



**FARKLI YARI İLETKEN NANOPARÇACIK KATKILI
CoO TABANLI HETEROJEKSİYON KOMPOZİT
FOTOELEKTROTLARIN HİDROTERMAL
YÖNTEMLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
FOTOELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
BELİRLENMESİ**

Mehmet Koray ÇELİK

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2024

(Her hakkı saklıdır)

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

**FARKLI YARI İLETKEN NANOPARÇACIK KATKILI CoO TABANLI
HETEROJEKSİYON KOMPOZİT FOTOELEKTROTLARIN HİDROTERMAL
YÖNTEMLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOELEKTROKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

Production of different semiconductor nanoparticle added CoO based heterojunction composite photoelectrodes by hydrothermal method, characterization and determination of their photoelectrocatalytic activities

DOKTORA TEZİ

Mehmet Koray ÇELİK

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Erzurum
Şubat, 2024

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Mehmet Koray ÇELİK tarafından hazırlanan “Farklı Yarı İletken Nanoparçacık Katkılı CoO Tabanlı Heterojeksiyon Kompozit Fotoelektrotların Hidrotermal Yöntemle Üretimi, Karakterizasyonu ve Fotoelektrokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi” başlıklı çalışması 29/02/2024 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Enes ŞAYAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Taner TEKİN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ensar OĞUZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Tuba YETİM <i>Eruzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI <i>Van Yüzüncü Yıl 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.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FHD-2021-9103

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.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında sunulan “Farklı Yarı İletken Nanoparçacık Katkılı CoO Tabanlı Heterojeksyon Kompozit Fotoelektrotların Hidrotermal Yöntemle Üretimi, Karakterizasyonu ve Fotoelektrokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi” 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	8	30
Kuramsal Temeller	14	30
Materyal ve Yöntem	2	35
Bulgular ve Tartışma	5	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	5	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.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Mehmet Koray ÇELİK	Prof. Dr. Taner TEKİN
29.2.2024	29.2.2024
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 Prof. Dr. Taner TEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan Sayın Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serdar ARAL'a, Sayın 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.

FHD-2021-9103 kodlu proje ile tez çalışmama maddi destek sunan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim. YÖK-100/2000 Öncelikli Alanlar (Mikro-Nanoteknoloji Bilim Dalı) doktora burs programından dolayı, Yüksek Öğretim Kurulu (YÖK)'na, destekleri için 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. Ayrıca doktora çalışmalarım boyunca yardımını ve desteğini her daim gördüğüm eşim Elif ÇELİK'e ve oğlum Doruk ÇELİK'e sonsuz teşekkür ederim.

Mehmet Koray ÇELİK

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FARKLI YARI İLETKEN NANOPARÇACIK KATKILI CoO TABANLI HETEROJEKSİYON KOMPOZİT FOTOELEKTROTLARIN HİDROTHERMAL YÖNTEMLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Mehmet Koray ÇELİK

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Amaç: Küresel ölçekte artan enerji ihtiyaçlarına ilaveten çevre kirliliği problemlerine çözüm bulmak için gerçekleştirilen araştırmalar son yıllarda yaygın olarak artmış durumdadır. Bu ihtiyaçları karşılamak için kullanılan teknolojilerin en etkililerinden biri olan fotoelektrokataliz, yeşil teknolojilere olan ilgiyi artırarak fotokatalitik ve elektrokatalitik yöntemlere kıyasla kirleticiler üzerinde oldukça etkin bir giderim verimliliği ve etkili H₂ üretimi göstermektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında FEK teknolojisi için oldukça etkin olan CoO tabanı üzerine çeşitli metal oksitlerle (Bi₂O₃, SnO, ZnO, CdO, NiO ve Ag₂O) katkılama işlemi yapılarak elde edilen fotoelektrotların fotoelektrokatalitik (FEK) aktivitelerinin artırılması amaçlanmaktadır.

Yöntem: Bu tez kapsamında üretilen Bi₂O₃, SnO, ZnO, CdO, NiO ve Ag₂O katkılı CoO fotoelektrotlar hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve doktor blade yöntemi kullanılarak ITO üzerine kaplaması gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen fotoelektrotların karakterizasyon araştırmaları için SEM-EDS, TEM, XRD, XPS, FTIR ve UV-Vis analizlerinden, FEK aktivitelerinin incelenmesinde metil orange boyarmaddesi üzerindeki gideriminden faydalanılmıştır. FEK denemelerde, 0,1M Na₂SO₄ ve 20 ppm metil orange içeren 400 ml çözelti, 44W/m²'lik ışık şiddeti, 0,6V'luk çalışma voltajı ve 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen CoO fotoelektrotlarının krizantem çiçeği benzeri yapısının başarıyla sentezlendiği SEM görüntüleriyle kanıtlanmıştır. Katkılanan nanoparçacıkların CoO fotoelektrotunun krizantem çiçeği benzeri yapraklarına tutunduğu TEM görüntüleriyle ve kimyasal bağ kurduğu FTIR, XRD ve XPS analizleri ile belirlendi. Ayrıca, CoO fotoelektroduna Bi₂O₃, SnO, ZnO, CdO, NiO ve Ag₂O metal oksit nanoparçacıklarının katkılanmasıyla bant aralığı enerjilerinde değişiklikler meydana gelmiştir. UV-Vis sonuçlarına göre, CoO, CoO/Bi₂O₃, CoO/ZnO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/SnO ve CoO/CdO fotoelektrotlarının bant aralıkları sırasıyla, 2,78, 2,74, 2,94, 3,05, 2,45, 3,01 ve 2,74 eV olarak belirlendi. FEK aktivite denemelerinde 120 dakikalık süre içerisinde CoO, CoO/Bi₂O₃, CoO/ZnO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/SnO ve CoO/CdO fotoelektrotlarının FEK giderimi sırasıyla %56,71, %42,16, %65,84, %67,66, %68,34 %58,39 ve %62,03 olarak belirlendi. CoO/Ag₂O fotoelektrodu %68,34'lük FEK giderimle en iyi aktiviteyi gösterdi.

Sonuç: Bu çalışmada kolay ve ekonomik olan hidrotermal yöntem kullanılarak krizantem çiçeği benzeri çeşitli nanoparçacık katkılı CoO esaslı fotoelektrotlar başarılı bir şekilde sentezlendi. Karakterizasyon çalışmaları krizantem çiçeği benzeri CoO yapısının ve metal oksitlerin varlıkları kanıtladı. Yapılan metal oksit katkılarının krizantem çiçek yapılı CoO'nun yapraklarına tutunması ile aktif yüzey alanını daha fazla etkin hale getirdiğini ve FEK denemelerde üstün aktivite verimliliği göstererek çalışmanın enerji üretimi ve kirlilik giderimi için umut vaat ettiğini ortaya koydu.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal yöntem, CoO, Z-şeması, krizantem çiçek benzeri yapı, nanoparçacık

Şubat 2024, 145 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

PRODUCTION OF DIFFERENT SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE ADDED COO BASED HETEROJECTION COMPOSITE PHOTOELECTRODES BY HYDROTHERMAL METHOD, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF THEIR PHOTOELECTROCATALYTIC ACTIVITIES

Mehmet Koray ÇELİK

Supervisor: Prof. Dr. Taner TEKİN

Purpose: In addition to the increasing energy needs on a global scale, research to find solutions to environmental pollution problems has increased widely in recent years. Photoelectrocatalysis (PEC), one of the most effective technologies used to meet these needs, increases the interest in green technologies and shows a very effective removal efficiency on pollutants and effective H₂ production compared to photocatalytic and electrocatalytic methods. Therefore, within the scope of this study, it aims to increase the photoelectrocatalytic activities of the photoelectrodes obtained by doping with various metal oxides (Bi₂O₃, SnO, ZnO, CdO, NiO ve Ag₂O) on the CoO base, which is very effective for PEC technology.

