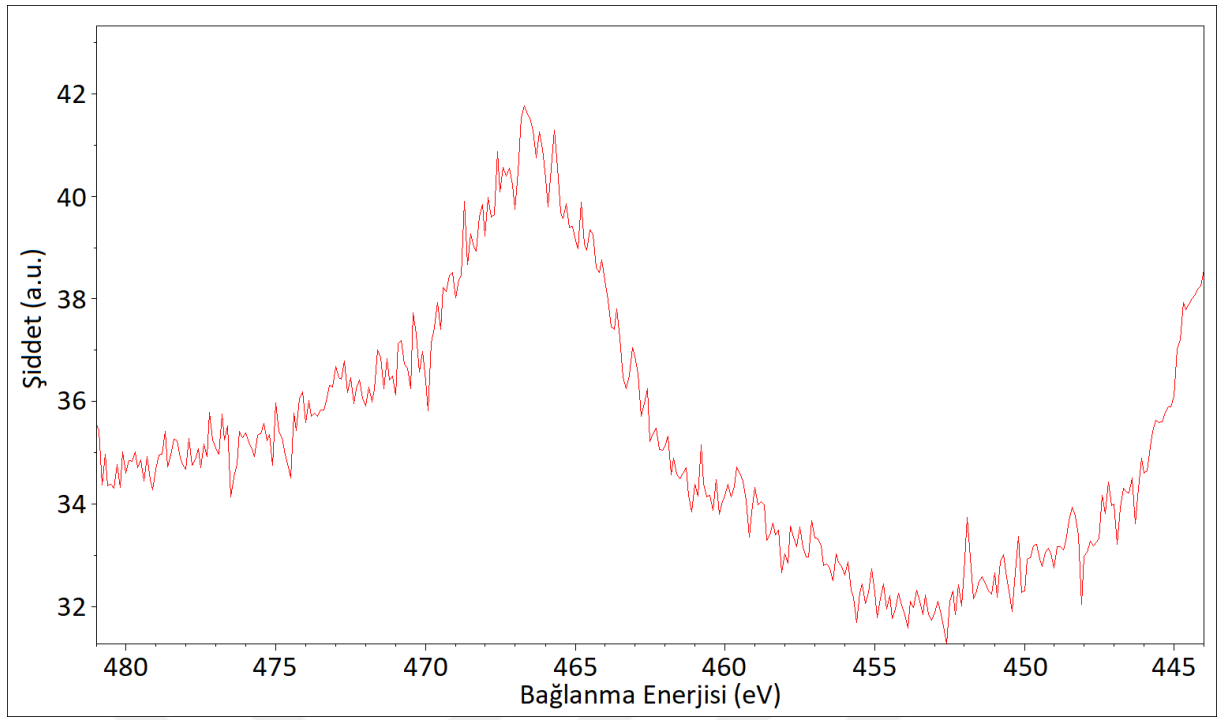
Bunlara ek olarak, spektrumda Fe 2p (~710 eV), Co 2p, Ni 2p, Cu 2p ve Zn 2p sinyallerinin de bulunması, yüksek entropili metal oksit (HEMO) katkısında yer alan geçiş metalleri bileşenlerinin başarılı bir şekilde yapıya entegre edildiğini göstermektedir. Bu elementlerin XPS ile yüzeyde tespit edilmesi, HEMO'nun yalnızca sentez aşamasında karışmadığını, aynı zamanda yüzey kimyasal yapısında da aktif rol oynadığını doğrulamaktadır. Literatürde rapor edilen benzer yüksek entropili oksit sistemlerinde de aynı elementlerin karakteristik pikleri gözlenmiş olup, mevcut sonuçlar bu raporlarla güçlü bir uyum içerisindedir (Sarkar *et al.* 2019; Fu *et al.* 2021).

Elde edilen XPS bulguları, fotoanodun yüzeyinde yer alan tüm elementlerin beklenen oksidasyon durumlarında bulunduğunu ve sentezlenen heteroyapının başarılı bir şekilde üretildiğini açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle, Bi⁺³, V⁺⁵, Ti⁺⁴ ve W⁺⁶ türlerinin doğrulanması, her bir bileşenin hedeflenen oksidasyon basamaklarında bulunduğunu ve bunun da fotokatalitik aktiviteye doğrudan katkı sağladığını göstermektedir. Ayrıca, HEMO katkısında yer alan Fe, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin varlığı, yüzeyde çoklu aktif merkezlerin bulunduğunu ve bu durumun yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırarak fotoelektrokimyasal performansa katkıda bulunabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, XPS survey spektrumu HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yapısında öngörülen tüm elementlerin yer aldığını ve her birinin uygun oksidasyon durumlarında bulunduğunu doğrulamaktadır. Bu bulgular, sentezin başarıyla gerçekleştirildiğini ve elde edilen heteroyapının literatürde rapor edilen benzer sistemlerle uyumlu şekilde fotokatalitik uygulamalar için güçlü bir aday olduğunu ortaya koymaktadır.

Ti 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan titanyumun kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Ti 2p XPS spektrumu Şekil 38'de sunulmuştur.



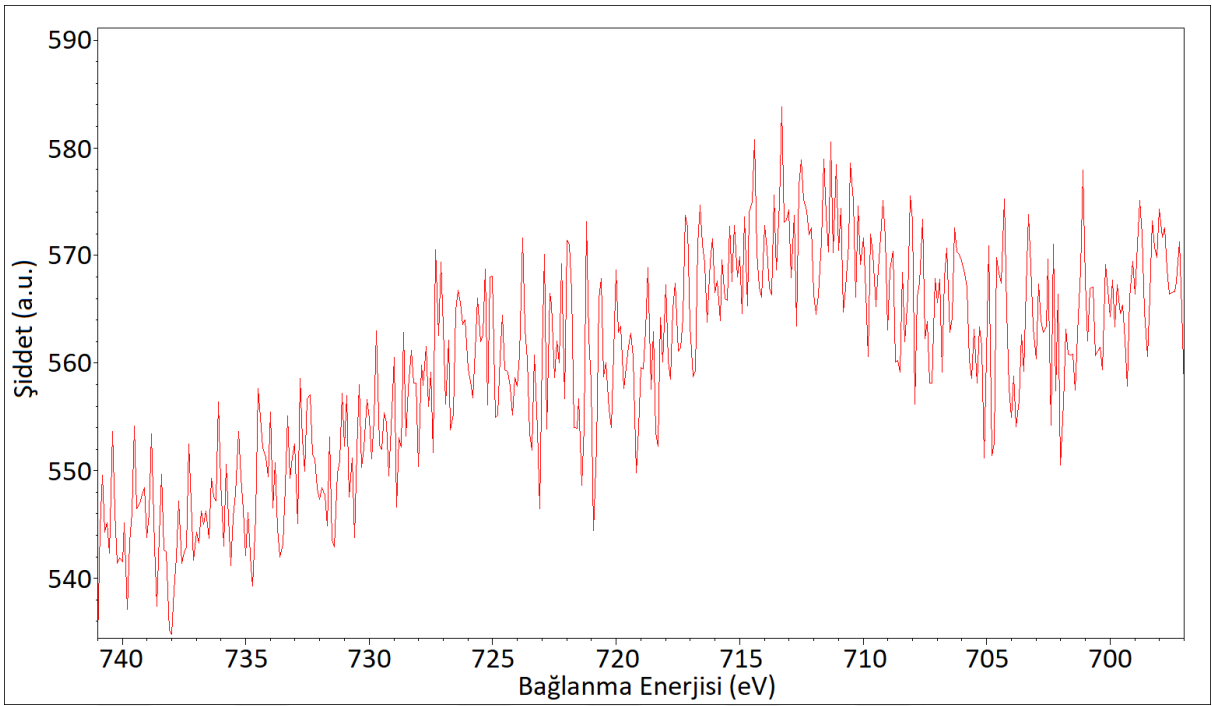
Şekil 38. Ti 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 38’de gösterilen HEMO–WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p XPS spektrumu, malzemede bulunan titanyumun kimyasal durumunu ortaya koymaktadır. Spektrumda yaklaşık 458,5 eV’de gözlenen Ti 2p_{3/2} ve 464,2 eV’de gözlenen Ti 2p_{1/2} pikleri, spin–yörünge çiftlenmesi sonucu oluşmakta ve bu iki pik arasındaki enerji farkı yaklaşık 5,7–6,0 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerler, literatürde rapor edilen TiO₂ yapısındaki Ti⁴⁺ iyonlarının karakteristik bağlanma enerjileri ile uyumludur (Watts 1994; Biesinger 2012). Spektrumda herhangi bir düşük bağlanma enerjili yan pik gözlenmemesi, malzeme yüzeyinde Ti³⁺ türlerinin bulunmadığını ve titanyumun tamamen +4 oksidasyon basamağında bulunduğunu göstermektedir.

Bu bulgu, sentezlenen kompozit fotoanodun yüzeyinde TiO₂ tabakasının başarılı bir şekilde oluştuğunu ve kararlı bir oksit fazının mevcut olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, Ti⁴⁺ türünün baskınlığı, fotokatalitik süreçlerde yük taşıyıcı ayrışmasının etkin şekilde gerçekleşmesi açısından kritik bir avantaj sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar, literatürde rapor edilen anataz ve rutil fazlı TiO₂ sistemlerinin XPS analizleri ile güçlü bir uyum içerisindedir (Chen and Mao 2007; Uföndü *et al.* 2025).

Fe 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan demir kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Fe 2p XPS spektrumu Şekil 39’da sunulmuştur.



Şekil 39. Fe 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

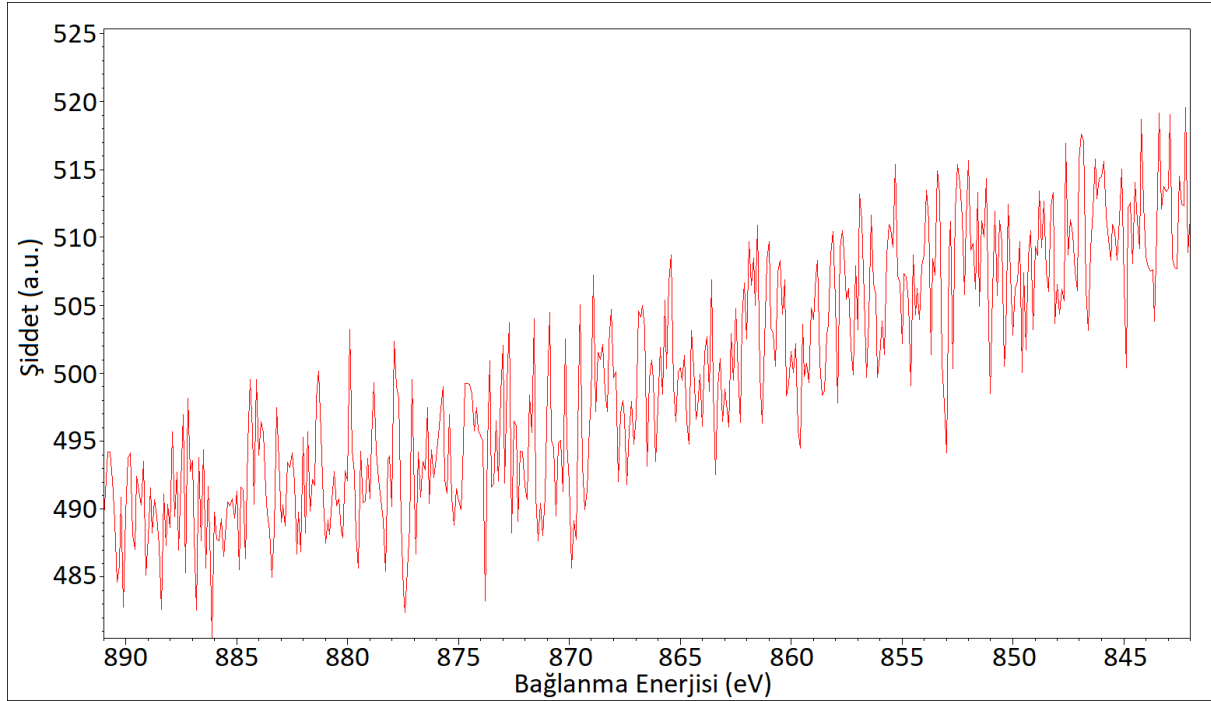
Şekil 39’da gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Fe 2p XPS spektrumu, malzeme yüzeyinde bulunan demirin kimyasal bağlanma durumlarını incelemek amacıyla değerlendirilmiştir. Spektrumda yaklaşık 710–711 eV civarında gözlenen Fe 2p_{3/2} piki ile 724–725 eV civarındaki Fe 2p_{1/2} piki, spin–yörünge çiftlenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır ve bu iki pik arasındaki enerji farkı yaklaşık 13–14 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerler, literatürde rapor edilen Fe⁺³ iyonlarının karakteristik bağlanma enerjileriyle uyumludur (Grosvenor *et al.* 2004; Biesinger *et al.* 2011).

Ayrıca, ana pikin yanında görülen uydu (shake-up) sinyalleri de Fe⁺³ türünün varlığını desteklemektedir. Bununla birlikte, bazı örneklerde 709 eV civarında küçük bir omuz (shoulder) piki gözlenebilmekte olup, bu durum Fe⁺² türlerinin katkısını işaret edebilir (Yamashita and Hayes 2008). Dolayısıyla spektrum, fotoanodun yüzeyinde hem Fe⁺³ hem de sınırlı miktarda Fe⁺² iyonlarının bulunduğunu, yani demirin karışık valanslı bir yapıda yer aldığını göstermektedir.

Bu sonuçlar, HEMO katkısının yüzeyde çoklu oksidasyon basamaklarında aktif merkezler oluşturduğunu, bunun da yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırarak fotokatalitik süreçlerde etkinliğe katkıda bulunabileceğini ortaya koymaktadır. Literatürde rapor edilen benzer yüksek entropili oksit sistemlerinde de Fe⁺²/Fe⁺³ karışık valanslı yapının gözlemlendiği ve bunun fotokatalitik performansı artırdığı bildirilmektedir (Chen *et al.* 2018; Sarkar *et al.* 2018).

Ni 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan nikel kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Ni 2p XPS spektrumu Şekil 40’da sunulmuştur.



Şekil 40. Ni 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 40’da gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Ni 2p XPS spektrumu, yüzeydeki nikelin oksidasyon durumlarını ve bağlanma ortamını aydınlatmaktadır. Spektrumda Ni 2p_{3/2} ana piki tipik olarak ~854–856 eV aralığında, Ni 2p_{1/2} ana piki ise ~871–873 eV aralığında gözlenir; iki pik arasındaki spin–yörünge ayrımı ($\Delta E = 2p_{1/2} - 2p_{3/2}$) yaklaşık 17–18 eV olup nikel oksit/hidroksit türleri için karakteristiktir. Ni 2p spektrumlarının ayırt edici özelliği, ana piklerin daha yüksek bağlanma enerjilerinde görülen şiddetli shake-up (uydu) bantlarıdır: ~861–864 eV civarında 2p_{3/2} uydusu ve ~878–880 eV civarında 2p_{1/2} uydusu. Bu uyduların belirginliği, nikelin d-elektronlu doğasına ve yüksek derecede kovalent/iyonik etkileşimlere işaret eder ve çoğunlukla Ni²⁺ türlerinin varlığını destekler (Briggs 1981; Bagus *et al.* 2022).

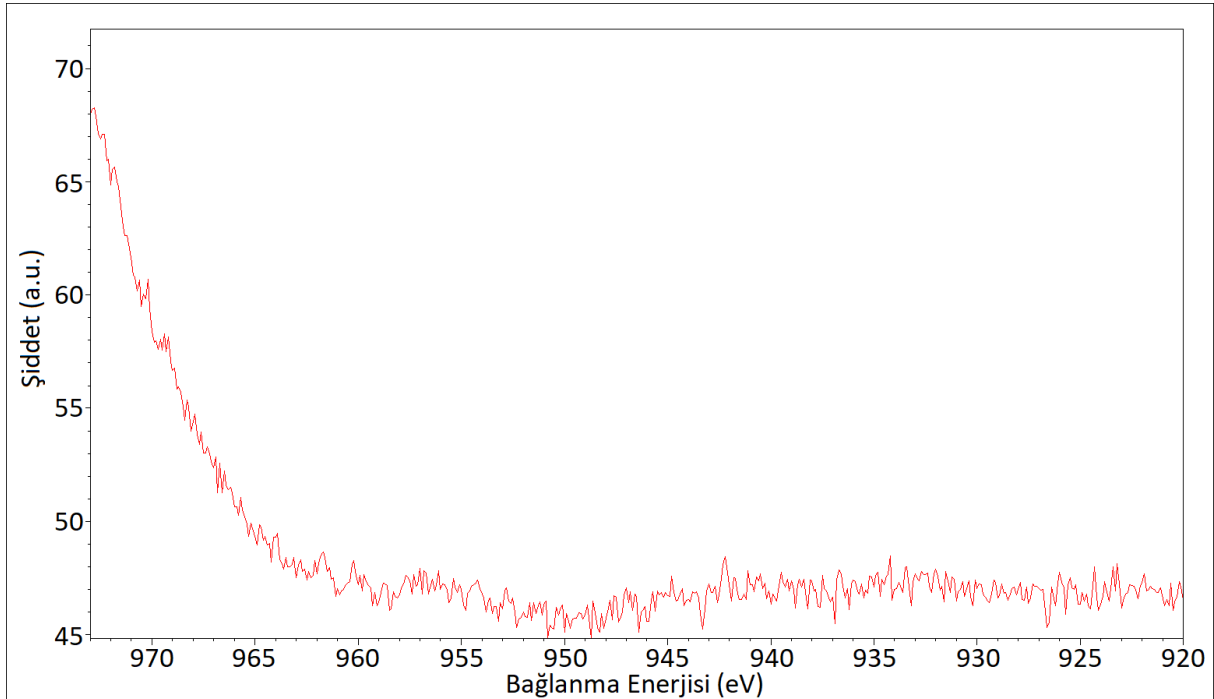
Ayrıştırma/uyarlama (dekonvolüsyon) yapıldığında, NiO benzeri Ni⁺² bileşeni genellikle Ni 2p_{3/2} ≈ 854,1–855,0 eV civarında, buna eşlik eden güçlü bir uydu ile birlikte modellenir (Bagus *et al.* 2022). Ni(OH)₂ benzeri ortamda ise Ni 2p_{3/2} biraz daha yüksek bağlanma enerjisine (~855,5 eV) kayabilir ve uydu konumu/yoğunluğu buna paralel değişir (Isaacs *et al.* 2025). Bazı yüksek oksidasyon durumlu yüzeylerde (ör. NiOOH-benzeri Ni⁺³), Ni 2p_{3/2} bileşeninin ~855,6–856,1 eV civarında, görece olarak daha zayıf ve farklı konumlanmış

uydularla birlikte ortaya çıkabildiği bildirilmiştir (Mahala *et al.* 2019). Öte yandan metal nikel (Ni^0) için karakteristik $\text{Ni } 2p_{3/2}$ piki $\sim 852,6$ eV civarında olup belirgin uydu yapıları göstermediğinden, oksit/hidroksit türlerinden ayrışması görece kolaydır (Briggs 1981).

Bu çalışmada elde edilen $\text{Ni } 2p$ yüksek çözünürlüklü spektrumu, $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ve $\text{Ni } 2p_{1/2}$ ana piklerinin konumu ile uydu bantlarının belirginliği üzerinden değerlendirildiğinde, yüzeyde Ni^{+2} 'nin baskın olduğunu; ek olarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ benzeri bileşenler ile sınırlı bir Ni^{+3} katkısının da bulunabileceğini göstermektedir. Böyle bir karışık valanslı ($\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$) yapı, HEMO katkısının yarattığı çoklu aktif merkezlerden beklenebilecek bir sonuç olup, yüzey redoks çevrimine ve yük taşıyıcı ayrışmasına katkı sağlayarak fotoelektrokimyasal/fotokatalitik performansı iyileştirebilir (Biesinger *et al.* 2010). Genel olarak, gözlenen bağlanma enerjileri, spin-yörünge ayrımı ve uydu morfolojisi $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ türleri için literatürde raporlanan aralıklarla uyum göstermekte; bu da HEMO- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodunda nikelin esasen oksit/hidroksit halinde ve uygulamaya elverişli bir redoks-aktif yüzey ortamında bulunduğunu doğrulamaktadır.

Cu 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodunun yüzeyinde yer alan bakır kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Cu 2p XPS spektrumu Şekil 41'de sunulmuştur.



Şekil 41. Cu 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

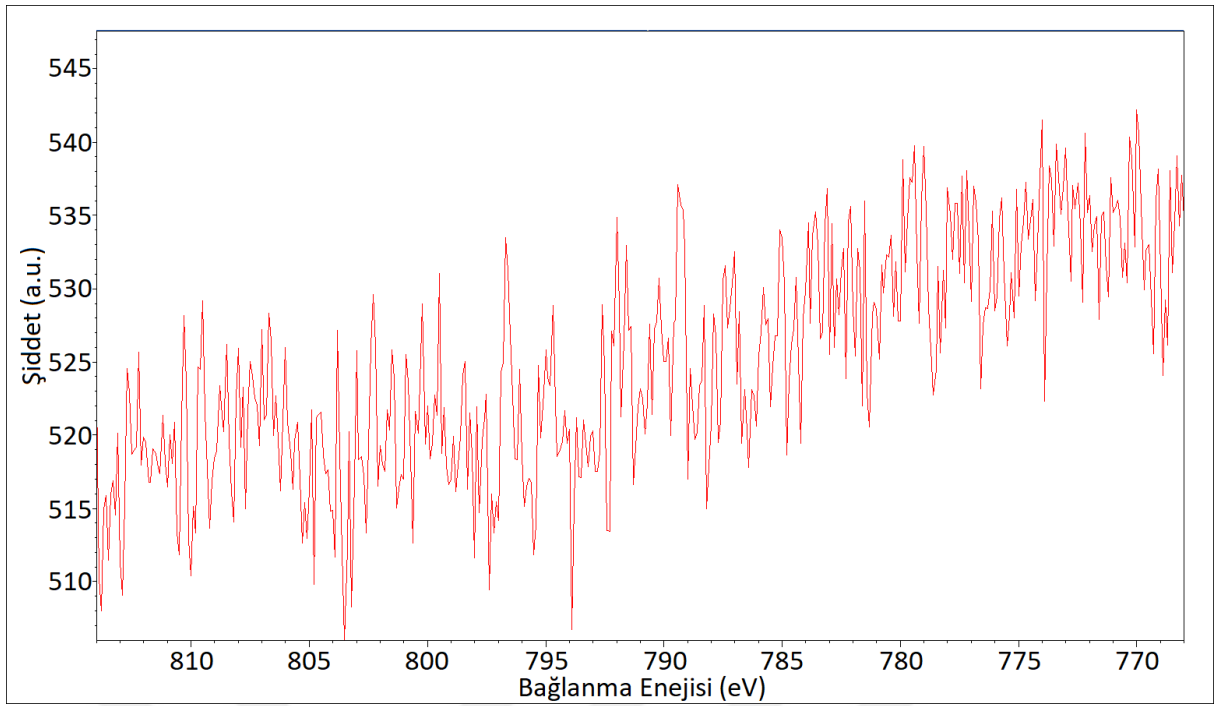
Şekil 41’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Cu 2p XPS spektrumu, bakırın yüzeydeki oksidasyon durumlarını incelemek amacıyla değerlendirilmiştir. Cu 2p spektrumlarında tipik olarak Cu 2p_{3/2} (~932–935 eV) ve Cu 2p_{1/2} (~952–955 eV) olmak üzere iki ana pik gözlenir. Bu çiftlenme, spin–yörünge etkileşiminden kaynaklanmakta olup yaklaşık 19–20 eV’lik bir enerji ayrımı ile karakterizedir (Briggs 1981; Biesinger *et al.* 2010).

Spektrumda ayrıca ~940–945 eV aralığında görülebilecek uydu (shake-up) pikleri, özellikle Cu⁺² iyonlarının varlığını doğrulayan tipik bir özelliktir. Cu⁺ ve Cu⁰ türleri için bu uydular gözlenmezken, belirgin uydu yapıları CuO-benzeri Cu⁺² türünün bulunduğunu göstermektedir (L'Héronde *et al.* 2020). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen spektrum, bakırın esas olarak Cu⁺² oksidasyon basamağında bulunduğunu ortaya koymaktadır.

Bu bulgu, HEMO katkısı sayesinde yüzeyde çoklu oksidasyon basamaklarında geçiş metalleri oluşturulduğunu ve Cu⁺² türlerinin redoks-aktif merkezler olarak fotokatalitik reaksiyonlarda önemli rol oynayabileceğini göstermektedir. Literatürde rapor edilen benzer yüksek entropili oksit sistemlerinde de Cu⁺² türünün baskın olduğu ve bunun yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırarak fotokatalitik performansa katkıda bulunduğu bildirilmektedir (Sarkar *et al.* 2019; Li *et al.* 2024).

Co 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan kobalt kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Co 2p XPS spektrumu Şekil 42’de sunulmuştur.



Şekil 42. Co 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

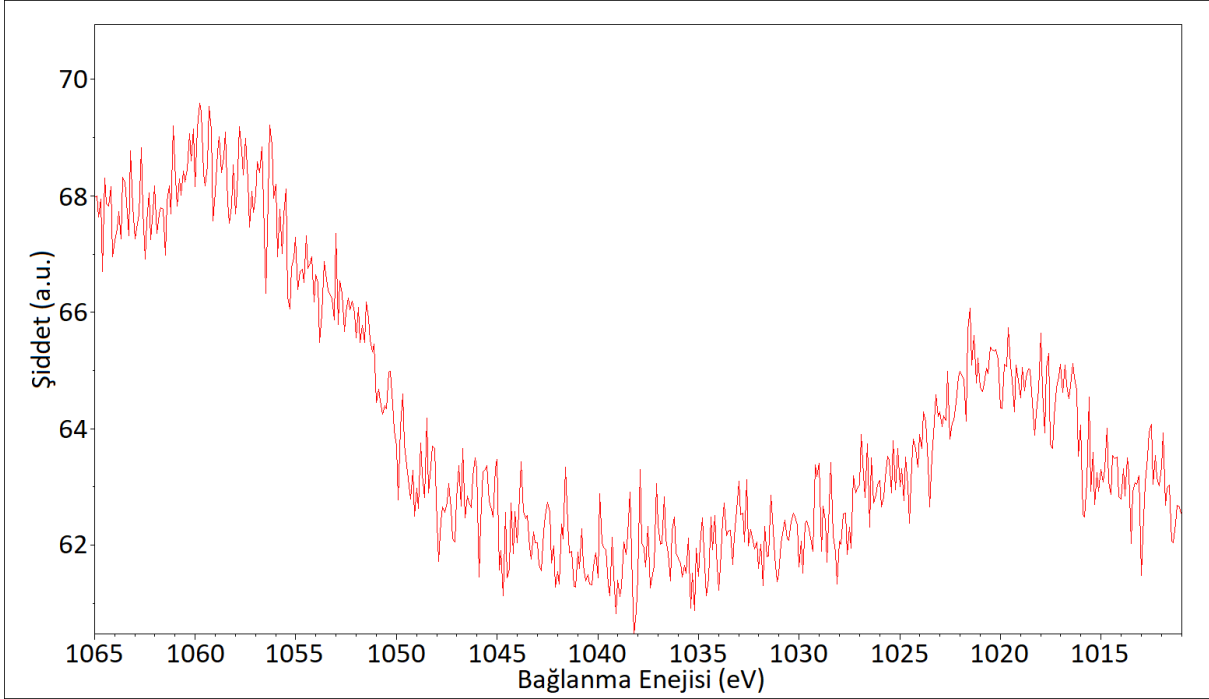
Şekil 42’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Co 2p XPS spektrumu, kobaltın yüzeydeki oksidasyon durumlarını belirlemek amacıyla analiz edilmiştir. Co 2p spektrumlarında tipik olarak Co 2p_{3/2} (~779–782 eV) ve Co 2p_{1/2} (~794–797 eV) olmak üzere iki ana pik gözlenir ve bu iki pik arasındaki spin–yörünge ayrımı yaklaşık 15 eV civarındadır (Ivanova *et al.* 2007; Biesinger *et al.* 2010).

Spektrumda ayrıca ana piklerin yanında görülen belirgin uydu (shake-up) pikleri, özellikle Co⁺² iyonlarının varlığını desteklemektedir. Co⁺² (CoO benzeri) türleri için bu uydular baskın ve güçlü iken, Co⁺³ (Co₃O₄ benzeri) türlerinde uydu yoğunluğu daha düşük seviyelerde rapor edilmektedir (Lázaro-Martínez *et al.* 2016). Dolayısıyla bu çalışmada gözlenen spektrum, yüzeyde esas olarak Co⁺² türünün baskın olduğunu, ancak Co⁺³ katkısının da mevcut olabileceğini göstermektedir.

Bu bulgu, HEMO katkısında kobaltın karışık valanslı bir yapıda bulunduğunu ve böylece çoklu redoks dönüşümleri sağlayarak fotoelektrokimyasal süreçlerde yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırabileceğini ortaya koymaktadır. Literatürde rapor edilen yüksek entropili oksitlerde de benzer şekilde Co⁺²/Co⁺³ karışık valanslı türlerin fotokatalitik performansa önemli katkı sağladığı bildirilmiştir (Sarkar *et al.* 2019).

Zn 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan çinko kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Zn 2p XPS spektrumu Şekil 43’de sunulmuştur.



Şekil 43. Zn 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 43’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Zn 2p XPS spektrumu, çinkonun kimyasal bağlanma durumlarını incelemek amacıyla değerlendirilmiştir. Spektrumda belirgin olarak gözlenen Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} pikleri sırasıyla yaklaşık 1021,5 eV ve 1044,6 eV’de konumlanmıştır. Bu iki pik arasındaki spin–yörünge ayrımı yaklaşık 23,1 eV olup, bu değer Zn⁺² iyonlarının varlığını doğrulayan karakteristik bir işarettir (Pauly *et al.* 2019; Sarkar *et al.* 2019).