Method: Bi₂O₃, SnO, ZnO, CdO, NiO and Ag₂O-doped CoO photoelectrodes produced within the scope of this thesis were synthesized by hydrothermal method and coated on ITO using the doctor blade method. SEM-EDS, TEM, XRD, XPS, FTIR, and UV-Vis analyses were performed for characterization research of the synthesized photoelectrodes, and the degradation of methyl orange dye was used to examine its photoelectrocatalytic activities. Photoelectrocatalytic experiments were carried out with 400 ml of solution containing 0.1M Na₂SO₄ and 20 ppm methyl orange, at a light intensity of 44W/m², an operating voltage of 0.6V, and a temperature of 25°C.

Findings: It has been proven by SEM images that the chrysanthemum flower-like structure of CoO photoelectrodes synthesized using the hydrothermal synthesis method has been successfully synthesized. It was determined by TEM images that the doped nanoparticles adhered to the chrysanthemum flower-like petals of the CoO photoelectrode and by FTIR, XRD, and XPS analysis that they formed a chemical bond. Additionally, changes in the band gap energies occurred by doping Bi₂O₃, SnO, ZnO, CdO, NiO, and Ag₂O metal oxide nanoparticles to the CoO photoelectrode. According to UV-Vis results, the band gaps of CoO, CoO/Bi₂O₃, CoO/ZnO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/SnO, and CoO/CdO photoelectrodes are 2.78, 2.74, 2.94, 3, respectively. They were determined as 05, 2.45, 3.01 and 2.74 eV. In photoelectrocatalytic activity experiments, photoelectrocatalytic removal of CoO, CoO/Bi₂O₃, CoO/ZnO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/SnO, and CoO/CdO photoelectrodes within 120 minutes was 56.71%, 42.16%, 65.84%, respectively. , 67.66%, 68.34%, 58.39% and 62.03%. CoO/Ag₂O photoelectrode showed the best activity with photoelectrocatalytic removal of 68.34%.

Results: In this study, various nanoparticle-doped CoO-based photoelectrodes similar to chrysanthemum flowers were successfully synthesized using the easy and economical hydrothermal method. Characterization studies proved the existence of chrysanthemum flower-like CoO structure and metal oxides. It was revealed that the metal oxide additives made the active surface area more effective by adhering to the leaves of the chrysanthemum flower-structured CoO and showed superior activity efficiency in photoelectrocatalytic experiments, showing promise for energy production and pollution removal.

Keywords: Hydrothermal method, CoO, Z-schema, chrysanthemum flower-like structure, nanoparticle

February 2024, 145 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ	xiv
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	5
Katalitik Sistemler	5
Katalitik Sistemleri Uygulama Alanları	7
Elektrokatalitik Sistemler	7
Fotokatalitik Sistemler	8
Fotoelektrokatalitik (FEK) Sistemler.....	9
Fotoelektrokatalitik Sistemlerin Sınırlamaları.....	11
Fotoelektrokatalitik Sistemlerin Uygulamaları.....	14
Fotoelektrokatalitik Malzemeler	16
Fotokatot	19
Fotoanot	19
Yardımcı katalizörler	21
Elektrolit.....	22
Saydam İletken Oksitler.....	23
İndiyum kalay oksit (ITO)	25
Optik Özellikleri.....	26
Elektriksel Özellikleri	27
Yarı İletken Fotoelektrotların Elektronik Yapısı	28
Oksitleyici Türlerin Oluşma Mekanizması.....	29
Fotoelektrotların Temel Çalışma Prensibi	30
Fotoelektrotların ve Fotokatalizin Gereksinimleri.....	32
Bant teorisi	33
Verimli yük ayrımı için yaklaşımlar	34
Bant eğilmesi	35
Z şeması	35
Geleneksel Z-şeması heteroeklem fotoelektrotları.....	37

Tamamen katı hal Z-şeması heteroeklem fotokatalistleri	38
Doğrudan Z-şeması heteroeklem fotokatalistleri	39
Çift Z-şeması heteroeklem fotokatalistleri	40
Yarı iletkenler	40
Yarı iletkenin elektrokimyasal özellikleri	41
Nanoyapılı yarı iletken elektrotlarda aydınlatma altında yük aktarımı	42
Yarı İletken Fotoelektrotların Sentez Yöntemleri	43
Sol-jel yöntemi	43
Hidrotermal yöntem	44
Birleşik Yarı İletkenler	45
Metal/Yarı İletken Heteroyapılı Kompozitler	47
Elektron-Boşlukların Temizlenmesi	47
Metal/Yarı İletken Temasında Bant Bükülmesi	48
Yarı İletken/Elektrolit Ara Yüzeyinde Bant Bükülmesi	49
İkili fotoelektrotlar	51
CoO nanoparçacıklarının özellikleri	51
Bi ₂ O ₃ nanoparçacıklarının özellikleri	52
CdO nanoparçacıklarının özellikleri	53
ZnO nanoparçacıklarının özellikleri	54
SnO özellikleri	55
NiO özellikleri	56
Ag ₂ O nanoparçacıklarının özellikleri	57
MATERYAL ve YÖNTEM	59
Materyaller	59
Yöntem	59
CoO nanoparçacıklarının sentezi	60
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotlarının sentezi	60
CoO/SnO fotoelektrotlarının sentezi	60
CoO/ZnO fotoelektrotlarının sentezi	61
CoO/CdO fotoelektrotlarının sentezi	61
CoO/NiO fotoelektrotlarının sentezi	61
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotlarının sentezi	61
Fotoelektrotların Üretimi	61
Karakterizasyon	62
Fotoelektrokatalitik aktivite denemeleri	62
BULGULAR ve TARTIŞMA	64
Fotoelektrotların taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları	64

CoO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi.....	64
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun SEM-EDS analizi	65
CoO/ZnO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi	66
CoO/NiO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi.....	67
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun SEM-EDS analizi.....	68
CoO/SnO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi.....	69
CoO/CdO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi	70
Fotoelektrotların X-ışını kırınımı (XRD) analiz sonuçları	71
CoO fotoelektrotunun XRD analizi	72
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun XRD analizi	72
CoO/ZnO fotoelektrotunun XRD analizi	73
CoO/NiO fotoelektrotunun XRD analizi	74
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun XRD analizi	75
CoO/SnO fotoelektrotunun XRD analizi	76
CoO/CdO fotoelektrotunun XRD analizi.....	77
Fotoelektrotların fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analiz sonuçları.....	78
CoO fotoelektrotunun FTIR analizi	78
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun FTIR analizi.....	79
CoO/ZnO fotoelektrotunun FTIR analizi.....	80
CoO/NiO fotoelektrotunun FTIR analizi	80
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun FTIR analizi	81
CoO/SnO fotoelektrotunun FTIR analizi	82
CoO/CdO fotoelektrotunun FTIR analizi.....	83
Fotoelektrotların geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonuçları	84
CoO fotoelektrotunun TEM analizi	84
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun TEM analizi	85
CoO/ZnO fotoelektrotunun TEM analizi	85
CoO/NiO fotoelektrotunun TEM analizi	86
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun TEM analizi	87
CoO/SnO fotoelektrotunun TEM analizi	87
CoO/CdO fotoelektrotunun TEM analizi.....	88
Fotoelektrotların X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi sonuçları.....	89
CoO fotoelektrotunun XPS analizi	89
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun XPS analizi	90
CoO/ZnO fotoelektrotunun XPS analizi	90
CoO/NiO fotoelektrotunun XPS analizi.....	91
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun XPS analizi.....	92