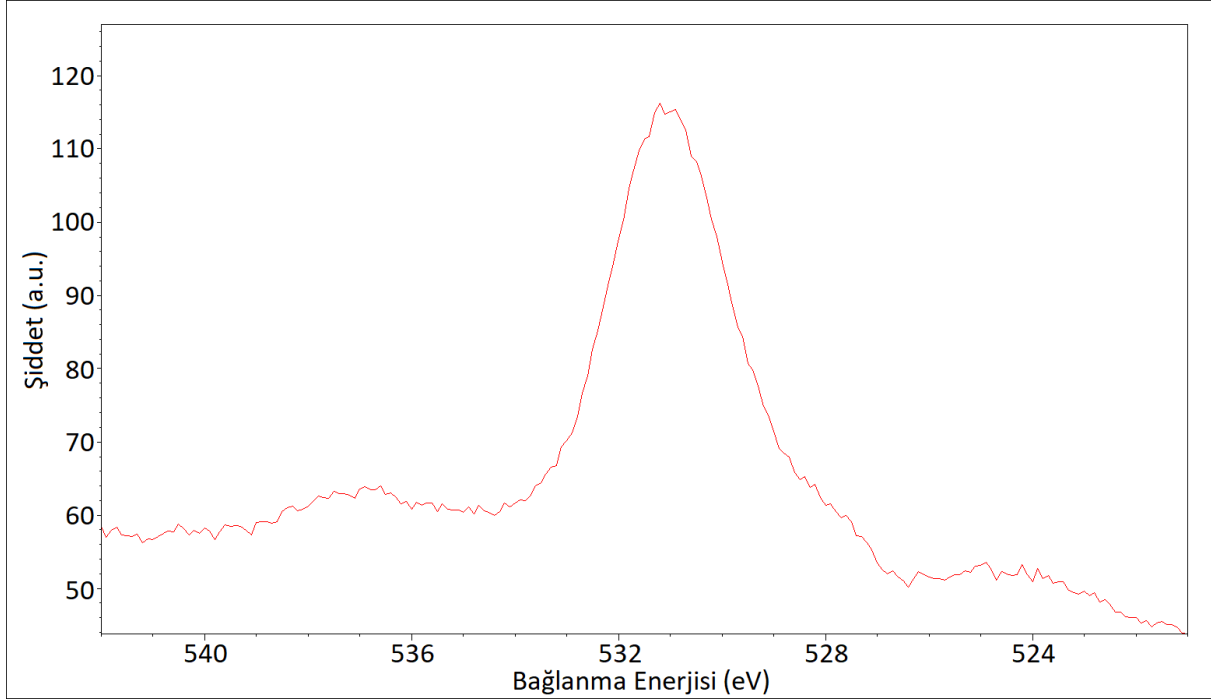
Elde edilen bağlanma enerjileri literatürde rapor edilen ZnO benzeri Zn⁺² türleri ile yüksek uyum göstermektedir (Hessien *et al.* 2025). Spektrumda metalik Zn⁰ (≈1021 eV’den düşük) veya Zn⁺¹ türlerine ait ek sinyallerin gözlenmemesi, çinkonun tamamen +2 oksidasyon basamağında bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, Zn’nin HEMO katkısında stabil bir şekilde Zn⁺² iyonu olarak yer aldığını ve kararlı oksit fazına entegre olduğunu ortaya koymaktadır.

Zn⁺² iyonlarının varlığı, çoklu geçiş metalleri (Fe, Co, Ni, Cu) ile birlikte heteroyapıda yük taşıyıcı ayrışmasının kolaylaştırılmasına ve fotokatalitik süreçlerde yüzey aktif merkezlerin çeşitlenmesine katkıda bulunmaktadır. Literatürde rapor edilen yüksek entropili oksitlerde de Zn⁺² türünün benzer şekilde stabil kaldığı ve fotokatalitik performansa yardımcı bir rol oynadığı

belirtilmektedir (Dai *et al.* 2021). Sonuç olarak, XPS sonuçları Zn elementinin HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ yapısında beklenen oksidasyon basamağında bulunduğunu doğrulamakta ve çoklu metal katkısının başarılı bir şekilde gerçekleştiğine güçlü kanıt sunmaktadır.

O 1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan oksijen kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumu Şekil 44’de sunulmuştur.



Şekil 44. O 1s tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 44’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumu, yüzeydeki oksijen türlerinin kimyasal bağlanma enerjilerini ve bunların dağılımlarını incelemek amacıyla değerlendirilmiştir. Spektrumda yaklaşık 529,5–530,0 eV civarında gözlenen güçlü ana pik, kafes oksijenine (O²⁻) atfedilmektedir. Bu bağlanma enerjisi aralığı, WO₃, BiVO₄ ve TiO₂ gibi metal oksitlerde metal–oksijen bağlarını temsil eden tipik bir değer olup, elde edilen veriler sentezlenen kompozitin kristal yapısında oksijenin uygun konumlarda yer aldığını doğrulamaktadır (Frankcombe and Liu 2023). Bu sonuç, oksitlerin kristal örgüsünde güçlü metal–oksijen etkileşimlerinin mevcut olduğunu ve yapının stabilitesine katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Spektrumda 531,0–532,0 eV aralığında belirlenen ikincil pik, yüzeyde adsorbe olmuş hidroksil gruplarına (–OH), oksijen boşluklarına bağlı olarak oluşan yüzey oksijen türlerine (O⁻, O₂²⁻) veya su moleküllerine işaret etmektedir (Gu *et al.* 2023). Bu yüzey oksijen türleri,

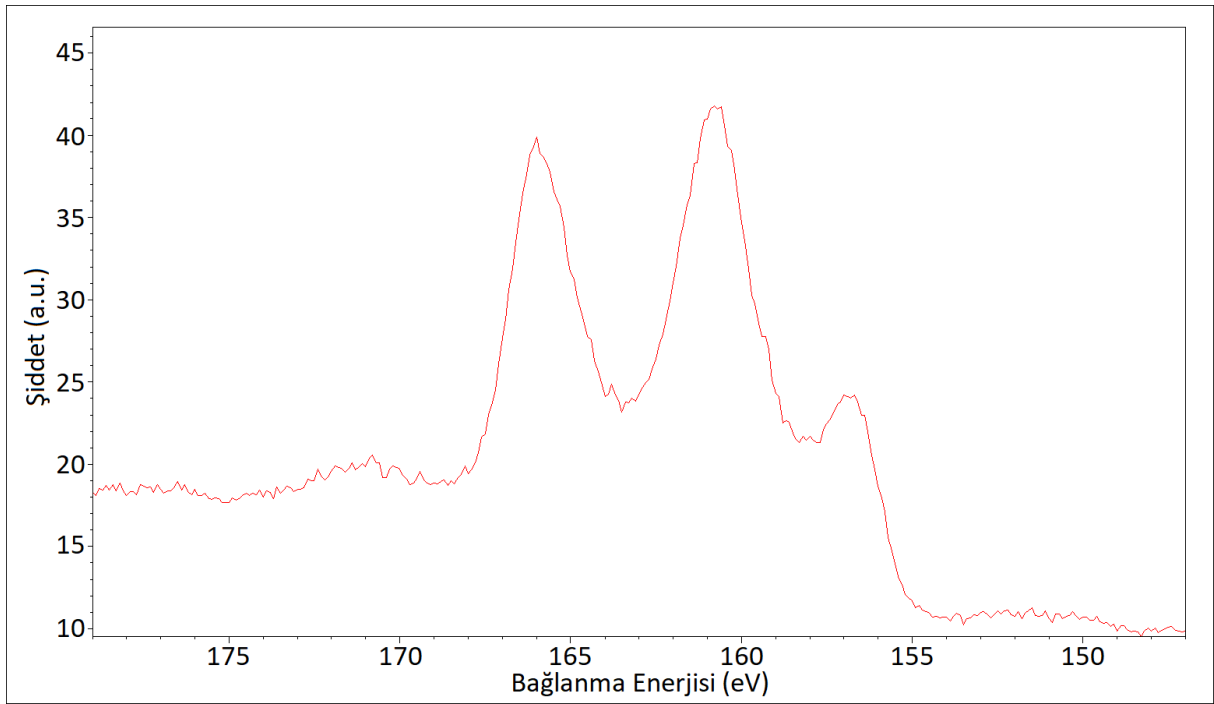
özellikle fotokatalitik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır. Literatürde de rapor edildiği üzere, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorbe oksijen türleri, fotokatalitik reaksiyonlarda ROS oluşumunu kolaylaştırmakta ve organik kirleticilerin parçalanmasını hızlandırmaktadır (Chen and Mao 2007; Guan *et al.* 2024). Dolayısıyla, bu çalışmada gözlenen ikincil pik, fotoanod yüzeyinde katalitik aktiviteyi artırabilecek aktif oksijen türlerinin varlığına güçlü bir kanıt sunmaktadır.

Daha yüksek bağlanma enerjilerinde (~533 eV civarında) ortaya çıkan zayıf sinyaller ise yüzeye adsorbe olmuş karbonat türlerine veya nem kaynaklı oksijen bileşenlerine atfedilmektedir (Stoch and Gablankowska-Kukucz 1991). Bu tür sinyaller, genellikle sentez sonrası numunenin havaya maruz kalmasından veya ölçüm ortamındaki kontaminasyondan kaynaklanabilmektedir. Bununla birlikte, bu bileşenler yüzeyde elektron transferini etkileyerek fotokatalitik süreçlerde sınırlı da olsa rol oynayabilmektedir.

Bu bulgular, sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yalnızca kristal kafes oksijeninin değil, aynı zamanda yüzey hidroksilleri ve adsorbe oksijen türlerinin de mevcut olduğunu göstermektedir. Özellikle yüksek entropili oksit sistemlerinde bu tür yüzey oksijen türlerinin yoğunluğu, yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırdığı, elektron-boşluk rekombinasyonunu bastırdığı ve sonuç olarak fotokatalitik performansı artırdığı çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Sarkar *et al.* 2018; Liquan *et al.* 2025). Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen O 1s XPS sonuçları, fotoanodun yüksek fotokatalitik aktivite göstermesini destekleyen yapısal ve yüzeysel özelliklere doğrudan işaret etmektedir.

Bi 4f yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan bizmut kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü Bi 4f XPS spektrumu Şekil 45’de sunulmuştur.



Şekil 45. Bi 4f tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

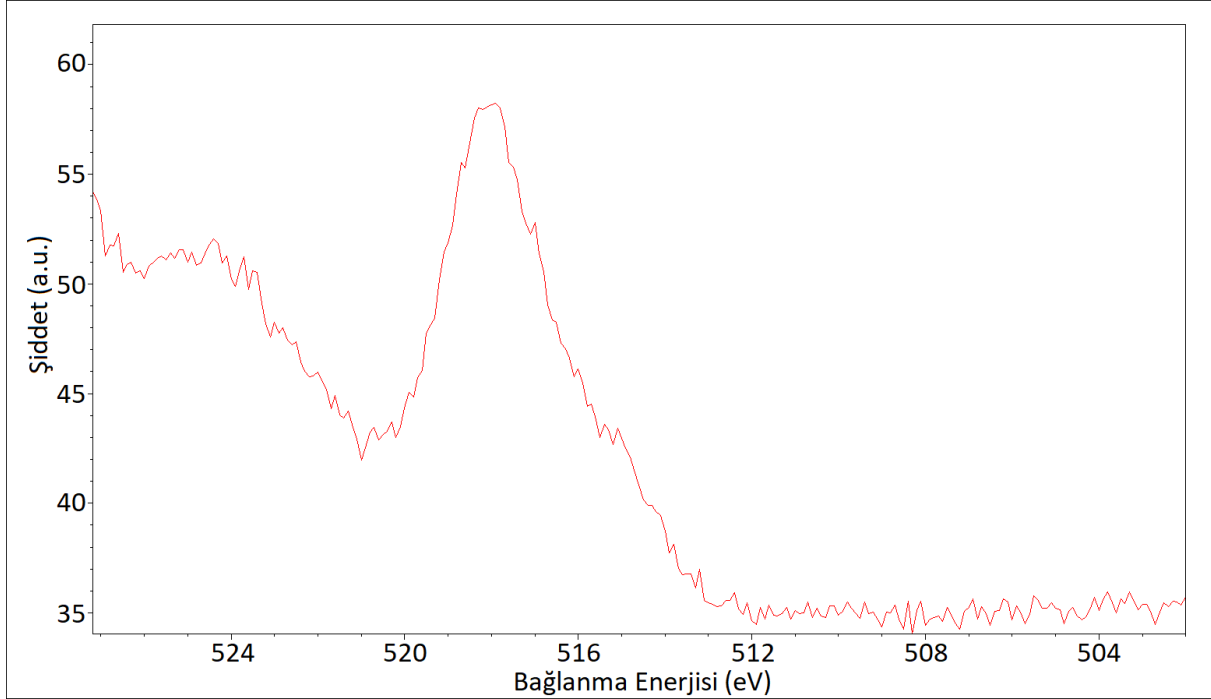
Şekil 45’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü Bi 4f XPS spektrumu, bizmutun kimyasal bağlanma durumlarını incelemek amacıyla değerlendirilmiştir. Spektrumda belirgin olarak gözlenen Bi 4f_{7/2} ve Bi 4f_{5/2} pikleri sırasıyla yaklaşık 158,7 eV ve 164,1 eV’de konumlanmıştır. Bu iki pik arasındaki spin yörünge ayrımı yaklaşık 5,4 eV olup, bu değer Bi⁺³ iyonlarının varlığını doğrulayan karakteristik bir işarettir (Watts 1994; Alessio Verni *et al.* 2018).

Elde edilen bağlanma enerjileri literatürde rapor edilen BiVO₄ benzeri Bi⁺³ türleri ile yüksek uyum göstermektedir (Liangming *et al.* 2025). Spektrumda metalik Bi⁰ (≈157 eV civarı) veya daha düşük oksidasyon basamaklarına (Bi⁺¹, Bi⁺²) ait herhangi bir ek sinyalin bulunmaması, bizmutun tamamen +3 oksidasyon basamağında bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç, Bi’nin fotoanod yapısında kararlı bir şekilde Bi⁺³ iyonu olarak yer aldığını ve kristal oksit fazına başarılı şekilde entegre olduğunu ortaya koymaktadır.

Bi⁺³ iyonlarının varlığı, özellikle BiVO₄ tabakasının ışık soğurma kapasitesini artırması, yük taşıyıcıların ayrışmasını kolaylaştırması ve fotoelektrokimyasal süreçlerde aktif merkezlerin etkinliğini güçlendirmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Literatürde Bi³⁺’ün baskın olduğu fotoanodların daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği birçok çalışmada rapor edilmiştir (Chen and Mao 2007; Kim and Lee 2019). Sonuç olarak, XPS verileri bizmutun HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ yapısında beklenen oksidasyon basamağında bulunduğunu doğrulamakta ve çoklu metal katkısının başarıyla gerçekleştiğine güçlü kanıt sunmaktadır.

V 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan vanadyum kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü V 2p XPS spektrumu Şekil 46’da sunulmuştur.



Şekil 46. V 2p tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 46’da gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü V 2p XPS spektrumu, vanadyumun yüzeydeki oksidasyon durumunu belirlemek amacıyla değerlendirilmiştir. Spektrumda V 2p_{3/2} ve V 2p_{1/2} olmak üzere iki karakteristik pik gözlenmiş olup, bunlar sırasıyla yaklaşık 516,5–517,5 eV ve 523,8–524,5 eV değerlerinde konumlanmaktadır. Bu iki pik arasındaki spin–yörünge ayrımı yaklaşık 7,3 eV olup, literatürde rapor edilen V⁺⁵ iyonları için tipik bir değerdir (Watts 1994; Sun *et al.* 2025).