CoO/SnO fotoelektrotunun XPS analizi	93
CoO/CdO fotoelektrotunun XPS analizi	94
Fotoelektrotların UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi sonuçları	95
CoO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	95
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	96
CoO/ZnO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	97
CoO/NiO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	97
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	98
CoO/SnO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	98
CoO/CdO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi	99
Fotoelektrotların Fotoelektrokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	100
CoO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	100
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	100
CoO/ZnO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	101
CoO/NiO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	102
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	102
CoO/SnO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	103
CoO/CdO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi	104
Fotoelektrotların e ⁻ /h ⁺ Çiftlerinin Olası Ayrılma Mekanizmasının İncelenmesi	104
CoO fotoelektrotunun olası e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	105
CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun olası e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	105
CoO/ZnO fotoelektrotunun olası e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	106
CoO/NiO fotoelektrotunun olası e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	108
CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun olası e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	109
CoO/SnO fotoelektrotunun olası e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	110
SONUÇLAR	113
KAYNAKÇA	120
ÖZGEÇMİŞ	129

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Yükseltgen ve onlara ait oksidasyon potansiyelleri	6
Tablo 2. n-tipi bazı fotoanot malzemelere ait özellikler	20
Tablo 3. ZnO'nun temel fiziksel özellikleri.....	55
Tablo 4. SnO'nin fiziksel özellikleri.....	56
Tablo 5. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar	59



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Elektrokatalitik sistemlere ait elektron aktarımının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2. Bir fotoelektrot yüzeyinde hidroksil ve süperoksit radikallerinin oluşumu.....	9
Şekil 3. Doğrudan ve dolaylı yarı iletken enerjideki uyarılma ve kristal momentum diyagramı	14
Şekil 4. n-tipi bazı fotoanot malzemelerinin güneş enerjisi emilimi.....	21
Şekil 5. Walter, 2010'dan alınan metal-proton bağlanma kuvvetiyle ilişkili aşırı potansiyel ve hidrojen evrimi reaksiyonu.....	22
Şekil 6. In ₂ O ₃ kristalinde eşdeğer olmayan iki In atomu sitesi	26
Şekil 7. Katkısız ve Sn katkılı In ₂ O ₃ için parabolik bant yapısı.....	27
Şekil 8. Bir yarı iletken bileşiğin elektronik yapısı	29
Şekil 9. Yarı iletken bir fotoelektrotun uyarılmasıyla meydana gelen değişimler	31
Şekil 10. Yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerin sulu elektrolitte pH 1'deki bant konumu	33
Şekil 11. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlere ait bant teorileri.....	34
Şekil 12. Çeşitli heteroeklem fotoelektrotların Z-şeması.....	37
Şekil 13. Geleneksel bir Z-şeması heteroeklem fotokatalizöründeki yük aktarım sürecinin şematik gösterimi	38
Şekil 14. Tamamen katı hal Z-şemalı heteroeklem fotokatalistindeki yük aktarım sürecinin şematik gösterimi	39
Şekil 15. Doğrudan Z-şeması heteroeklem fotokatalizöründeki yük aktarım sürecinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 16. Çift Z-şeması heteroeklem fotokatalizöründeki yük aktarım sürecinin şematik gösterimi	40
Şekil 17. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri	44
Şekil 18. Hidrotermal yöntemde faz transferleri	45
Şekil 19. Yarı iletken heteroeklemlerin şematik enerji bandı diyagramı	46
Şekil 20. Birleşik heteroyapılı kompozitlerde yük transfer sürecinin şematik gösterimi.	46
Şekil 21. İki farklı malzemenin farklı iş fonksiyonlarına sahip olması nedeniyle ortaya çıkan etkileşim.....	49
Şekil 22. Boşluk katmanı oluşumu ve bant bükülmesi	50
Şekil 23. Co ⁺² tetrahedral ve Co ⁺³ oktahedral durumlarının gösterimi	52
Şekil 24. Bi ₂ O ₃ 'ün kristal yapısı	53
Şekil 25. CdO'in birim hücre tipindeki kristal örgüsü	54

Şekil 26. ZnO kristal yapıları (a) kaya tuzu, (b) çinko blend ve (c) hegzagonal würtzit	54
Şekil 27. SnO ₂ 'nin kristal yapısı	55
Şekil 30. CoO ve CoO/Me _n O _m nanokompozit fotoelektrotlarının sentez aşamaları	60
Şekil 31. Metil orange'nin FEK bozunma deney düzeneği	63
Şekil 32. CoO fotoelektrotunun SEM görüntüsü	64
Şekil 33. CoO fotoelektrotunun EDS görüntüsü	65
Şekil 34. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun SEM görüntüsü	65
Şekil 35. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun EDS grafiği	66
Şekil 36. CoO/ZnO fotoelektrotunun SEM görüntüsü	67
Şekil 37. CoO/ZnO fotoelektrotunun EDS grafiği	67
Şekil 38. CoO/NiO fotoelektrotunun SEM görüntüsü	68
Şekil 39. CoO/NiO fotoelektrotunun EDS grafiği	68
Şekil 40. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun SEM görüntüsü	69
Şekil 41. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun EDS grafiği	69
Şekil 42. CoO/SnO fotoelektrotunun SEM görüntüsü	70
Şekil 43. CoO/SnO fotoelektrotunun EDS grafiği	70
Şekil 44. CoO/CdO fotoelektrotunun SEM görüntüsü	71
Şekil 45. CoO/CdO fotoelektrotunun EDS grafiği	71
Şekil 46. CoO fotoelektrotunun XRD grafiği	72
Şekil 47. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun XRD grafiği	73
Şekil 48. CoO/ZnO fotoelektrotunun XRD grafiği	74
Şekil 49. CoO/NiO fotoelektrotunun XRD grafiği	75
Şekil 50. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun XRD grafiği	76
Şekil 51. CoO/SnO fotoelektrotunun XRD grafiği	77
Şekil 52. CoO/CdO fotoelektrotunun XRD grafiği	78
Şekil 53. CoO fotoelektrotunun FTIR grafiği	79
Şekil 54. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun FTIR grafiği	79
Şekil 55. CoO/ZnO fotoelektrotunun FTIR grafiği	80
Şekil 56. CoO/NiO fotoelektrotunun FTIR grafiği	81
Şekil 57. CoO/ Ag ₂ O fotoelektrotunun FTIR grafiği	82
Şekil 58. CoO/SnO fotoelektrotunun FTIR grafiği	83
Şekil 59. CoO/CdO fotoelektrotunun FTIR grafiği	83
Şekil 60. CoO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü	84
Şekil 61. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü	85
Şekil 62. CoO/ZnO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü	86