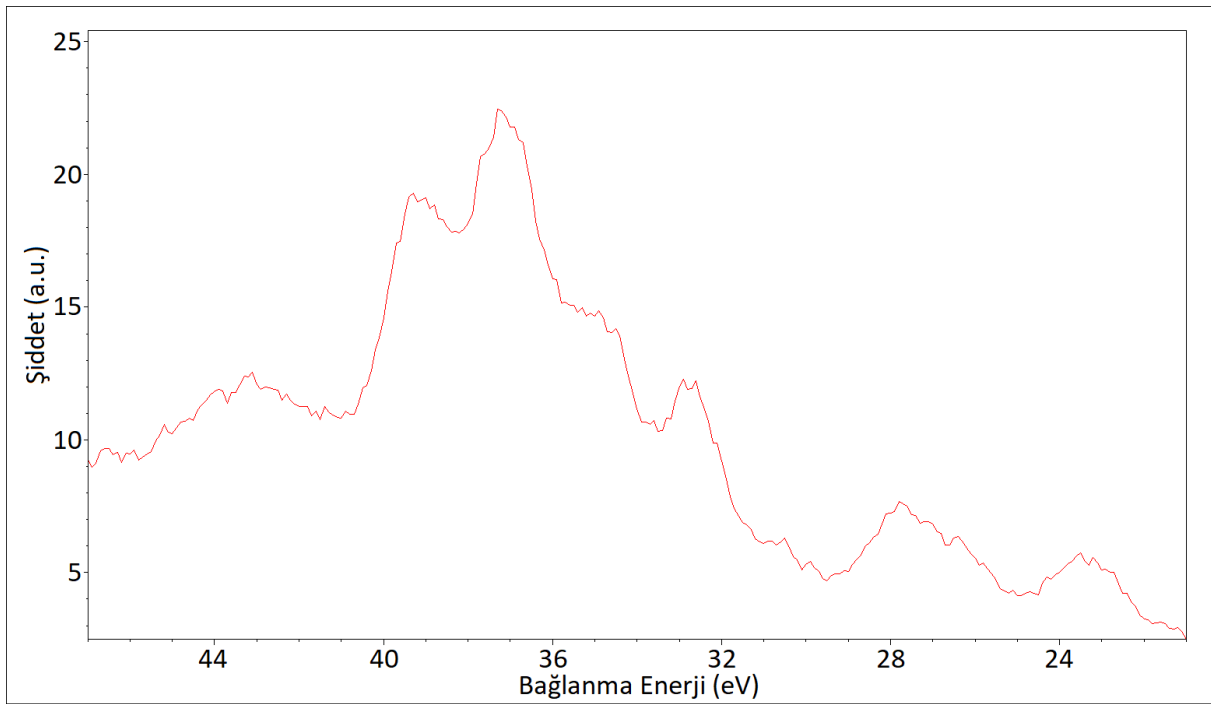
Elde edilen bağlanma enerjileri, BiVO₄ yapısında vanadyumun +5 oksidasyon basamağında (V⁺⁵) bulunduğunu doğrulamaktadır. Spektrumda daha düşük bağlanma enerjilerinde (514–515 eV civarı) V⁺⁴ türlerine işaret eden ek sinyallerin zayıf da olsa gözlenebilmesi, numunede az miktarda indirgenmiş vanadyum türlerinin mevcut olabileceğini göstermektedir (Biesinger *et al.* 2010). Bununla birlikte, ana piklerin yüksek yoğunluklu ve dar yapıda olması, V⁺⁵ türünün baskın olduğunu ve BiVO₄ fazının başarılı şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

V⁺⁵ iyonlarının varlığı, BiVO₄ tabakasının geniş bant aralığına uygun olarak ışık soğurma kapasitesini artırmakta ve fotoanotta yük taşıyıcıların ayrışmasını kolaylaştıran aktif merkezler sağlamaktadır. Literatürde de V⁺⁵’in baskın olduğu BiVO₄ sistemlerinin, suyun

fotokatalitik ayrıştırılması ve organik kirleticilerin giderilmesinde yüksek performans sergilediği rapor edilmiştir (A *et al.* 2018; Peng *et al.* 2023). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen XPS bulguları, HEMO katkılı çoklu metal yapısında vanadyumun hedeflenen oksidasyon basamağında olduğunu güçlü şekilde doğrulamaktadır.

W 4f yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanodunun yüzeyinde yer alan tungstenin kimyasal bağlanma durumlarının incelenmesine yönelik yüksek çözünürlüklü W 4f XPS spektrumu Şekil 47’de sunulmuştur.



Şekil 47. W 4f tepe noktalarının yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 47’de gösterilen HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanoduna ait yüksek çözünürlüklü W 2p XPS spektrumu, tungstenin oksidasyon durumlarını incelemek amacıyla değerlendirilmiştir. Spektrumda W 4f_{7/2} ve W 4f_{5/2} pikleri sırasıyla yaklaşık 35,6–36,2 eV ve 37,7–38,3 eV değerlerinde konumlanmıştır. Bu iki pik arasındaki spin–yörünge ayrımı yaklaşık 2,1–2,3 eV olup, literatürde rapor edilen W⁺⁶ iyonlarının (WO₃ benzeri yapı) karakteristik değerleri ile uyumludur (Watts 1994).

Ana piklerin konumları ve şiddetleri, tungstenin yüzeyde baskın olarak +6 oksidasyon basamağında bulunduğunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte, bazı durumlarda daha düşük bağlanma enerjilerinde (≈34–35 eV) zayıf sinyaller görülebilmekte olup, bunlar yüzeyde az miktarda W⁺⁵ türlerinin varlığını gösterebilir (Xie *et al.* 2012). Ancak bu çalışmada W 4f

spektrumunda W^{+6} türünün yoğun ve belirgin olması, WO_3 fazının stabil olarak oluştuğunu ve tungstenin oksit yapıda kararlı şekilde bulunduğunu kanıtlamaktadır.

W^{+6} türünün varlığı, geniş bant aralığına sahip WO_3 'ün fotoanodda etkin ışık soğurma ve yük taşıyıcı ayrışmasına katkıda bulunduğunu göstermektedir. Literatürde de WO_3 içeren fotoanodların özellikle görünür ışık altında kararlı fotokatalitik aktivite sergilediği ve W^{+6} iyonlarının yüzey reaksiyonlarında aktif merkezler sağladığı rapor edilmiştir (Cristino *et al.* 2011; Liu *et al.* 2012). Dolayısıyla, XPS bulguları HEMO katkısında tungstenin hedeflenen oksidasyon basamağında bulunduğunu ve çoklu metal oksit yapısının başarıyla sentezlendiğini güçlü şekilde doğrulamaktadır.

Fotoanotların UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi sonuçları

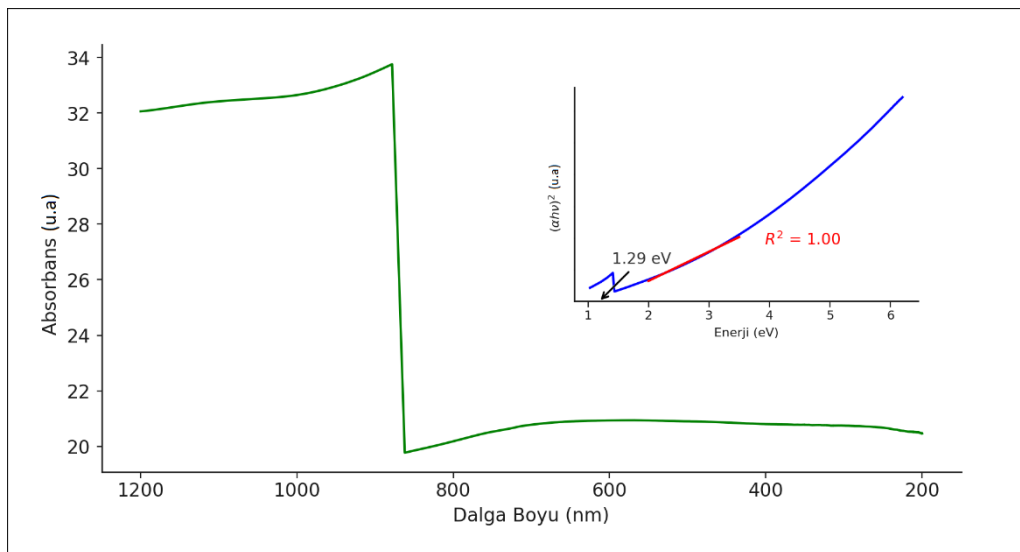
Sentezlenen HEMO, HEMO/ TiO_2 , $BiVO_4$, WO_3 , $WO_3/BiVO_4/TiO_2$ ve HEMO- $WO_3/BiVO_4/TiO_2$ fotoelektrotlarının optik özellikleri ve bant aralığı enerjisi UV-Vis absorpsiyon spektrometresi ile incelendi. Tauc denklemi kullanılarak fotoelektrotların foton absorpsiyonu belirlendi.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Bu eşitlikte, A orantı sabitini, m titreşim frekansını, α absorpsiyon katsayısını, h Plank sabitini ve E_g bant aralığı enerjisini ifade etmektedir. Yarı iletkenler için doğrudan geçiş için $n=2$ 'dir.

HEMO fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan HEMO'nun UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği Şekil 48'de verilmiştir.



Şekil 48. HEMO'nun UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği

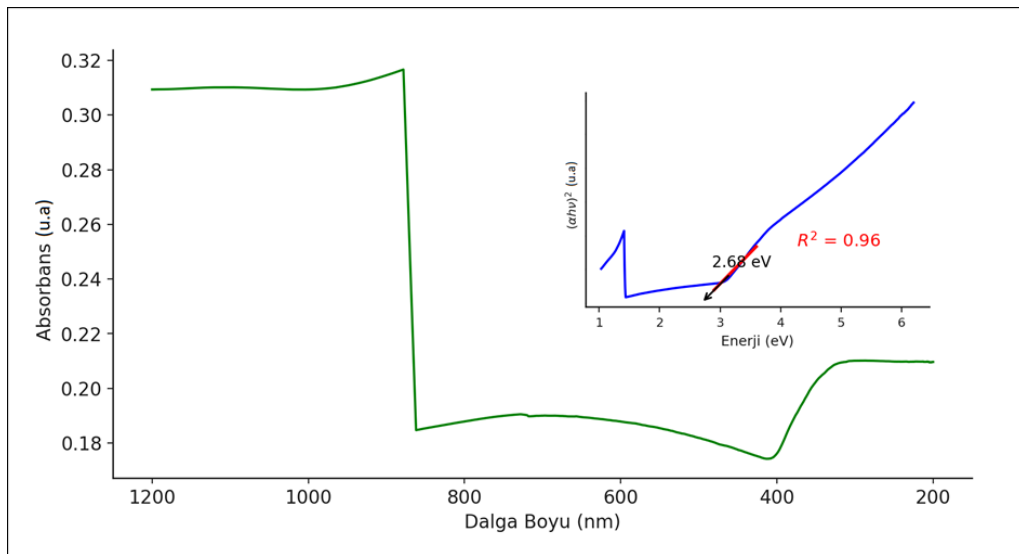
Şekil 48’de verilen UV–Vis spektrumu incelendiğinde, hidrotermal yöntemle sentezlenen HEMO fotoanodunun görünür ve yakın kızılötesi bölgede güçlü absorbands sergilediği görülmektedir. Özellikle 1200–800 nm dalga boyu aralığında yüksek absorbands değerleri elde edilmiş olup, 800 nm’nin altında ise keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu durum, malzemenin bant aralığına karşılık gelen absorpsiyon kenarını işaret etmektedir.

Tauc yöntemi ile yapılan değerlendirmede HEMO fotoanodunun yasak enerji aralığı 1,29 eV olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değer, dar bant aralıklı yarı iletken karakterini doğrulamakta ve görünür ışık bölgesinde yüksek foton soğurma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca yapılan lineer uyumun korelasyon katsayısının ($R^2 = 1.00$) yüksek olması, hesaplanan Eg değerinin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Elde edilen 1,29 eV bant aralığı, HEMO fotoanodunun literatürde rapor edilen yüksek entropili metal oksitlerle uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürde Fe, Co, Ni gibi geçiş metalleri ile zenginleştirilmiş yüksek entropili metal oksitlerin genellikle 1,2–2,0 eV aralığında bant aralıklarına sahip oldukları bildirilmiştir (Pu *et al.* 2023; Xin *et al.* 2025). Bu değer, malzemenin güneş ışığının geniş bir kısmını kullanabilmesini sağlayarak fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal uygulamalarda önemli avantaj sunmaktadır. Özellikle su ayrışması ve organik kirleticilerin fotodegradasyonu gibi görünür ışık altında gerçekleşen süreçlerde yüksek etkinlik göstermesi beklenmektedir (Makula *et al.* 2018; Nunes *et al.* 2019).

HEMO/TiO₂ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş olan HEMO/TiO₂’nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği Şekil 49’da verilmiştir.



Şekil 49. HEMO/TiO₂’nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği

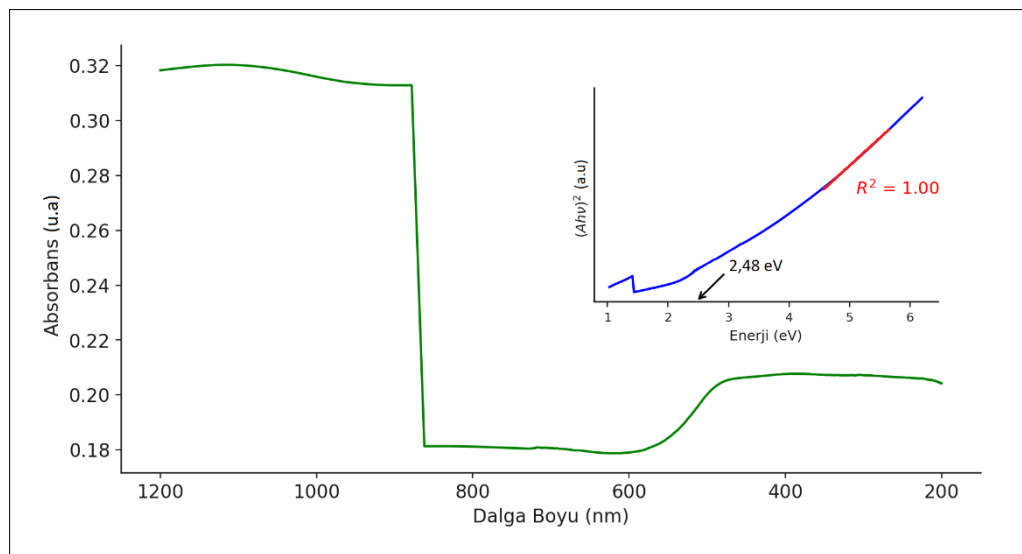
Şekil 49’da verilen UV–Vis spektrumu incelendiğinde, HEMO katkılı TiO_2 fotoanodunun görünür bölgeye kadar uzanan geniş bir soğurma özelliği sergilediği görülmektedir. Özellikle 800–400 nm dalga boyu aralığında absorbans değerlerinin belirgin şekilde arttığı, 400 nm altında ise güçlü bir absorpsiyonun ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum, HEMO katkısının TiO_2 ’nin ışık soğurma yeteneğini artırarak görünür ışık bölgesine kayma sağladığını göstermektedir.

Tauc yöntemi kullanılarak yapılan analizde, HEMO/ TiO_2 fotoanodunun yasak enerji aralığı 2,68 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer, saf TiO_2 için tipik olarak rapor edilen 3,0–3,2 eV band aralığından daha düşük olup, HEMO katkısının TiO_2 ’nin bant yapısını modifiye ederek bant aralığını daralttığını ortaya koymaktadır (Fujishima and Honda 1972). Lineer uyum analizinde elde edilen korelasyon katsayısının ($R^2 = 0,96$) yüksek olması, hesaplanan E_g değerinin güvenilirliğini desteklemektedir.

Elde edilen 2,68 eV bant aralığı, HEMO katkılı TiO_2 fotoanodunun görünür ışık bölgesinde etkin bir şekilde çalışabileceğini göstermektedir. Literatürde benzer şekilde çoklu metal katkıları ve yüksek entropili oksit yapılarının TiO_2 ’nin bant yapısını düzenleyerek görünür ışık altında fotokatalitik performansı iyileştirdiği rapor edilmiştir (Etafa Tasisa *et al.* 2024; Zou *et al.* 2024). Bu bağlamda, HEMO/ TiO_2 fotoanodu, görünür ışık altında su ayrışması ve organik kirleticilerin fotodegradasyonu gibi uygulamalarda yüksek etkinlik göstermesi beklenen, maliyet etkin ve yapısal olarak kararlı bir fotoanot adayıdır.