Şekil 63. CoO/NiO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü.....	86
Şekil 64. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü	87
Şekil 65. CoO/SnO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü	88
Şekil 66. CoO/CdO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü.....	88
Şekil 67. CoO fotoelektrotuna ait XPS grafiği	89
Şekil 68. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotuna ait XPS grafiği.....	90
Şekil 69. CoO/ZnO fotoelektrotuna ait XPS grafiği	91
Şekil 70. CoO/NiO fotoelektrotuna ait XPS grafiği	92
Şekil 71. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotuna ait XPS grafiği	93
Şekil 72. CoO/SnO fotoelektrotuna ait XPS grafiği	94
Şekil 73. CoO/CdO fotoelektrotuna ait XPS grafiği.....	95
Şekil 74. CoO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği	96
Şekil 75. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotuna ait Tauc grafiği.....	96
Şekil 76. CoO/ZnO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği.....	97
Şekil 77. CoO/NiO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği	97
Şekil 78. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotuna ait Tauc grafiği.....	98
Şekil 79. CoO/SnO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği.....	99
Şekil 80. CoO/CdO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği	99
Şekil 81. CoO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği	100
Şekil 82. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği.....	101
Şekil 83. CoO/ZnO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği.....	101
Şekil 84. CoO/NiO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği	102
Şekil 85. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği.....	103
Şekil 86. CoO/SnO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği.....	103
Şekil 87. CoO/CdO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği	104
Şekil 88. CoO fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	105
Şekil 89. CoO/Bi ₂ O ₃ fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	106
Şekil 90. CoO/ZnO fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	107
Şekil 91. CoO/NiO fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	108
Şekil 92. CoO/Ag ₂ O fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	109
Şekil 93. CoO/SnO fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması	110
Şekil 94. CoO/CdO fotoelektrotunun olası elektron e ⁻ /h ⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması.....	111

KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}$	Derece
C	Santigrat
K	Kelvin
nm	Nanometre
λ	Dalga boyu
μ	Mikro
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
h^{+}	Pozitif elektron boşlukları
e^{-}	Elektron
W	Watt

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
Yİ	Yarı iletken
FEK	Fotoelektrokataliz
FK	Fotokataliz
DB	Değerlik Bandı
İB	İletkenlik Bandı
FS	Fotosistem
FV	Fotovoltaiik
E_{DB}	Değerlik Bant Enerjisi
$E_{İB}$	İletken Bant Enerjisi
E_F	Fermi Seviyesi
E_g	Bant Enerjisi
EES	Yarı İletken Fermi Seviyesi
EEM	Metalin Fermi Seviyesi
OF	Oksidasyon Fotokatalizörü
İF	İndirgeme Fotokatalizörü
UYB	Uzay yük bölgesi
FS	Fotosistem
E_{fb}	Düz bant voltajı
N_D	Donör atomlar

N_A	Alıcı atomlar
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı



GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı insan ihtiyaçlarının da artışına sebep olmaktadır. Bu ihtiyaçların artışı, endüstriyel alanda teknolojik gelişmeleri hızlandırmakla birlikte atık düzeyini de hızlı bir şekilde artırmaktadır. Atık düzeyinin yani kirliliklerin temel kaynağı ise insanlığın hayatında var olan kozmetikler, plastikler, kumaşlar, medikal ürünler ve sıvı kristaller gibi kimyasallardır. Bu kimyasallardan özellikle boya, kozmetik, kâğıt ve tekstil gibi endüstriyel kuruluşlarında üretimi su kaynaklarının daha fazla kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu endüstriyel kuruluşların çevreye verdikleri atıkların içerikleri genellikle bakteriler, is tabakaları, boyarmaddeler gibi organik bileşiklerdir. Bu organik bileşikler son teknolojik arıtım cihazlarının yardımıyla azaltılabilir duruma getirilmektedir. Fakat bu atıklar içerisinde yer alan organik maddelerin çoğunluğunun kanserojen ve ağır metal iyonları içermeleri ayrıca kararlı yapılarından dolayı oldukça büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu kirliliklerin büyük bir kısmını oluşturan boyarmaddeler, biyolojik olarak bozunmalara karşı dirençli olduklarından geleneksel yöntemlerle yok edilmeleri oldukça zor olmasına rağmen farklı fiziksel, biyolojik ve kimyasal süreçler ile adsorpsiyon, mikrofiltrasyon, klorlama ve ozonlama gibi yöntemler ile atıkların arıtılmasında oldukça sık kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler oldukça maliyetli ve ikincil bir kirliliğe sebep olduklarından dolayı kullanımları azalmaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı, doğada ölümcül derecede zarara sahip kirliliklerin ve endüstriyel atıkların giderilmesi için alternatif yöntemlerin ve yeni tür malzemelerin üretilmesi oldukça ilgi çekici konular arasındadır.

Fotoelektrotlar son zamanlarda en etkili kullanım alanına sahip yöntemlerden biri olup bunun en temel sebebi ise, seçici olmayıp veriminin de yüksek olmasıdır. 1976 yılından itibaren bakteriyel ve organik kirleticilerin yok edilmesi için fotoelektrotlarla giderim yöntemleri kullanılmaya başlanılmıştır (Ollis and technology 1985). Bu yöntemin mantığı, düşük enerjiye sahip ve UV ışık yardımıyla aktif halde bulunan yarı iletkenlerin (Yİ) sudaki organik kirleticilerden arındırılmasına dayanır. Fotoelektrotlar, UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli oksitleyici yani yükseltgen bir ortam oluşturan yarı iletkenlerdir. Dünyadaki doğal ve doğal olmayan su kaynakları masrafsız ve doğal bir yöntem olan güneş ışınları aracılığıyla temizlenmektedir. Güneş ışınları yardımıyla, büyük organik moleküller daha basit ve küçük parçalanma reaksiyonları ile CO₂, H₂O ve tuzlar gibi nihai ürünleri oluşturur.

Fotoelektrotlar ile giderim yönteminde, çoğunlukla metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanımları önerilmektedir (Peral *et al.* 1997). 390 nm'den daha düşük dalga boyunda ki radyasyonla bir yarı iletken uyarıldığı zaman, valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçerek elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluştururken, valans bandında ise pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşturur. Metal oksit yüzeyinde oluşan bu elektron-boşluk çiftleri, yüzeyde redoks tepkimelerini başlatabilme yeteneklerine sahiplerdir. Boşluklar sulu çözeltilerde yüzeydeki OH- gruplarıyla reaksiyonları sonucu OH radikalleri oluştururlar. OH radikalleri yani hidroksil bilinen en iyi oksitleyicilerden birisidir.

Saydam iletken oksit, görünür ışık geçirgenliğine ve geniş bant aralığına (≥ 3 eV) sahip, yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabilen yoğun katkılı oksit yarı iletkenleri ifade etmektedir. Bu filmler, yüksek iletkenliğe ek olarak kızılötesi aralıkta da yüksek yansıtıcı özelliklere sahiptirler. İndiyum kalay oksit kaplı cam (ITO) iyi bilinen saydam iletken bir oksittir. İndiyum oksit (In_2O_3), yapısının kalay (Sn) atomlarıyla katkılanmasıyla elde edilen oldukça geniş bant aralıklı n tipi bir yarı iletkenidir. ITO ince filmleri, eşzamanlı yüksek optik iletimleri ve görünür aralığındaki yüksek elektrik iletkenlikleri nedeniyle çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Günümüzde aktif anot ve katot sistemlerinde kullanılan hem ikili hem de üçlü fotoelektrotların kullanılması oldukça faydalı olmaktadır. İkili fotoelektrotların en büyük avantajı, küçük miktarlarda az katalizör kullanıldığında bile bu tür katalizörlerin yüksek aktivite gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır (Trimm 2015). İkili fotoelektrotların, tek fazlı fotoelektrotların aksine heteroeklemlı yarı iletkenler veya çoklu yarı iletken sistemler, indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarını iki farklı reaksiyon bölgesinde tutmada ve elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını teşvik etmede önemli bir avantajlara sahiptir.

Metal oksit fotoelektrotların, organik bileşiklerin fotokatalitik olarak parçalanma yeteneklerine sahip olmasına rağmen, parçalama süreci yavaş bir hızda gerçekleşebilmektedir. Bu yavaş işleyiş üç temel başlık altında açıklanabilir.

- 1) Fotoelektrot olarak kullanılan yarı iletkenlerin bant genişlikleri 3,0-3,2 eV aralığında yer aldığından düşük enerjili UV ışığı altında etkin hale gelebilmektedir.
- 2) Güneş ışığı altında yani doğal koşullara yapılan deneylerde, güneş ışınlarının yalnızca %5'ten daha az kısmı fotoelektrotlar tarafından absorbe edilmektedir.
- 3) UV ışığına maruz kalan fotoelektrotlarda iletkenlik ve valans bandındaki elektron boşluklarının hızlı bir şekilde birleşme eğiliminde olmasından dolayı organik kirleticilerin parçalanma yeteneğini sınırlar ve buda fotokatalitik etkinliğin önemli

derecede düşmesine neden olmaktadır. Üç temel başlık altında belirtilen fotoelektrotların etkinliğinin olumsuz yönde etkide bulunmasına sebep olan nedenlerin üstesinden gelmek amacıyla polimerlerle yüzey modifikasyonu, metal oksitlerle çift oluşturma etkileşimi sağlama, katalizörlerin yüzeylerinin çeşitli geçiş metalleriyle modifiye edilmesi ve bazı metallerin eklenmesi gibi yöntemler literatürde oldukça sık kullanılmaktadır (Kiziltaş and Tekin 2017). Çeşitli türlerdeki geçiş metallerinin fotoelektrot yüzeyine eklenmesi, bant aralığını değiştirme özelliğine sahip olmaktadır. Bu özellik, absorplama bölgesini görünür ışık bölgesine taşıyarak güneş ışınlarından daha fazla faydalanmayı mümkün kılmaktadır. Ayrıca bahsedilen elektron-boşluk çiftlerinin birleşme hızını azaltmak için bariyer etkisi oluşturmaktadır.

Çevresel kirliliklerin giderilmesi için geliştirilen yeni teknolojiler, küresel çevre krizinin çözümüne de katkı sağlaması beklenmektedir. Fotoelektrokataliz uygulaması yeşil teknolojilerin uygulanmasında yaygın olarak kullanılmakta ve giderek artan ilgi görmektedir. Fotokatalitik ve elektrokatalitik uygulamaların birleştirilmesi ile ortaya çıkan fotoelektrokataliz teknolojisi bu yöntemlere kıyasla kirleticiler üzerinde önemli ölçüde giderim verimliliği ve elektron-boşluk çiftleri hızlı bozunma oranı göstermektedir.

Ancak, elektrik ve güneş enerjisini yüksek verimlilikte dönüştürmek, günümüzde araştırmacıların karşılaştığı en büyük zorluklardan biri olmaktadır. Bundan dolayı, bu işlemler için uygun katalizörün bulunması oldukça önem taşımaktadır. Bugüne kadar, geçiş metal oksitlerin fotokataliz alanında geniş çapta incelenmektedir. Bu geçiş metalleri arasında kobalt oksit (CoO), fotoelektrot uygulamalarında oldukça aktif olarak kullanılan bir yarıiletken olup, görünür ışık absorpsiyonu için 2,6 eV'lık bir bant aralığına sahip olmaktadır. Bu bant aralığı nispeten dar bir doğrudan bant aralığına ve çok yüksek güneş-hidrojen verimine sahip olmaktadır. CoO, toksik olmaması, ekonomik olması ve yüksek toprak bolluğu nedeniyle tercih edilmektedir. Fotokatalitik uygulamaların yanı sıra, CoO tabanlı malzemeler, Li-hava pilleri, Li-ion, su ayrıştırma ve süper kapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşik, termoelektrik ve multiferroik özellikler gibi yeni araştırma alanlarının yanı sıra elektrokimyasal pillerde elektrot olarak, hidrokarbon işleme katalizörü olarak, cam ve seramiklerde renk pigmenti olarak ve süper kapasitörler ile elektrokromik uygulamalarda da kullanılmaktadır. İyi fotokatalitik/FEK performansı yalnızca mikro yapılara ve morfolojiye büyük ölçüde bağlı değildir, aynı zamanda katalitik malzemelerin kimyasal bileşimleri ve heteroeklem tipiyle de yakından ilişkilidir. Bu nedenle, nanoteller, nanoparçacık, nanoçubuklar, nanotabaka dizileri, mikron altı oktahedronlar ve CoO yapılandırılmış 3D mezogözenekli ağlar gibi çeşitli

boyutsallıktaki CoO, daha iyi fotoelektrolit performansı elde etmek için başarıyla sentezlenmiştir.

Üç boyutlu (3D) CoO sadece etkili bir elektron taşıma sağlamakla kalmaz aynı zamanda fotokatalitik/FEK performansı artırmak için aktif malzeme yüklemesini maksimuma çıkardığı bilinmektedir. Ancak, fotoelektrokimyasal özelliklerde kısa uyarılmış aktivite ömrü, fotokatalizdeki zayıf yük ayırma verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sorunları çözmek adına, CoO taban malzemesini çeşitli malzemelerle birleştirerek heteroeklem yapılı, iyi mekanik özellik, yüksek iletkenlik ve farklı bileşenler arasında sinerjik etki genellikle ışıkla uyarılan elektron-boşluk çiftlerinin yük ayırma verimliliğini artırarak katalitik aktiviteyi artırmaktadır. Bu çalışmada, CoO/ZnO, CoO/SnO, CoO/CdO, CoO/Bi₂O₃, CoO/NiO ve CoO/Ag₂O fotoelektrot malzemeleri sentezlenerek ITO yüzüne çöktürülerek fotokatalitik ve FEK aktivitelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Katalitik Sistemler

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte sanayileşmede önemli ölçüde artış gözlenmektedir. Bu artış doğrultusunda yeni hammaddeler ve son ürünler keşfedilmektedir. Bu artışlar hayatımızı kolaylaştırmakla beraber kaynakların azalmasını ve tehlikeli atıkların üretilmesini de beraberinde getirmektedir. Su ve atık sudaki organik bileşikler ve toksik maddelerin varlığı, küresel çapta ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Günümüze kadar önceki yıllardaki arıtma sistemleri ihtiyaçlara cevap verebilmekteydi. Klasik arıtma sistemleri biyolojik arıtmaya dirençli organikleri uzaklaştırma için yetersiz kalabilmektedir. Arıtılacak suların karakterizasyonun değişmesi, kirleticilerin zor parçalanacak olması mevcut çevre politikalarıyla deşarj limitleri yeni nesil bir arıtmaya olan ihtiyacı artırmaktadır.

Kirleticilerin azaltılması ve ortamdan tamamen uzaklaştırılması için çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu nedenle fizikokimyasal ve biyolojik arıtmalar ilk olarak tercih edilenler arasında yer almaktadır. Kimyasal bir yöntem olan çöktürme, kimyasal maliyeti ve oluşabilecek çamur sebebi ile dezavantajlı konumdadır. Ayrıca koagülasyon olayı çözünürlüğü olmayan boyar maddelerin giderimi konusunda yetersiz kalabilmektedir. Aktif karbon adsorpsiyonu, arıtma veriminin yüksek olması sebebi ile fiziksel arıtma için yaygın olarak kullanılan bir arıtma yöntemidir. Ancak maliyetin yüksek olması ve sürekli rejenerasyon gerektirmesinden dolayı dezavantajlı konumdadır. Membranla giderimde ise yoğun atığın tekrar arıtma işlemine tabi tutulması ve membran filtresinin tıkanması sebebiyle maliyetli bir arıtma yöntemidir. Biyolojik bozunma, ekonomik ve organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmasına rağmen bazı dış etkenlere (ışın ve su) karşı dirençli olduğundan pasif kalabilmektedir. Endüstriyel atıkların toksik içeriğe sahip olmayan ürünlere dönüşümünü sağlayan ve arıtılan suyun tekrar kullanılmasına olanak sağlayan bir arıtma yöntemine ihtiyaç vardır. Yapılan çalışmalarda endüstriyel atık suların düşük maliyetle yüksek verim almak için mevcut atıksu arıtma sistemlerinin yetersiz olduğunu göstermiştir. Bu durum, katalitik sistemlerin gelişmesine olanak sağlamıştır.