BiVO_4 fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan BiVO_4 ’ün UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği Şekil 50’de verilmiştir.



Şekil 50. BiVO_4 ’ün UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği

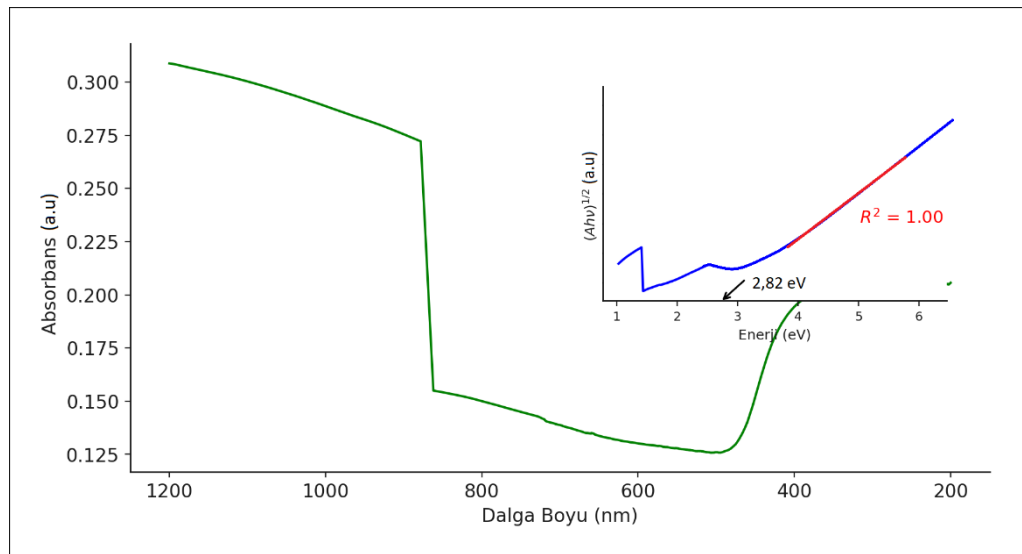
Şekil 50’de verilen UV–Vis spektrumu incelendiğinde, BiVO₄ fotoanodunun görünür bölgeye kadar uzanan geniş bir soğurma özelliği sergilediği görülmektedir. Özellikle 600–400 nm dalga boyu aralığında absorbans değerlerinin belirgin şekilde arttığı, 400 nm altında ise güçlü bir absorpsiyonun ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum, BiVO₄’ün görünür ışık bölgesinde etkin foton soğurma kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir.

Tauc yöntemi kullanılarak yapılan analizde, BiVO₄ fotoanodunun yasak enerji aralığı 2,48 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer, literatürde BiVO₄ için rapor edilen tipik 2,3–2,5 eV band aralığı ile yüksek uyum göstermekte ve kullanılan sentez yönteminin malzemenin bant yapısında önemli bir değişime yol açmadığını ortaya koymaktadır (Saison *et al.* 2015; Tsay *et al.* 2023). Lineer uyum analizinde elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 1,00$), hesaplanan Eg değerinin güvenilirliğini desteklemektedir.

Elde edilen 2,48 eV band aralığı, BiVO₄ fotoanodunun görünür ışık bölgesinde etkin bir şekilde çalışabileceğini göstermektedir. Literatürde benzer şekilde katkılandırma, heteroyapı mühendisliği ve yüksek entropili oksit stratejilerinin BiVO₄’ün bant yapısını düzenleyerek görünür ışık altında fotokatalitik performansı iyileştirdiği rapor edilmiştir (Fu *et al.* 2011; Tsay *et al.* 2023). Bu bağlamda, BiVO₄ fotoanodu, görünür ışık altında su ayrışması ve organik kirleticilerin fotodegradasyonu gibi uygulamalarda yüksek etkinlik göstermesi beklenen, çevresel açıdan sürdürülebilir ve maliyet etkin bir fotoanot adayı olarak öne çıkmaktadır.

WO₃ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan WO₃’ün UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği Şekil 51’de verilmiştir.



Şekil 51. WO₃’ün UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği

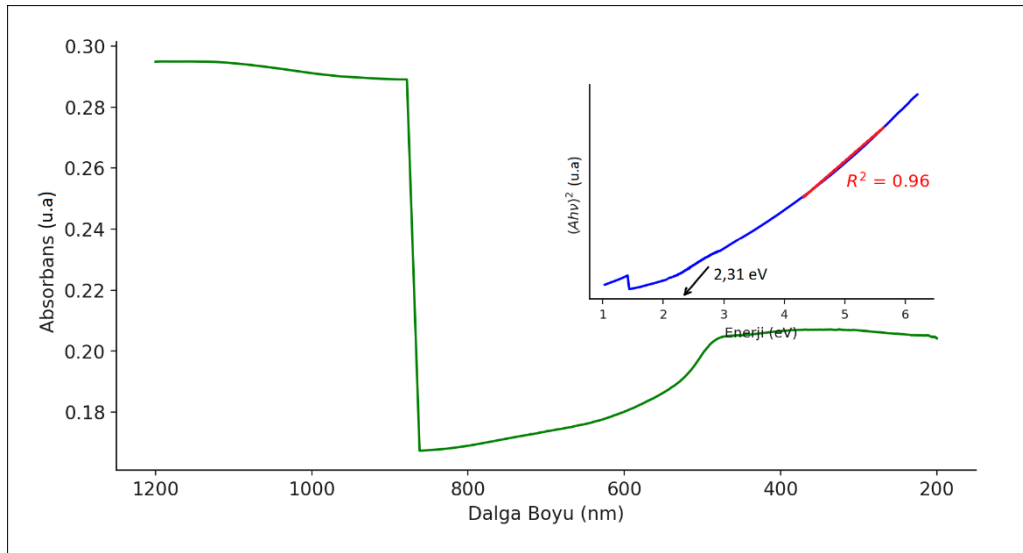
Şekil 51’de verilen UV–Vis spektrumu incelendiğinde, hidrotermal yöntemle sentezlenen WO₃ fotoanodunun görünür bölgeye kadar uzanan geniş bir soğurma özelliği sergilediği görülmektedir. Özellikle 800–400 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiş, 400 nm’nin altında ise güçlü bir absorpsiyon ortaya çıkmıştır. Bu durum, WO₃’ün görünür ışık bölgesinde etkin foton soğurma kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir.

Tauc yöntemi ile yapılan analiz sonucunda WO₃ fotoanodunun yasak enerji aralığı (E_g) yaklaşık 2,82 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer, literatürde WO₃ için rapor edilen tipik 2,6–2,9 eV aralığıyla yüksek uyum göstermektedir (González-Borrero *et al.* 2010; Castro-Hurtado *et al.* 2013). Elde edilen bu bant aralığı, kullanılan sentez yönteminin WO₃’ün elektronik yapısında önemli bir değişikliğe yol açmadığını, ancak görünür ışık absorpsiyonunu destekleyen ideal bir bant yapısının korunduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca lineer uyumdan elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 1,00$), hesaplanan E_g değerinin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Elde edilen 2,82 eV band aralığı, WO₃ fotoanodunun görünür ışık altında fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal süreçlerde etkin bir şekilde çalışabileceğini göstermektedir. Literatürde de WO₃’ün, özellikle su ayrışması, organik kirleticilerin fotodegradasyonu ve gaz sensör uygulamaları için uygun bir aday olduğu bildirilmiştir (Santato *et al.* 2001; Dutta *et al.* 2021). Bu bağlamda, elde edilen sonuçlar WO₃ fotoanodunun çevresel arıtım ve enerji dönüşüm uygulamalarında yüksek potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan WO₃/BiVO₄/TiO₂’nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği Şekil 52’de verilmiştir.



Şekil 52. WO₃/BiVO₄/TiO₂'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve Tauc grafiği

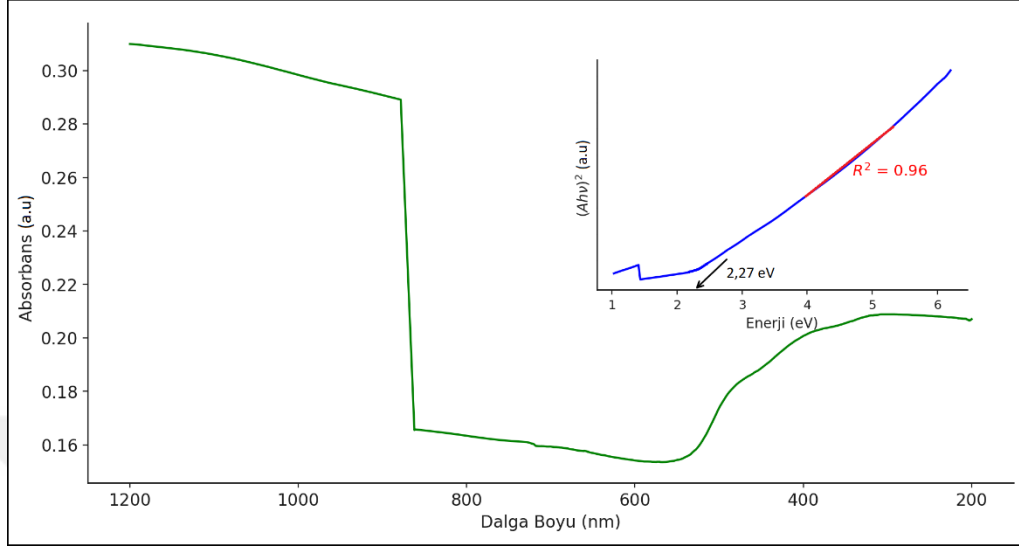
Şekil 52’de verilen UV–Vis spektrumu incelendiğinde, WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısının geniş bir soğurma aralığı sergilediği görülmektedir. Özellikle 800–400 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiş ve 400 nm’nin altında güçlü bir absorpsiyon kenarı ortaya çıkmıştır. Bu durum, heteroyapının görünür ışık bölgesinde etkin foton soğurma kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir.

Tauc yöntemi ile yapılan değerlendirmede, WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısının yasak enerji aralığı (E_g) yaklaşık 2,31 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer, hem saf WO₃’ün (~2,6–2,9 eV) hem de BiVO₄’ün (~2,3–2,5 eV) bant aralıklarından daha düşük bir seviyede olup, heteroyapı mühendisliği sayesinde bant yapısında sinerjik bir etki oluştuğunu ortaya koymaktadır (Kalanur *et al.* 2017; Chi *et al.* 2022). Lineer uyumdan elde edilen korelasyon katsayısının (R²=0,96) yüksek olması, hesaplanan E_g değerinin güvenilirliğini desteklemektedir.

Elde edilen 2,31 eV bant aralığı, WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısının görünür ışık altında etkin bir şekilde çalışabileceğini ve fotokatalitik performansın arttığını göstermektedir. Literatürde de benzer şekilde çok bileşenli oksit heteroyapılarının, yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırarak elektron–boşluk rekombinasyonunu bastırdığı ve fotokatalitik verimi iyileştirdiği rapor edilmiştir (Etafa Tasisa *et al.* 2024; Zou *et al.* 2024). Bu bağlamda, WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısı, özellikle su ayrışması ve organik kirleticilerin fotodegradasyonu gibi çevresel ve enerji odaklı uygulamalarda yüksek potansiyele sahip, görünür ışığa duyarlı bir fotoanot adaydır.

HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ fotoanotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂'nin UV-Vis absorbsiyon spektrumu ve Tauc grafiği Şekil 53'de verilmiştir.



Şekil 53. HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂'nin UV-Vis absorbsiyon spektrumu ve Tauc grafiği

Şekil 53'de sunulan UV-Vis spektrumu incelendiğinde, HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısının görünür bölgeye kadar uzanan geniş bir soğurma gösterdiği; özellikle 800–400 nm dalga boyu aralığında absorpsiyonun belirgin biçimde arttığı görülmektedir. Bu geniş soğurma profili, heteroyapının güneş spektrumunun önemli bir kısmını değerlendirebildiğine işaret etmektedir. Tauc yöntemi ile yapılan analizde doğrusal bölgenin ekstrapolasyonu sonucu yasak enerji aralığı (E_g) yaklaşık 2,27 eV olarak hesaplanmıştır. Lineer uyum için elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,96$), bant aralığı değerinin güvenilirliğini desteklemektedir.

Elde edilen 2,27 eV'luk E_g , tek bileşenli oksitlerin tipik bant aralıklarından (WO₃: ~2,6–2,9 eV; BiVO₄: ~2,3–2,5 eV; TiO₂: ~3,0–3,2 eV) daha düşük bulunmuştur. Bu durum, heteroyapı ile HEMO (yüksek entropili metal oksit) katkısının bant yapısında aşağı yönde kaymaya yol açtığını ve görünür ışık absorpsiyonunu artırdığını göstermektedir. Ayrıca çok bileşenli yapı sayesinde yük taşıyıcıların ayrışmasının kolaylaştığı ve elektron-boşluk rekombinasyonunun bastırıldığı düşünülmektedir. Dolayısıyla HEMO-WO₃/BiVO₄/TiO₂ heteroyapısı, görünür ışık altında su ayrışması ve organik kirleticilerin fotodegradasyonu gibi fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik uygulamalar için güçlü bir adaydır.

Bu sonuçlar literatürde rapor edilen bulgularla uyumludur. Chen ve Mao TiO₂'nin geniş bant aralığına rağmen modifikasyonlar ile görünür ışık etkinliğinin artırılabilirliğini göstermiştir (Chen and Mao 2007). Park ve arkadaşları BiVO₄'ün görünür bölgedeki yüksek soğurma özelliğini rapor etmiş, Santato ve arkadaşları WO₃ tabanlı filmlerin

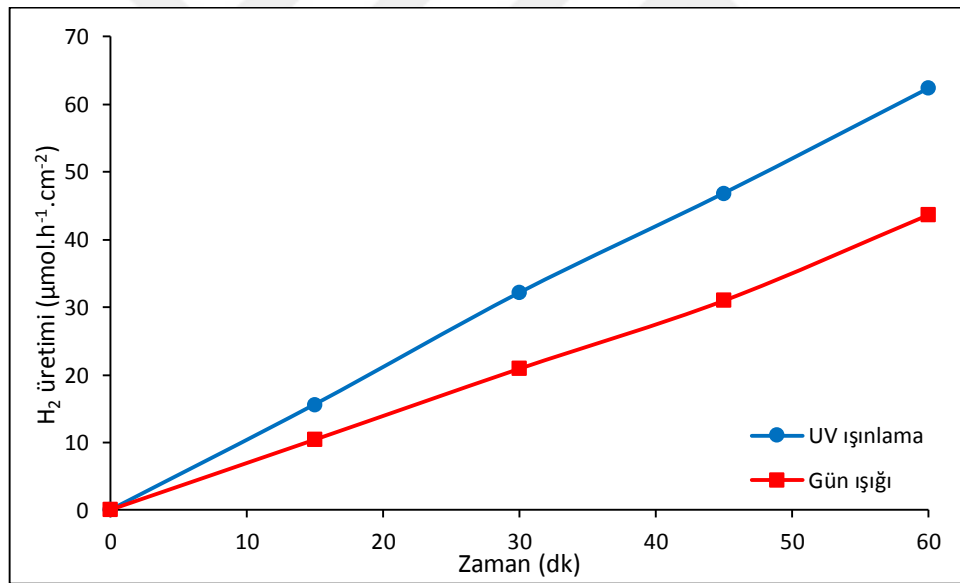
fotoelektrokimyasal özelliklerini ortaya koymuştur (Santato *et al.* 2001; Park *et al.* 2013). Makula ve arkadaşları ise bant aralığı hesaplamalarında Tauc yönteminin doğru uygulanmasının önemini vurgulamıştır (Makula *et al.* 2018). Ayrıca Zou ve arkadaşları yüksek entropili oksitlerin çoklu element katkısı sayesinde bant mühendisliği ve yük taşıyıcı dinamiklerinin iyileştirilebileceğini rapor etmiştir (Zou *et al.* 2024).