Katalitik sistemler, biyolojik olarak parçalanması güç olan organik bileşiklerin son ürünlere oksitlenmesini sağlayan prosesler arasında yer almaktadır. Bu nedenle, son on yıl boyunca, dünya çapında birçok alanda kirleticileri yok etmek için daha yeni, daha güçlü ve çok umut verici bir teknik olan katalitik sistemlerin geliştirilmesine birçok araştırma çabası gösterilmiştir. Katalitik sistemler, "kitleticilerin bertaraf edilebilmesi için yeterli miktarda hidroksil radikali oluşturan, neredeyse çevresel sıcaklık ve basınçta gerçekleşen süreçler"

olarak tanımlanmaktadır. Katalitik sistemler, ortama girdiğinde inorganik ve organik maddelere karşı güçlü bir oksidan olan ve seçici olmaksızın kirleticileri oksitleyen hidroksil radikallerinin (OH^+) üretilmesi prensibi ile çalışmaktadır. Özellikle OH^+ radikali olmak üzere bazı başka türlerin de dahil olduğu iddia edilse de kirleticilerin yok edilmesinden sorumlu aktif türlerin çoğu durumda stabil olmayan ve oldukça reaktif olan hidroksil radikali (OH^+) gibi görünmektedir. OH^+ radikali stabil olmadığından, onu üretmek için kimyasal veya foto-kimyasal reaksiyonlar kullanılmaktadır. Bu radikal grubu seçici olmadan ve hızlı bir şekilde hem organikleri giderirken hem de renk giderimine katkı sağlamaktadır. Bu proseslerin en önemli ortak özelliği, ortamdaki hidroksil radikallerinin reaktivitesini artırarak kirleticilerin giderimini sağlarken aynı zamanda ara mamullerin zararsız ve bozunabilir bir yapıya kavuşmasını sağlar. Florürden sonra hidroksil radikali, Normal Hidrojen Elektrotu'na karşı 2,8 eV'lik bir oksidasyon potansiyeline sahip olan en güçlü ikinci oksidan türüdür. Bu değer geleneksel oksidan olan Ozon, H_2O_2 veya KMnO_4 ile karşılaştırıldığında daha hızlı oksidasyon gerçekleştirir. Farklı yükseltgenlere ait oksidasyon potansiyelleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1.Yükseltgen ve onlara ait oksidasyon potansiyelleri

Yükseltgen	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Florür	3,03
Hidroksil radikali	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,78
Perhidroksil radikal	1,70
Permanganat	1,68
Hipobromöz asit	1,59
Klor dioksit	1,57
Hipokloröz asit	1,49
Hipoiyodöz asit	1,45
Klorür	1,36
Bromür	1,09
İyodür	0,54

Katalitik sistemlerin başlıca avantajları:

- Farklı içeriklere sahip olan atık sular için uygulanabilir olup yüksek oranda giderim sağlamaktadır.
- Yüksek hızlarda organik kirleticilerin oksidasyonunu sağlamaktadır.
- Oda sıcaklığı gibi ortam koşullarında çalışabilirler.
- Düşük derişimlerde kullanılabilirler.
- Maliyeti düşüktür.
- Doğal kaynakları kullanabilirler. (Güneş ışığı)

Katalitik sistemler ile rengi giderilen atık su, doğrudan boyama banyosu sonrası kullanılabilir. Suyun bu şekilde geri kullanımının amacı, prosesi ekonomik açıdan cazip hale getirmektir.

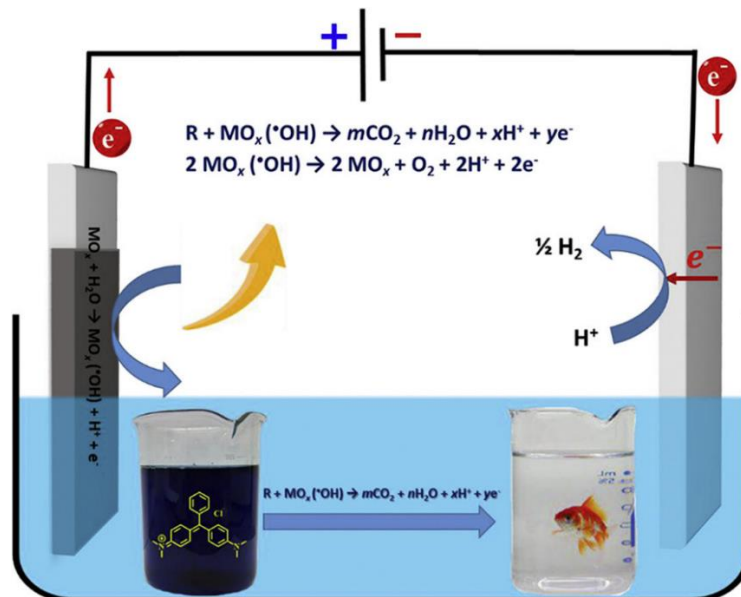
Katalitik Sistemleri Uygulama Alanları

- Endüstriyel atık su arıtımında
- İçme suyunun dezenfeksiyonunda
- Dezenfeksiyona dirençli mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında
- Yeraltı sularının ve yüzey sularının arıtılmasında.
- Atık suyun yeniden kullanımında
- Mikro kirleticilerin oksidasyonu/mineralizasyonunda
- Yüksek saflıkta su üretiminde
- Evsel ve endüstriyel çamurların en aza indirilmesinde kullanılmaktadır.

Katalitik sistemler üç farklı şekilde sistemlere uygulanabilmektedir. Bunlar, elektrokatalitik, fotokatalitik ve FEK sistemlerdir.

Elektrokatalitik Sistemler

Elektrokatalitik sistemler katalizörlerin çözelti içerisinde elektrot olarak kullanıldığı sistemlerdir. Katalizörler uygulanan potansiyel fark sayesinde oluşan elektriksel akım ile aktif hale gelmektedir. Bu sistemlerde levha şeklindeki katalizör direkt anot olarak kullanılabilir. Ancak katalizörün toz veya ince film olması durumunda iletken özelliğe sahip bir destek üzerine adsorbe edilmiş veya kaplanarak da kullanılabilir. Elektrokatalitik sistemlere ait boya giderimi için şematik gösterim Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Elektrokatalitik sistemlere ait elektron aktarımının şematik gösterimi

Fotokatalitik Sistemler

Fotokatalitik sistem bir yarı iletken katalizör ve onu aktif hale getirebilmek için kullanılan ışın kaynağından oluşur. Yarı iletkenler, dışarıdan yapılan etki ile enerjisi değişebilen değerlik bandı (DB) ve valans bandı elektronlarının sıçradığı iletkenlik bandından (İB) meydana gelir. Çözeltiye verilen ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin bantları arasında ki enerji farkından büyük olduğundan yarı iletken elektronları foton ile etkileşime girerek valans bandından iletkenlik bandına geçer. Bu durum valans bandında pozitif boşluk h^+_{DB} bırakarak yarı iletken yüzeylerinde redoks reaksiyonlarını başlatacak elektron/boşluk e^-_{IB}/h^+_{DB} çiftlerinin oluşmasına sebep olur.