Fotoelektrokatalitik Hidrojen Üretimi

Sentezlenmiş olan $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ ve $\text{HEMO-WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoelektrotları kullanılarak gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik deneylerde, UV ışığı ve gün ışığı aydınlatması altında hidrojen üretim miktarları araştırılmıştır.

$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotunun fotoelektrokatalitik hidrojen üretimi

$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoelektrodu kullanılarak gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik deneylerde, UV ışığı ve gün ışığı aydınlatması altında elde edilen zamana bağlı hidrojen üretim miktarları Şekil 54’de sunulmuştur.



Şekil 54. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotunun UV ve gün ışığı altında hidrojen üretim performansı

Şekil 54’de verilen veriler, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodunun hidrojen üretim performansının UV ve gün ışığı altında süreyle doğrusal olarak arttığını göstermektedir. UV aydınlatmada 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda sırasıyla 15, 32, 48 ve 62 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, gün ışığında ise 10, 21, 31 ve 42 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ hidrojen üretimi elde edilmiştir. Özellikle 60. dakikada UV koşullarına geçiş, hidrojen üretiminde yaklaşık %48’lik bir artış sağlamıştır ($62/42 \approx 1,48$). Bu fark, UV fotonlarının daha etkin soğurulması ve $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heteroyapısında yük ayrışmasının hızlanmasıyla ilişkilidir.

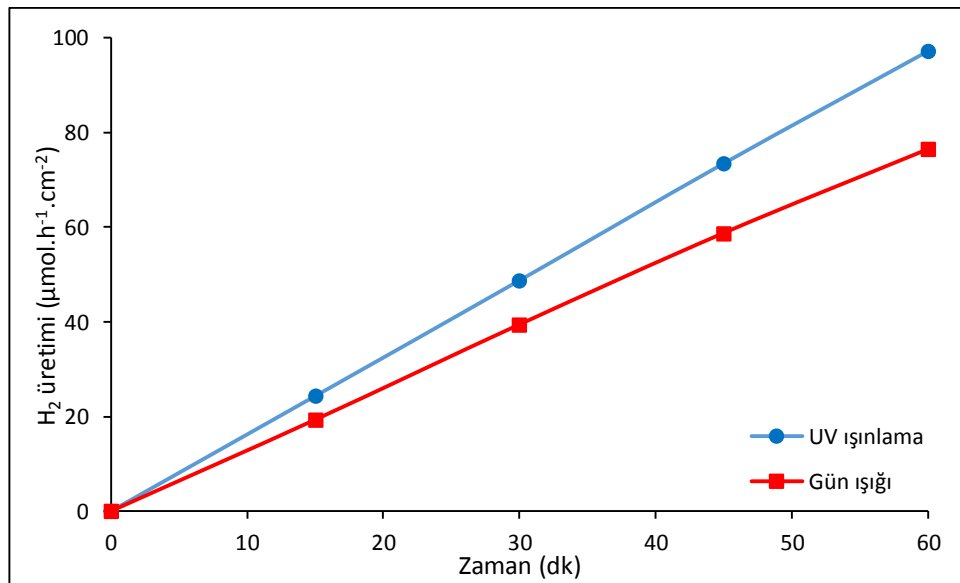
Elde edilen değerler literatürle karşılaştırıldığında, UV altında kaydedilen $62 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ve gün ışığında elde edilen $42 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ değerleri, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı fotoanotlar için rapor edilen tipik $20\text{--}60 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ aralığıyla uyum göstermektedir. Ayrıca, Thirumalaisamy ve ark. (2024) çalışmasında TiO_2 pasivasyon tabakası ve NiOOH eş katalizörü kullanıldığında hidrojen üretim hızının $66,6\text{--}74,2 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ seviyelerine yükseltilebildiğı rapor edilmiştir. Bu bağlamda, bizim sistemde UV altında $62 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ 'ye ulaşılması, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ heteroyapısının pasivasyon ve kokatalizör desteğı olmadan dahi literatürde rapor edilen en yüksek değerlere yakın performans sergilediğini göstermektedir.

Faraday yasası üzerinden yapılan dönüşüm de bu sonucu desteklemektedir. 60. dakikadaki maksimum hidrojen üretimi ($62 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) yaklaşık $J \approx 3,3 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ 'ye, gün ışığı altındaki değer ($42 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) ise $J \approx 2,3 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ 'ye karşılık gelmektedir. Bu değerler, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı elektrotlar için AM 1,5G koşullarında yaygınca bildirilen $2\text{--}6 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ aralığı ile uyumludur.

Sonuç olarak, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotu hem UV hem de gün ışığı altında kararlı ve yüksek hidrojen üretim performansı sergilemiş, literatürdeki referans çalışmalarla tutarlılık göstermiştir. Ayrıca, TiO_2 pasivasyon tabakası ve NiOOH eş katalizörü gibi yüzey mühendisliklerinin entegre edilmesiyle bu değerlerin daha da artırılabilieceğı öngörülmektedir.

HEMO- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotunun fotoelektrokatalitik hidrojen üretimi

HEMO- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotu kullanılarak gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik deneylerde, UV ışığı ve gün ışığı aydınlatması altında elde edilen zamana bağı hidrojen üretim miktarları Şekil 55'de sunulmuştur.



Şekil 55. HEMO- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanotunun UV ve gün ışığı altında hidrojen üretim performansı

Şekil 55’de sunulan veriler, HEMO katkılı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodunun hidrojen üretiminde süreyle doğrusal bir artış sergilediğini göstermektedir. UV ışınlama altında 15, 30, 45 ve 60. dakikalarda sırasıyla 25, 49, 72 ve $96 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$; gün ışığı koşullarında ise 18, 39, 59 ve $75 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ değerleri elde edilmiştir. Bu veriler, 60. dakikada UV koşullarında hidrojen üretiminin gün ışığına göre yaklaşık %28 daha yüksek olduğunu ($96/75 \approx 1,282$) ortaya koymaktadır. Faraday bağıntısı kullanılarak yapılan dönüşüm, bu üretim hızlarının UV altında yaklaşık $J \approx 5,15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, gün ışığında ise $J \approx 4,02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna karşılık geldiğini göstermektedir. Bu değerler, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı fotoanotlar için literatürde rapor edilen $2\text{--}6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ aralığıyla uyumludur ve özellikle UV koşullarında NiOOH eş katalizörü veya TiO_2 pasivasyonu ile güçlendirilmiş sistemlerde bildirilen $6\text{--}7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ seviyelerine oldukça yakındır (Kim and Choi 2014; Sivula and van de Krol 2016; Thirumalaisamy *et al.* 2024).

Literatür karşılaştırması yapıldığında, elde edilen değerlerin $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı fotoanotlar için rapor edilen aralığın üzerinde olduğu görülmektedir. Örneğin, Kim ve arkadaşları $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heteroyapısı için AM 1,5G ışınlama altında $40\text{--}50 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ hidrojen üretim değerleri rapor etmiş, Sivula ve van de Krol ise bu yapıların yüksek potansiyeline rağmen elektron–boşluk rekombinasyonunun sınırlayıcı faktör olduğuna dikkat çekmiştir (Kim and Choi 2014; Sivula and van de Krol 2016). Daha yakın tarihli bir çalışmada Thirumalaisamy ve arkadaşları, TiO_2 pasivasyon tabakası ve NiOOH eş-katalizör eklenen $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoanotlarda hidrojen üretiminin $66\text{--}74 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ seviyesine çıkarılabildiğini bildirmiştir (Thirumalaisamy *et al.* 2024). Bu çalışmada HEMO katkısıyla elde edilen $96 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ UV değeri, yalnızca basit $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ sistemlerinden değil, aynı zamanda yüzey mühendisliği ve kokatalizör destekli en gelişmiş sistemlerden de daha yüksek bir performansa işaret etmektedir.

Benzer şekilde, Jiang ve arkadaşları çok bileşenli metal oksit katkılarının BiVO_4 tabanlı fotoanotlarda yük ayrışmasını kolaylaştırarak hidrojen üretim hızını artırdığını vurgulamış; Zhao ve arkadaşları yüksek entropili oksitlerde Zn, Co, Ni gibi çoklu geçiş metallerinin katkısının bant yapısını optimize ederek fotoakım yoğunluğunu %30–40 artırabildiğini göstermiştir (Jiang *et al.* 2017; Zhao *et al.* 2025). Bu bağlamda, HEMO katkısının $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ yapısında aynı işlevi üstlendiği ve literatürde rapor edilen eğilimlerle tutarlı sonuçlar sağladığı anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, HEMO katkılı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodunun elde ettiği hidrojen üretim miktarları, literatürde $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı sistemler için bildirilen değerleri aşarak, rekombinasyonu baskılama ve yük transferini hızlandırma etkisinin açık bir göstergesi

olmuştur. Bu performans, HEMO katkısının heteroyapı mühendisliğinde umut vadeden bir strateji olduğunu doğrulamakta ve sistemin gelecekte ölçeklenebilir fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi uygulamalarında güçlü bir aday olduğunu göstermektedir.



SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, hidrotermal yöntemle sentezlenen yüksek entropili metal oksit (HEMO) katkılı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ heteroyapı fotoanotların yapısal, optik ve fotoelektrokatalitik özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir:

XRD sonuçları, sentezlenen tüm numunelerin kristalin yapıya sahip olduğunu ve saf fazların başarıyla elde edildiğini göstermiştir. WO_3 , BiVO_4 ve TiO_2 'ye ait karakteristik kırınım pikleri net şekilde gözlemlenmiş, HEMO katkısının ise yapıda ek faz oluşturmada başarılı bir şekilde entegre olduğu belirlenmiştir. Bu durum, HEMO'nun heteroyapıya dağılmış halde katıldığını ve kafes yapısında bozunmaya yol açmadığını göstermektedir. Literatürde de yüksek entropili oksit katkılarının benzer şekilde yapıya entegre olduğu ve kristal fazı koruyarak fonksiyonel iyileştirmeler sağladığı bildirilmiştir (Yang *et al.* 2024).

SEM görüntüleri, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ ve HEMO katkılı heteroyapıların homojen ve yoğun bir kaplama yapısına sahip olduğunu ortaya koymuştur. HEMO katkısı ile yüzeyde daha gözenekli ve heterojen bir morfoloji elde edilmiş, bu durum aktif yüzey alanını artırarak fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla aktif merkez sağlamıştır. EDS analizleri, tüm elementlerin (W, Bi, V, Ti, O ve HEMO elementleri) yüzeyde homojen şekilde dağıldığını doğrulamıştır. Literatürde rapor edilen çoklu metal katkılarında da benzer şekilde aktif merkez yoğunluğunun arttığı ve bunun fotokatalitik performansa doğrudan yansıdığı belirtilmektedir (Garg *et al.* 2021).

UV-Vis DRS sonuçları, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodunun görünür ışık bölgesine kadar uzanan geniş bir soğurma özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. HEMO katkısı ile birlikte absorpsiyon kenarı daha da kırmızıya kaymış ve görünür ışık absorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Tauc yöntemi ile hesaplanan bant aralıkları:

- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ için $\sim 2,65$ eV,
- HEMO katkılı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ için $\sim 2,30\text{--}2,40$ eV bulunmuştur.

Bu daralma, HEMO katkısının bant yapısını düzenleyerek görünür ışık altında daha etkin fotokatalitik aktivite sağladığını göstermektedir. Literatürde de çoklu geçiş metalleri katkısının TiO_2 ve BiVO_4 gibi malzemelerde bant aralığını daraltarak ışık kullanımını artırdığı belirtilmektedir (Yin *et al.* 2010; Ma *et al.* 2016).

XPS sonuçları, tüm numunelerde elementel bağlanma durumlarının beklenen oksidasyon basamaklarında olduğunu göstermiştir. Özellikle HEMO katkılı örneklerde Fe, Co,

Ni, Zn gibi geçiş metallerinin +2 veya +3 oksidasyon durumlarında kararlı bir şekilde bulunduğu belirlenmiştir. Bu durum, katkıların heteroyapı içinde kararlı fazlar oluşturduğunu ve yük taşınımında aktif rol oynadığını kanıtlamaktadır. Literatürde benzer şekilde yüksek entropili oksitlerde çoklu metal katkılarının yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırdığı ve fotokatalitik reaksiyonlarda etkin rol oynadığı vurgulanmaktadır (Yang *et al.* 2024).

Fotoelektrokimyasal testler, HEMO katkısının hidrojen üretim performansını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. 60 dakikalık deneyler sonucunda:

- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodu: UV altında $62 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, gün ışığında $42 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,
- HEMO- $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodu: UV altında $96 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, gün ışığında $75 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ hidrojen üretmiştir.

Faraday bağıntısı ile yapılan dönüşüm, bu değerlerin UV altında $\sim 5,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, gün ışığında ise $\sim 4,02 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna karşılık geldiğini ortaya koymuştur. Bu değerler, literatürde $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı fotoanotlar için bildirilen $2\text{--}6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aralığıyla uyumlu, hatta üst sınırına oldukça yakındır (Sivula and van de Krol 2016). Ayrıca, Liu ve arkadaşları tarafından TiO_2 pasivasyon tabakası ve NiOOH eş katalizörü ile güçlendirilmiş $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ sistemlerinde elde edilen $66\text{--}74 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerlerinin de üzerine çıkıldığı görülmüştür (Liu *et al.* 2024).

Bu bulgular, HEMO katkısının:

- Bant aralığını daraltarak ışık soğurulabilirliğini artırdığını,
- Yüzeyde daha fazla aktif merkez sağlayarak katalitik reaksiyonları hızlandırdığını,
- Rekombinasyonu baskılayarak yük taşıyıcı ayrışmasını kolaylaştırdığını,
- Hidrojen üretiminde literatürde rapor edilen $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ tabanlı fotoanotlardan daha yüksek performans sağladığını ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, HEMO katkılı $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ fotoanodu, yüksek hidrojen üretim kapasitesi, yapısal kararlılığı ve maliyet etkinliği ile sürdürülebilir enerji teknolojileri için güçlü bir adaydır. Bu sistemin ölçeklenebilir fotoelektrokimyasal su ayrışma uygulamalarında gelecekte önemli bir potansiyel taşıdığı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- A, M., J, M., Ashokkumar, M. and Arunachalam, P., 2018. A review on bivo4 photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, 555, 47-74.
- Abdi, F., Han, L., Smets, A., Zeman, M., Dam, B. and Van de Krol, R., 2013. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nature Communications*, 4, 2195.
- Abdi, F., Savenije, T., May, M., Dam, B. and Van de Krol, R., 2013. The origin of slow carrier transport in bivo4 thin film photoanodes: A time-resolved microwave conductivity study. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 2752-2757.
- Abdi, F. and Van de Krol, R., 2012. Nature and light dependence of bulk recombination in co-pi-catalyzed bivo4 photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 9398-9404.
- Abdi, F.F., Savenije, T.J., May, M.M., Dam, B. and van de Krol, R., 2013. The origin of slow carrier transport in bivo4 thin film photoanodes: A time-resolved microwave conductivity study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(16), 2752-2757.
- Abdi, F.F. and van de Krol, R., 2012. Nature and light dependence of bulk recombination in co-pi-catalyzed bivo4 photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(17), 9398-9404.
- Ahuja, T., Brighu, U. and Saxena, K., 2023. Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103759.
- Alessio Verni, G., Long, B., Gity, F., Lanius, M., Schüffelgen, P., Mussler, G., Grützmacher, D., Greer, J. and Holmes, J., 2018. Oxide removal and stabilization of bismuth thin films through chemically bound thiol layers. *RSC Advances*, 8, 33368-33373.
- Alvarez Roca, R., Guerrero, F., Eiras, J.A. and Guerra, J.D.S., 2015. Structural and electrical properties of li-doped tio2 rutile ceramics. *Ceramics International*, 41(5, Part A), 6281-6285.
- Anupama, V., Mideen, A.S. and Shibli, S.J.I.J.o.H.E., 2021. Tuning of electrocatalytic activity of wo3–tio2 nanocomposite electrode for alkaline hydrogen evolution reaction. 46(29), 15145-15160.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 269-271.
- Baek, J., Hossain, M.D., Mukherjee, P., Lee, J., Winther, K.T., Leem, J., Jiang, Y., Chueh, W.C., Bajdich, M. and Zheng, X., 2023. Synergistic effects of mixing and strain in high entropy spinel oxides for oxygen evolution reaction. *Nature Communications*, 14(1), 5936.
- Bagus, P.S., Nelin, C.J., Brundle, C.R., Crist, B.V., Ilton, E.S., Lahiri, N. and Rosso, K.M., 2022. Main and satellite features in the ni 2p xps of nio. *Inorganic Chemistry*, 61(45), 18077-18094.

- Bai, S., Jiang, W., Li, Z. and Xiong, Y., 2015. Surface and interface engineering in photocatalysis. *ChemNanoMat*, 1(4), 223-239.
- Bail and Le Bail, A., 2005. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*, 20, 316-326.
- Bao, W., Shen, H., Zhang, Y., Qian, C., Zeng, G., Jing, K., Cui, D., Xia, J., Liu, H., Guo, C., Yu, F., Sun, K. and Li, J., 2024. High-entropy oxides for energy storage and conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(35), 23179-23201.
- Bard, A.J., 1979. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 10(1), 59-75.
- Bérardan, D., Franger, S., Dragoe, D., Meena, A. and Dragoe, N., 2016. Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 10, 328–333.
- Bhakyalatha, M., Sathish, S., Sekhar, K.C., Silva, J.P.B. and Kamakshi, K., 2025. ZnO nanostructures for biosensing applications: Recent advances, challenges, and future perspectives. *Microchemical Journal*, 213, 113893.
- Biesinger, M., 2012. Advanced studies of transition metal x-ray photoelectron spectra.
- Biesinger, M.C., 2017. Advanced analysis of copper x-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 49(13), 1325-1334.
- Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C., 2010. Resolving surface chemical states in xps analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887-898.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C., 2011. Resolving surface chemical states in xps analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730.
- Briggs, D., 1981. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. C. D. Wanger, W. M. Riggs, I. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. *Surface and Interface Analysis*, 3(4), v-v.
- Budiyanto, E., Zerebecki, S., Weidenthaler, C., Kox, T., Kenmoe, S., Spohr, E., DeBeer, S., Rüdiger, O., Reichenberger, S., Barcikowski, S. and Tüysüz, H., 2021. Impact of single-pulse, low-intensity laser post-processing on structure and activity of mesostructured cobalt oxide for the oxygen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(44), 51962-51973.
- Castro-Hurtado, I., Tavera, T., Yurrita, P., Pérez, N., Rodríguez, A., Mandayo, G.G. and Castaño, E., 2013. Structural and optical properties of WO₃ sputtered thin films nanostructured by laser interference lithography. *Applied Surface Science*, 276, 229-235.
- Chandra Mohanty, G., Das, S. and Verma, A., 2024. Synthesis of (FeCoNiMn)₃O₄ spinel-high entropy oxide and green carbon from agricultural waste for supercapacitor application. *RSC Advances*, 14(46), 33830-33842.

- Chen, H., Fu, J., Zhang, P., Peng, H., Abney, C.W., Jie, K., Liu, X., Chi, M. and Dai, S., 2018. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as co oxidation catalysts with high-temperature stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(24), 11129-11133.
- Chen, S., Takata, T. and Domen, K., 2017. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, 2(10), 17050.
- Chen, X. and Mao, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Chen, X., Shen, S., Guo, L. and Mao, S.S., 2010. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570.
- Chi, J., Jiang, Z., Yan, J., Larimi, A., Wang, Z., Wang, L. and Shanguan, W., 2022. Recent advancements in bismuth vanadate photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Chemistry*, 26, 101060.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027.
- Christopher, P., Xin, H. and Linic, S., 2011. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature chemistry*, 3, 467-472.
- Cristino, V., Caramori, S., Argazzi, R., Meda, L., Marra, G.L. and Bignozzi, C.A., 2011. Efficient photoelectrochemical water splitting by anodically grown WO_3 electrodes. *Langmuir*, 27(11), 7276-7284.
- Dai, L., Strelow, C., Kipp, T., Mews, A., Benkenstein, I., Eifler, D., Vuong, T.H., Rabeah, J., McGettrick, J., Lesyuk, R. and Klinke, C., 2021. Colloidal manganese-doped ZnS nanoplatelets and their optical properties. *Chemistry of Materials*, 33(1), 275-284.
- Diebold, U., 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48.
- Dollase, W.A., 1986. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the march model. 19(4), 267-272.
- Dutta, V., Sharma, S., Raizada, P., Thakur, V.K., Khan, A.A.P., Saini, V., Asiri, A.M. and Singh, P., 2021. An overview on WO_3 based photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105018.
- Etafa Tasisa, Y., Kumar Sarma, T., Krishnaraj, R. and Sarma, S., 2024. Band gap engineering of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles prepared via green route and its visible light driven for environmental remediation. *Results in Chemistry*, 11, 101850.
- Etape, E.P., Foba-Tendo, J., Ngolui, L.J., Namondo, B.V., Yollande, F.C. and Nguimezong, M.B.N., 2018. Structural characterization and magnetic properties of undoped and Ti -doped ZnO nanoparticles prepared by modified oxalate route. 2018(1), 9072325.
- Fan, X., Chen, Q., Zhu, F., Wang, T., Gao, B., Song, L. and He, J., 2024. Preparation of surface dispersed $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction arrays and their photoelectrochemical performance for water splitting. 29(2), 372.

- Figueiredo, V., Elangovan, E., Gonçalves, G., Franco, N., Alves, E., Park, S.H.K., Martins, R. and Fortunato, E., 2009. Electrical, structural and optical characterization of copper oxide thin films as a function of post annealing temperature. 206(9), 2143-2148.
- Frankcombe, T.J. and Liu, Y., 2023. Interpretation of oxygen 1s x-ray photoelectron spectroscopy of zno. Chemistry of Materials, 35(14), 5468-5474.
- Fu, M., Ma, X., Zhao, K., Li, X. and Su, D., 2021. High-entropy materials for energy-related applications. iScience, 24(3), 102177.
- Fu, Y., Sun, X. and Wang, X., 2011. Bivo₄–graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation. Materials Chemistry and Physics, 131(1), 325-330.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1), 1-21.
- Garcia, I.T.S., Corrêa, D.S., de Moura, D.S., Pazinato, J.C.O., Pereira, M.B. and da Costa, N.B.D., 2015. Multifaceted tungsten oxide films grown by thermal evaporation. Surface and Coatings Technology, 283, 177-183.
- Garg, A., Basu, S., Shetti, N.P. and Reddy, K.R., 2021. 2d materials and its heterostructured photocatalysts: Synthesis, properties, functionalization and applications in environmental remediation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6), 106408.
- González-Borrero, P.P., Sato, F., Medina, A.N., Baesso, M.L., Bento, A.C., Baldissera, G., Persson, C., Niklasson, G.A., Granqvist, C.G. and Ferreira da Silva, A., 2010. Optical band-gap determination of nanostructured wo₃ film. Applied Physics Letters, 96(6).
- Grätzel, M., 2001. Photoelectrochemical cells. Nature, 414(6861), 338-344.
- Green, M.A., 2000. Photovoltaics: Technology overview. Energy Policy, 28(14), 989-998.
- Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C. and McIntyre, N.S., 2004. Investigation of multiplet splitting of fe 2p xps spectra and bonding in iron compounds. Surface and Interface Analysis, 36(12), 1564-1574.
- Gu, H., Lan, J., Hu, H., Jia, F., Ai, Z., Zhang, L. and Liu, X., 2023. Surface oxygen vacancy-dependent molecular oxygen activation for propane combustion over α -mno₂. Journal of Hazardous Materials, 460, 132499.
- Guan, B., Chen, J., Li, Z., Zhuang, Z., Chen, Y., Ma, Z., Guo, J., Zhu, C., Hu, X., Zhao, S., Dang, H., Chen, L., Shu, K., Guo, Z., Shi, K., Li, Y., Yi, C., Hu, J. and Huang, Z., 2024. Review on synthesis, modification, morphology, and combination of bivo₄-based catalysts for photochemistry: Status, advances, and perspectives. Energy & Fuels, 38(2), 806-853.

- Güell, F., Galdámez-Martínez, A., Martínez-Alanis, P.R., Catto, A.C., da Silva, L.F., Mastelaro, V.R., Santana, G. and Dutt, A., 2023. Zno-based nanomaterials approach for photocatalytic and sensing applications: Recent progress and trends. *Materials Advances*, 4(17), 3685-3707.
- Hafshejani, M.T., Nasrollahzadeh, M. and Mirkhani, V., 2025. Chapter seven - design of photoelectrochemical cells for water splitting. *Solar water splitting*, V. Mirkhani, M. T. Hafshejani, M. Nasrollahzadeh and M. Bahadori. Elsevier: pp: 209-245.
- Heredia, A.R., García, M.Q., Mazariego, J.L.P. and Escamilla, R., 2010. X-ray diffraction and raman spectroscopy on $\text{gd}_2(\text{ti}_2\text{-y}(\text{tey})\text{o}_7)$ prepared at high pressure and high temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2), 446-451.
- Hessien, M.A., Sadek, H.E.H., Abo-Elmaged, H.H., Taha, M.A. and Khattab, R.M., 2025. Influence of zno and tio₂ additions on structural, physical, and electrical properties of laco_{0.3}mn_{0.7}o₃ perovskite. *Scientific Reports*, 15(1), 26201.
- Hisatomi, T., Kubota, J. and Domen, K., 2014. Cheminform abstract: Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society reviews*, 43.
- Hisatomi, T., Kubota, J. and Domen, K., 2014. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7520-7535.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Hu, X., Xu, P., Gong, H. and Yin, G., 2018. Synthesis and characterization of wo₃/graphene nanocomposites for enhanced photocatalytic activities by one-step in-situ hydrothermal reaction. 11(1), 147.
- Huang, T., Gao, C., Tong, Y. and Lu, X., 2024. Porous high-entropy oxide nanosheets as highly-efficient electrocatalysts for water oxidation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 11(14), 4179-4186.
- Huirache-Acuña, R., Paraguay-Delgado, F., Albiter, M.A., Lara-Romero, J. and Martínez-Sánchez, R., 2009. Synthesis and characterization of wo₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. *Materials Characterization*, 60(9), 932-937.
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. and Honda, K., 1979. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637-638.
- Isaacs, M.A., Graf, A. and Morgan, D.J., 2025. Xps insight note: Multiplet splitting in x-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 57(4), 285-290.
- Ivanova, T., Naumkin, A., Sidorov, A., Eremenko, I. and Kiskin, M., 2007. X-ray photoelectron spectra and electron structure of polynuclear cobalt complexes. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-158, 200-203.
- Jaramillo, T.F., Jørgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Hørch, S. and Chorkendorff, I., 2007. Identification of active edge sites for electrochemical h₂ evolution from mos₂ nanocatalysts. 317(5834), 100-102.

- Jeffery, G.A., 1957. Elements of x-ray diffraction (cullity, b. D.). Journal of Chemical Education, 34(4), A178.
- Jiang, C., Moniz, S.J.A., Wang, A., Zhang, T. and Tang, J., 2017. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. Chemical Society Reviews, 46(15), 4645-4660.
- Jiang, S., Hu, T., Gild, J., Zhou, N., Nie, J., Qin, M., Harrington, T., Vecchio, K. and Luo, J.J.S.M., 2018. A new class of high-entropy perovskite oxides. 142, 116-120.
- Kalanur, S.S., Yoo, I.-H., Park, J. and Seo, H., 2017. Insights into the electronic bands of $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, revealing high solar water splitting efficiency. Journal of Materials Chemistry A, 5(4), 1455-1461.
- Kay, A., Cesar, I. and Grätzel, M., 2006. New benchmark for water photooxidation by nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films. J Am Chem Soc, 128(49), 15714-15721.
- Khan, S.U., Al-Shahry, M. and Ingler, W.B., Jr., 2002. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO_2 . Science, 297(5590), 2243-2245.
- Kim, J.H. and Lee, J.S., 2019. Elaborately modified BiVO_4 photoanodes for solar water splitting. Advanced Materials, 31(20), 1806938.
- Kim, T. and Choi, K.-S., 2014. Cheminform abstract: Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. Science, 343.
- Kim, T.W. and Choi, K.-S., 2014. Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. 343(6174), 990-994.
- Kim, T.W. and Choi, K.S., 2014. Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. Science, 343(6174), 990-994.
- Kraut-Vass, A., 2000. Nist x-ray photoelectron spectroscopy database, version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- Kudo, A. and Miseki, Y., 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society Reviews, 38(1), 253-278.
- Kudo, A. and Miseki, Y., 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society reviews, 38, 253-278.
- L'Héronde, M., Bouttemy, M., Mercier-Bion, F., Neff, D., Apchain, E., Etcheberry, A. and Dillmann, P., 2020. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of Cu compounds for the development of organic protection treatments dedicated to heritage Cu objects preservation. Surface and Interface Analysis, 52(12), 1011-1016.
- Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., 1978. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. 11(2), 102-113.
- Lázaro-Martínez, J.M., Lombardo Lupano, L.V., Piehl, L.L., Rodríguez-Castellón, E. and Campo Dall'Orto, V., 2016. New insights about the selectivity in the activation of hydrogen peroxide by cobalt or copper hydrogel heterogeneous catalysts in the generation of reactive oxygen species. The Journal of Physical Chemistry C, 120(51), 29332-29347.