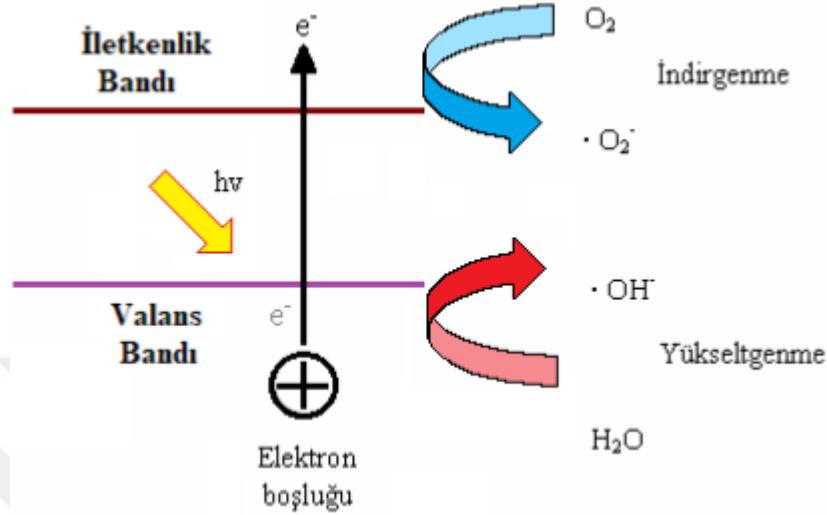
Boşluk yükseltgenme reaksiyonlarını, uyarılan elektron ise indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştirir. fotoelektrotlarda rekombinasyon sonucu yarı iletken herhangi bir reaksiyon olmadan tekrardan temel hale gelerek katalizör aktivitesini düşmesine sebep olmaktadır. Elektronun valans bandına dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonların maksimum etkinliği hakkında bilgi vermektedir.

İletkenlik bandına geçerken elektronların valans bandında oluşturdukları h^+_{DB} 'ler, yükseltgen olduklarından dolayı ortamda bulunan hidroksil gruplarının yükseltgenmesini sağlayarak daha fazla yükseltgeyici özelliği olan hidroksil radikal gruplarını oluşturmaktadır. Grupların oluşumunu gösteren şematik gösterim Şekil 2'de gösterilmiştir. İletken bandında ise e^-_{IB} 'ler çözelti ortamında ki O_2 ile reaksiyona girmesi sonucunda O^{-2} 'leri (süper oksit anyonları) oluşturmaktadır.

Fotokatalitik sistemlerin çeşitli uygulama alanları vardır. Bunlar;

1. Çevre Temizliği: Fotokatalitik sistemler, su ve hava kirliliğinin azaltılmasında kullanılabilir. Örneğin, su arıtma tesislerinde zararlı organik kirleticilerin parçalanması veya suyun dezenfekte edilmesi için kullanılabilirler.
2. Hava Temizliği: Fotokatalitik yüzeyler, özellikle şehirlerdeki hava kirleticilerini parçalayabilir ve temiz hava sağlayabilir.
3. Enerji Üretimi: Güneş enerjisini kullanarak hidrojen üretimi gibi enerji üretimi süreçlerinde fotokatalitik sistemler kullanılabilir.
4. Yüzey Kaplamaları: Fotokatalitik kaplamalar, yüzeylere uygulandığında kirleticileri parçalayarak temiz tutabilirler. Bu tür kaplamalar özellikle dış cephe kaplamalarında ve hijyenik gereksinimlerin yüksek olduğu alanlarda kullanılabilir.
5. Su Arıtma: Fotokatalitik sistemler, su arıtma tesislerinde kirleticileri parçalayarak temiz su elde edilmesine yardımcı olabilirler.

6. Kimyasal Sentez: Fotokatalitik sistemler, kimyasal sentez reaksiyonlarını hızlandırabilir ve daha yeşil ve sürdürülebilir kimyasal süreçlerin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.
7. Hidrojen Üretimi: Su fotolizi, fotokatalitik sistemler aracılığıyla güneş enerjisi kullanılarak hidrojen gazının üretilmesini sağlayabilir.



Şekil 2. Bir fotoelektrot yüzeyinde hidroksil ve süperoksit radikallerinin oluşumu

Fotoelektrokatalitik (FEK) Sistemler

Bir yarı iletkenin ışık ve gerilim altında (tamamen elektronlar tarafından işgal edilmiş) değerlik bandından (DB) foto-uyarılmış elektronların tamamen boş olan iletim bandına (İB) aktarılmasına dayanır.

Fotoelektrokimyasal hücrede, yarı iletkenler üzerinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları meydana gelirken, çözeltideki her bir yarı iletken parçacığında ise temel hal bandındaki boşluk (h^+) transferi ve iletimlik bandındaki elektron (e^-) aktarımı eş zamanlı bir şekilde nanoparçacık üzerinde gerçekleşir.

FEK’de asıl işlem, yarıiletkenin tam dolu olan DB ve boş olan İB bir elektronun (e_{IB}) çıkarılmasıyla pozitif yüklü boşluk (h^+_{DB}) oluşmasıdır. Kullanılan ışık, bant aralığı ile ilişkilidir. Yarı iletken bant boşluğundan daha yüksek bir aydınlatma ile uyarılmalıdır ki DB’den İB’a uyarılma gerçekleşebilsin. Aydınlatma sonrasında aşağıdaki reaksiyon sonucunda e^-_{IB}/h^+_{DB} çiftinin oluşması sağlanacaktır.

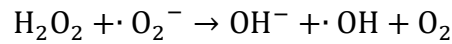


h^+_{DB} güçlü bir oksitleyici olup e^-_{CB} ise potansiyel bir indirgeyicidir. h^+_{DB} adsorbe olmuş su ile güçlü ($OH^\bullet$) oksidanı oluştururken h^+_{DB} ’den hidroksil radikallerinin oluştuğuna dair

herhangi bir kanıt bulunmamaktadır. e_{IB}^- ise adsorbe O_2 ile reaksiyona girdiğinde süperoksit radikali oluşturmaktadır.



H_2O_2 ve hidroksiperoksil gibi zayıf reaktif oksijen türleri aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşur.



Uyarılan e_{IB}^- bulunduğu seviyede kararsız bir tür olduğundan dolayı kararlı hale dönme eğilimi sergilemektedir.



Fotokatalitik tepkimelerde hidroksil gruplar yükselten türleri için çok önemlidir. Hidroksil radikalleri katalizör yüzeyinde bulunan oksijenin adsorpsiyonundan sorumludur. Işık sayesinde katalizör yüzeyine adsorplanan oksijenin indirgenmesi sağlanır ve fotokatalitik süreç böylelikle başlamış olur.

FEK işleminde, bir yarı iletken suyu ayırmak veya organik bileşikleri parçalamak için doğrudan suya yerleştirilerek iletim ve dönüşüm kayıpları önlenirken, fotovoltaik (FV) elektrolizörle bağlı sistemlerden daha kompakt ve entegre bir tasarım oluşturmaktadır (Bolton *et al.* 1985). Geleneksel elektroliz ile karşılaştırıldığında, Fotoelektrokimyasal (FEK) doğrudan dönüşüm işleminin avantajlarından biri, elektrik toplama ağının ve bu süreçle ilişkili olan akım iletim kayıplarının ortadan kaldırılmasıdır. Karmaşık yapıli bileşiklerin FEK'i, elektrolizöre bağlı fotovoltaik sistemlerle rekabet edebilme potansiyeline sahip olmaktadır. Bu tür sistemlerde kullanılan yarı iletkenlerin türüne bağlı olarak, FEK sistemleri yaklaşık 15-25 mA/cm² akım yoğunluğuna karşılık gelmektedir. Elektroliz işleminde kullanılan akım yoğunlukları için gerekli olan voltaj elektrolizörlerden çok daha düşük olmaktadır; bu nedenle elektroliz verimliliği potansiyel olarak daha yüksek olmaktadır (Khaselev *et al.* 2001). Sulu çözeltilere batırılmış yarı iletkenler aracılığıyla gerçekleştirilen fotovoltaik işlem, katot ve anot arasındaki elektrokimyasal parçalayıcı yarı hücre reaksiyonlarını desteklerken, birden fazla kıyaslama, seçenek, hedef ve engeli içeren bir kavram gelişmektedir. FEK teknolojisinde,