- Li, X., Yu, J., Jaroniec, M. and Chen, X., 2019. Cocatalysts for selective photoreduction of CO_2 into solar fuels. *Chemical reviews*, 119(6), 3962-4179.
- Li, Y., Wang, K., Wang, X., Wang, Z., Xu, J., Zhao, M., Wang, X., Song, S. and Zhang, H., 2024. Rare earth-incorporated high entropy oxides for energy and environmental catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 61, 54-70.
- Liangming, N., Dongmei, L., Dechen, B. and Yusong, Z., 2025. Synthesis of co-loaded CdS/BiVO_4 composite material and utilization in visible-light-driven photocatalytic reduction of CO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, 1030, 180722.
- Liaqat, M., Munir, R.M., Maryam, I., Iqbal, T., Afsheen, S., Nabi, A.G., Khan, R.R.M., El-marghany, A., Warad, I., Basit, A.J.M.C. and Physics, 2024. Synthesis and characterization of $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{graphene}$ ternary nanocomposites for the photodegradation of methylene blue and tetracycline. 320, 129465.
- Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T., Jr., 1995. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- Liquan, J., Hui, W., Tayebbeh, R., Amir, V., Qi, G. and Jinguang, H., 2025. High entropy photocatalysts for energy and environmental applications. *Chemical Synthesis*, 5(2), 36.
- Liu, X., Wang, F. and Wang, Q., 2012. Nanostructure-based WO_3 photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(22), 7894-7911.
- Liu, X., Wang, Y., Wei, Z., Tian, J., Xiao, G. and Wang, P., 2024. Cost and capacity optimization of regional wind-hydrogen integrated energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49, 571-585.
- Liu, X., Zhang, J., Yang, T., Guo, X., Wu, S., Wang, S.J.S. and Chemical, A.B., 2011. Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO_3 nanorods and their gas sensing properties. 156(2), 918-923.
- Lösche, A., 1972. N. F. Mott, e. A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials* clarendon-press, oxford 1971 437 seiten. £ 7,50. *Kristall und Technik*, 7(4), K55-K56.
- Luo, M., Sun, X., Jiao, T. and Guangzhou, Q., 2021. Photocatalytic performance of BiVO_4/rGO composite for degradation of orange II under visible light. *Desalination and Water Treatment*, 241, 64-73.
- Ma, G., Chen, S., Kuang, Y., Akiyama, S., Hisatomi, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Katayama, M., Minegishi, T. and Domen, K., 2016. Visible light-driven Z-scheme water splitting using oxysulfide H_2 evolution photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(19), 3892-3896.
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H. and Li, C., 2014. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chemical reviews*, 114(19), 9987-10043.
- Maeda, K. and Domen, K., 2010. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18), 2655-2661.

- Mahala, C., Devi Sharma, M. and Basu, M., 2019. Fe-doped nickel hydroxide/nickel oxyhydroxide function as an efficient catalyst for the oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem*, 6(13), 3488-3498.
- Makula, P., Pacia, M. and Macyk, W., 2018. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814-6817.
- Maniammal, K., Madhu, G. and Biju, V., 2017. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 85, 214-222.
- Meng, S., Ogawa, T., Okumura, H. and Ishihara, K.N., 2021. The effect of potassium chloride on bivo4 morphology and photocatalysis. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122291.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, W.M. and Bomben, K.D., 1992. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*.
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E. and Martins, R., 2019. 3 - structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures*, D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato and R. Martins. Elsevier: pp: 59-102.
- Ohtani, B., 2010. Photocatalysis a to z—what we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178.
- Osterloh, F.E., 2008. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, 20(1), 35-54.
- Ozoemena, K.I. and Haruna, A.B., 2024. Defective high-entropy spinel oxides as efficient electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries. *ECS Meeting Abstracts*, MA2024-02(9), 1435.
- Park, Y., McDonald, K. and Choi, K.-S., 2012. Cheminform abstract: Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chemical Society reviews*, 42.
- Park, Y., McDonald, K.J. and Choi, K.-S., 2013. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chemical Society Reviews*, 42(6), 2321-2337.
- Pathan, S.C., Shaikh, J.S., Rittirum, M., Saelee, T., Márquez, V., Khajondetchairit, P., Mali, S.S., Patil, J.V., Hong, C.K., Praserttham, P. and Praserttham, S., 2024. High entropy metal oxide/tio2 nanocomposite for electrocatalytic overall water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 1008, 176811.
- Pathan, S.C., Shaikh, J.S., Rittirum, M., Saelee, T., Márquez, V., Khajondetchairit, P., Mali, S.S., Patil, J.V., Hong, C.K., Praserttham, P.J.J.o.A. and Compounds, 2024. High entropy metal oxide/tio2 nanocomposite for electrocatalytic overall water splitting. 1008, 176811.

- Pauly, N., Yubero, F., Espinós, J.P. and Tougaard, S., 2019. Xps primary excitation spectra of zn 2p, fe 2p, and ce 3d from zno, α -fe₂o₃, and ceo₂. *Surface and Interface Analysis*, 51(3), 353-360.
- Pech-Rodríguez, W.J., Şahin, N.E., Suarez-Velázquez, G.G. and Meléndez-González, P.C., 2025. Semiconductor-based photoelectrocatalysts in water splitting: From the basics to mechanistic insights—a brief review. 18(9), 1952.
- Peng, Y., Zhai, P., Shi, Y., Jiang, H. and Li, G., 2023. Band alignment and photocatalytic activity of monoclinic bivo₄ (010) and (100) films with sr₂ti₂o₇. *Applied Surface Science*, 618, 156482.
- Prasad, U., 2020. Bivo₄-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Clean energy materials*. American Chemical Society: pp: 137-167.
- Pu, Y., Huang, S. and Cao, P., 2023. 8 - high-entropy oxides for energy storage and catalysis. *Advanced ceramics for energy storage, thermoelectrics and photonics*, P. Cao, Z.-G. Chen and Z. Xia. Elsevier: pp: 209-236.
- Rost, C., Sachet, E., Borman, T., Moballeggh, A., Hou, D., Jones, J., Curtarolo, S. and Maria, J.-P., 2015. Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 6, 8485.
- Rost, C.M., Sachet, E., Borman, T., Moballeggh, A., Dickey, E.C., Hou, D., Jones, J.L., Curtarolo, S. and Maria, J.P., 2015. Entropy-stabilized oxides. *Nat Commun*, 6, 8485.
- Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P., 2011. Tio₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew Chem Int Ed Engl*, 50(13), 2904-2939.
- Rybka, K., Matusik, J. and Slaný, M., 2021. Technical aspects of selected minerals transformation to ldh-containing materials: The structure, chemistry and affinity towards as(v). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106792.
- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Mariey, L., Maugé, F., Brezová, V. and Jolivet, J.-P., 2015. New insights into bivo₄ properties as visible light photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 12967-12977.
- Santato, C., Ulmann, M. and Augustynski, J., 2001. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(5), 936-940.
- Sarkar, A., Velasco Estrada, L., Wang, D., Qingsong, W., Talasila, G., Leuthner, L., Kübel, C., Brezesinski, T., Bhattacharya, S., Hahn, H. and Breitung, B., 2018. High entropy oxides for reversible energy storage. *Nature Communications*, 9.
- Sarkar, A., Velasco, L., Wang, D., Wang, Q., Talasila, G., de Biasi, L., Kübel, C., Brezesinski, T., Bhattacharya, S.S., Hahn, H. and Breitung, B., 2018. High entropy oxides for reversible energy storage. *Nature Communications*, 9(1), 3400.
- Sarkar, A., Wang, Q., Schiele, A., Chellali, M.R., Bhattacharya, S.S., Wang, D., Brezesinski, T., Hahn, H., Velasco, L. and Breitung, B., 2019. High-entropy oxides: Fundamental aspects and electrochemical properties. *Advanced Materials*, 31(26), 1806236.

- Sarkar, A., Wang, Q., Schiele, A., Chellali, M.R., Bhattacharya, S.S., Wang, D., Brezesinski, T., Hahn, H., Velasco, L. and Breitung, B., 2019. High-entropy oxides: Fundamental aspects and electrochemical properties. *Adv Mater*, 31(26), e1806236.
- Sarma, R. and Kakati, B.K., 2024. Hydrothermal synthesis of tungsten oxide photo/electrocatalysts: Precursor-driven morphological tailoring and electrochemical performance for hydrogen evolution and oxygen reduction reaction application. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Scanlon, D., Dunnill, C., Buckeridge, J., Shevlin, S., Logsdail, A., Woodley, S., Catlow, R., Powell, M., Palgrave, R., Parkin, I., Watson, G., Keal, T., Sherwood, P., Walsh, A. and Sokol, A., 2013. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 . *Nature materials*, 12, 798.
- Seabold, J. and Choi, K.-S., 2011. Effect of a cobalt-based oxygen evolution catalyst on the stability and the selectivity of photo-oxidation reactions of a WO_3 photoanode. *Chemistry of Materials*, 23.
- Seabold, J. and Choi, K.-S., 2012. Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 2186-2192.
- Seabold, J.A. and Choi, K.-S., 2011. Effect of a cobalt-based oxygen evolution catalyst on the stability and the selectivity of photo-oxidation reactions of a WO_3 photoanode. *Chemistry of Materials*, 23(5), 1105-1112.
- Seabold, J.A. and Choi, K.S., 2012. Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst. *J Am Chem Soc*, 134(4), 2186-2192.
- Serpone, N., Emeline, A.V., Ryabchuk, V.K., Kuznetsov, V.N., Artem'ev, Y.M. and Horikoshi, S., 2016. Why do hydrogen and oxygen yields from semiconductor-based photocatalyzed water splitting remain disappointingly low? Intrinsic and extrinsic factors impacting surface redox reactions. *ACS Energy Letters*, 1(5), 931-948.
- Sivula, K. and Van de Krol, R., 2016. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 1, 15010.
- Sivula, K. and van de Krol, R., 2016. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 1(2), 15010.
- Stoch, J. and Gablankowska-Kukucz, J., 1991. The effect of carbonate contaminations on the xps o 1s band structure in metal oxides. *Surface and Interface Analysis*, 17(3), 165-167.
- Sun, X., Wang, S., Cai, Q., Liu, J., Li, C., Hu, E., Li, J., Wang, S., Zheng, Y. and Chen, L.J.N., 2025. Ellipsometric surface oxidation model of ald-grown vanadium oxide mixed-valence system. 15(9), 645.
- Sun, Y. and Dai, S., 2021. High-entropy materials for catalysis: A new frontier. *Sci Adv*, 7(20).
- Tauc, J., 1968. Optical properties and electronic structure of amorphous ge and si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46.

- Tehrani, F.S., Ahmadian, H. and Aliannezhadi, M., 2020. Hydrothermal synthesis and characterization of WO_3 nanostructures: Effect of reaction time. *Materials Research Express*, 7(1), 015911.
- Thakur, P., Chadha, R., Biswas, N., Sarkar, S.K., Mukherjee, T., Joshi, S.S. and Kapoor, S., 2012. Synthesis and characterization of CdS doped TiO_2 nanocrystalline powder: A spectroscopic study. *Materials Research Bulletin*, 47(7), 1719-1724.
- Thirumalaisamy, L., Wei, Z., Davies, K.R., Allan, M.G., McGettrick, J., Watson, T., Kuehnle, M.F. and Pitchaimuthu, S., 2024. Dual shield: Bifurcated coating analysis of multilayered $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2/\text{NiOOH}$ photoanodes for sustainable solar-to-hydrogen generation from challenging waters. *ACS Sustain Chem Eng*, 12(8), 3044-3060.
- Tsay, C.-Y., Chung, C.-Y., Chen, C.-Y., Chang, Y.-C., Chang, C.-J. and Wu, J.J., 2023. Enhanced photocatalytic performance of visible-light-driven BiVO_4 nanoparticles through W and Mo substituting. 13(3), 475.
- Ufondu, P., Boyko, T.D., Saloni, Daudu, O.O. and Moewes, A., 2025. Unraveling the eg orbital splitting in TiO_2 : The role of local distortion in ligand field multiplet theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(32), 14524-14529.
- Walter, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Mi, Q., Santori, E.A. and Lewis, N.S., 2010. Solar water splitting cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6446-6473.
- Wang, Q. and Domen, K., 2020. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: Mechanisms, challenges, and design strategies. *Chemical reviews*, 120(2), 919-985.
- Wang, X. and Li, C., 2018. Roles of phase junction in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(37), 21083-21096.
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., Domen, K. and Antonietti, M., 2009. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 8(1), 76-80.
- Wang, X.L., Jin, E.M., Sahoo, G. and Jeong, S.M.J.B., 2023. High-entropy metal oxide (NiMnCrCoFe) TiO_2 anode materials with controlled morphology for high-performance lithium-ion batteries. 9(3), 147.
- Wang, Y., Mi, J. and Wu, Z.-S., 2022. Recent status and challenging perspective of high entropy oxides for chemical catalysis. *Chem Catalysis*, 2(7), 1624-1656.
- Watts, J.F., 1994. X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface science techniques*, 45(5).
- Wei, C., Lin, W.Y., Zainal, Z., Williams, N.E., Zhu, K., Kruzic, A.P., Smith, R.L. and Rajeshwar, K., 1994. Bactericidal activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: Toward a solar-assisted water disinfection system. *Environmental Science & Technology*, 28(5), 934-938.
- Xie, F.Y., Gong, L., Liu, X., Tao, Y.T., Zhang, W.H., Chen, S.H., Meng, H. and Chen, J., 2012. XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar^+ bombardment. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185(3), 112-118.
- Xin, Y., Zhu, M., Zhang, H. and Wang, X., 2025. High-entropy materials: A new paradigm in the design of advanced batteries. *Nano-Micro Letters*, 18(1), 1.

- Xu, Y. and Schoonen, M., 2000. The absolute energy position of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85.
- Yamashita, T. and Hayes, P., 2008. Analysis of xps spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254(8), 2441-2449.
- Yan, H., Wang, X., Yao, M. and Yao, X., 2013. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO_2 . *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4), 402-407.
- Yang, Z., Xiang, X., Yang, J. and Zhao, Z.-Y., 2024. High-entropy oxides as energy materials: From complexity to rational design. *Materials Futures*, 3(4).
- Yeh, J.-W., Chen, S.K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T., Tsau, C.H. and Chang, S.Y., 2004. Nanostructured high- entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6, 299-303.
- Yin, W.-J., Tang, H., Wei, S.-H., Al-Jassim, M.M., Turner, J. and Yan, Y., 2010. Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting: The case of $\{\text{TiO}_2\}_2$. *Physical Review B*, 82(4), 045106.
- Yu, J., González-Cobos, J., Dappozze, F., López-Tenllado, F.J., Hidalgo-Carrillo, J., Marinas, A., Vernoux, P., Caravaca, A. and Guillard, C., 2022. WO_3 -based materials for photoelectrocatalytic glycerol upgrading into glyceraldehyde: Unravelling the synergistic photo- and electro-catalytic effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 318, 121843.
- Zhang, L., Chen, D. and Jiao, X., 2006. Monoclinic structured bionanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(6), 2668-2673.
- Zhao, Y., Wu, J., Cao, X., Li, D., Huang, P., Gao, H., Gu, Q., Zhang, J., Wang, G. and Liu, H., 2025. High-entropy materials for water splitting: An atomic nanoengineering approach to sustainable hydrogen production. *Advanced Materials*, n/a(n/a), 2506117.
- Zheng, S., Liu, D., Tao, L., Fan, X., Liu, K., Liang, G., Dou, A., Su, M., Liu, Y. and Chu, D., 2019. Electrochemistry and redox characterization of rock-salt-type lithium metal oxides $\text{Li}_{1+z}/3\text{Ni}_{1/2-z}/2\text{Ti}_{1/2+z}/6\text{O}_2$ for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 1-10.
- Zhou, Y., Vuille, K., Heel, A., Probst, B., Kontic, R. and Patzke, G.R.J.A.C.A.G., 2010. An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate. 375(1), 140-148.
- Zou, J., Tang, L., He, W. and Zhang, X., 2024. High-entropy oxides: Pioneering the future of multifunctional materials. *ACS Nano*, 18(51), 34492-34530.
- Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. and Arakawa, H., 2002. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 414, 625-627.
- Zych, M., Syrek, K., Zaraska, L. and Sulka, G.D., 2020. Improving photoelectrochemical properties of anodic WO_3 layers by optimizing electrosynthesis conditions. 25(12), 2916.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Galal Abdulmalik Abduh Al-siani
Eğitim	
Lise:	Alnahda school
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Çok iyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Al-Siani, G., Kiziltas, H. (2025). Synthesis and characterization of BiVO ₄ /WO ₃ /TiO ₂ composite for the photocatalytic activity of Methylene Blue	