malzeme bilimi, redoks reaksiyonları, direnç, bozunma/korozyon, optik ve yüzey kimyası gibi parametreler göz önüne alındığında aşılması gereken oldukça zor engeller bulunmaktadır. İstenilen spektral niteliklere sahip malzemeler sulu ortamlarda her zaman korozyona karşı dayanıklı ve kararlı değildirler (Wu and Zhang 2011). Bu nedenle, FEK işleminde ki karmaşık yapıli bileşikleri ayırıştırma, kullanılan malzemelerin ekonomik olması, yarı iletken özelliklere sahip olması ve arzu edilen foton soğurma gibi özelliklere sahip olunması sulu çözelti ortamında kararlı kalmasına ve parçalama verimi göstermesine neden olan uzun vadeli bir çözüm olarak görölmektedir (Luan and Chen 2012). Ancak, bahsettiğimiz özelliklere sahip malzemeler henüz geliştirilmemiştir. Sonuç olarak, karmaşık yapıli bileşikleri uygun yöntemlerle parçalamak ve optimize etmek için birçok yöntem geliştirilmektedir. Bu gereksinimleri ve ihtiyaçları daha iyi anlamak adına güneş ışığına maruz kalma, malzeme kinetiği ve özelliklerine bağıli termodinamik sınırlamaları ele almaktadır.

Fotoelektrokatalitik Sistemlerin Sınırlamaları

Yarı iletkenlerdeki fotovoltaiik etki, hidroksil radikallerinin ve süper oksitlerin oluşum verimliliğine katkıda bulunan büyük bir faktördür. Bu etki bant aralığının (E_g) ve spektrumun bir fonksiyonu olan ideal iki bant konumlu fotodönüşümün güç dönüşüm verimliliğine dayanmaktadır. Güneş enerjisine dayalı uygulamalarda ışınlama spektrumu hemen hemen sabittir; bu nedenle verimlilik büyük ölçüde bant aralığına ve ışığı absorbe etme yeteneğine bağılidir (Bard and Fox 1995). Saf bir malzeme için bant aralığı enerjisi, yarı iletkende hiçbir uyarılmış elektronun bulunamadığı enerji aralığıdır. Bu nedenle bir yarı iletkende iletimin meydana gelebilmesi için, bant aralığı boşluğu boyunca yükleri uyarmak için dışardan bir enerjiyi absorbe etmesi gerekmektedir. Ölçülen gerçek fotoakım, yarı iletkenin yüzeyinde veya temas noktasında fotojenlenmiş taşıyıcıların ne kadar etkili bir şekilde oluşabildiğine bağılidir. Yarı iletkenlerdeki fotonik absorpsiyonun özellikleri nedeniyle, absorpsiyon kenarının dalga boyundan (λ) kabaca ölçülebilen belirli bir eşik (bant aralığı enerjisi) vardır: Örneğin, $E_g = hc/\lambda_g$ formülünde h Planck sabitidir, c ışık hızıdır ve λ_g yarıiletkenin yasak bant aralığı enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyudur. Bu eşik noktasına bağıli olarak, fotonik dönüşümde dört kaçınılmaz enerji durumu ortaya çıkar:

1. $\lambda \geq \lambda_g$ ise güneş fotonları emilemez (dönüştürme sürecinde kaybolurlar).
2. $\lambda \leq \lambda_g$ ise güneş fotonları emilebilir, ancak fazla enerji ($E - E_g$), E_g seviyesine kadar indirgenerek ısı olarak yayılmaktadır. Bu nedenle, bu enerji dönüşüm sürecinde kullanılamaz ve genellikle ısı olarak kaybolmaktadır.

3. Uyarılmış durumun enerjisi termodinamik olarak bir iç enerjidir ve uyarılmış durumda enerjisinin bir kısmı (yaklaşık olarak %75'i) işe dönüştürülebilir veya kimyasal enerji olarak depolanabilir.
4. Yarı iletken bir malzeme ışınlandığında uyarılmış durumun kimyasal potansiyeli konsantrasyona bağlıdır. Bu optimal durum, kısa devre akımı (tüm uyarılmış durumlar ürünlere dönüştürülür) ile açık devre voltajı (üretim hızı sıfırdır) arasındadır. İki konsantrasyon durumu arasındaki bu noktada, radyasyon emisyonundan dolayı her zaman bir miktar kayıp (%1-2) olacaktır (Bolton 1996).

Yarı iletkende bulunan yük taşıyıcılarının difüzyonu sonucu doğru akım meydana gelmektedir. İçsel olmayan yarı iletkenlerdeki elektronlar fotonlar tarafından uyarılabilir. Bunun sonucunda elektronlar değerlik bandından (DB) iletim bandına (İB) aktarabilir ve bunlar daha sonra doğru akımı iletmek üzere ayrılabilir. Bu bantlar, mutlak sıfırda DB ile İB arasında yarı yolda olan Fermi seviyesine (E_F) en yakın bantlardır. E_F , bir elektron bulma olasılığının 0,5 olduğu enerji olarak düşünülebilir, yani E_F 'nin altındaki tüm elektronik enerji seviyelerinin dolu, üstündekilerin ise muhtemelen boş olduğunu göstermektedir. Pauli'nin dışlama ilkesine göre, elektronlar aynı enerji durumlarında bulunamazlar. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda daha düşük enerji durumlarını doldurmak için yoğunlaşırlar ve kompakt yük yoğunluğuyla sonuçlanmaktadır. 0 K'nin üzerinde, bu enerji seviyeleriyle ilgili E_F , malzemelerdeki safsızlıklar veya kusurlar nedeniyle kayabilir ve bu da DB ile İB arasında ek enerji durumlarına neden olmaktadır. Elektronların (e^-) yoğun olduğu yarı iletkenlere n-tipi yarı iletken; pozitif yüklerin yani boşlukların (h^+) yoğun olduğu yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler adı verilir.

Bu şekilde, yarıiletkenlere sabit pozitif yüklü malzemeler eklenerek hareketli n-tipi davranış elde edilirken, tam tersi işlem hareketli p-tipi davranış elde etmek için uygulanmaktadır. Parçacıkların bu dağılım olasılığı, yük nötralitesi ilkesi ve termal denge durumunda, Maxwell-Boltzmann fonksiyonu kullanılarak denklem (8)'de bulunan donör atomlarının (N_D) ve denklem (9)'daki alıcı atomların (N_A) konsantrasyonlarıyla açıklanmaktadır. Fermi seviyesi:

$$N_D = N_C e^{\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT} \right]} \quad (8)$$

$$N_A = N_V e^{\left[\frac{-(E_F - E_V)}{kT} \right]} \quad (9)$$

N_C ve N_D iletim ve değerlik bantlarının durum fonksiyonunun yoğunluğudur ve sırasıyla elektron ve boşlukların etkin kütlesi ile ilgilidir. n ve p tipi yarı iletkenler bir araya geldiğinde, E_F hizalaması, ilgili E_C ve E_V enerji seviyeleri arasında bir bant eğrimesi oluşturur ve enerjik difüzyon nedeniyle ayrılan elektronlar ve boşluklar zıt yönlerde doğru akarlar. Bu nedenle, n ve

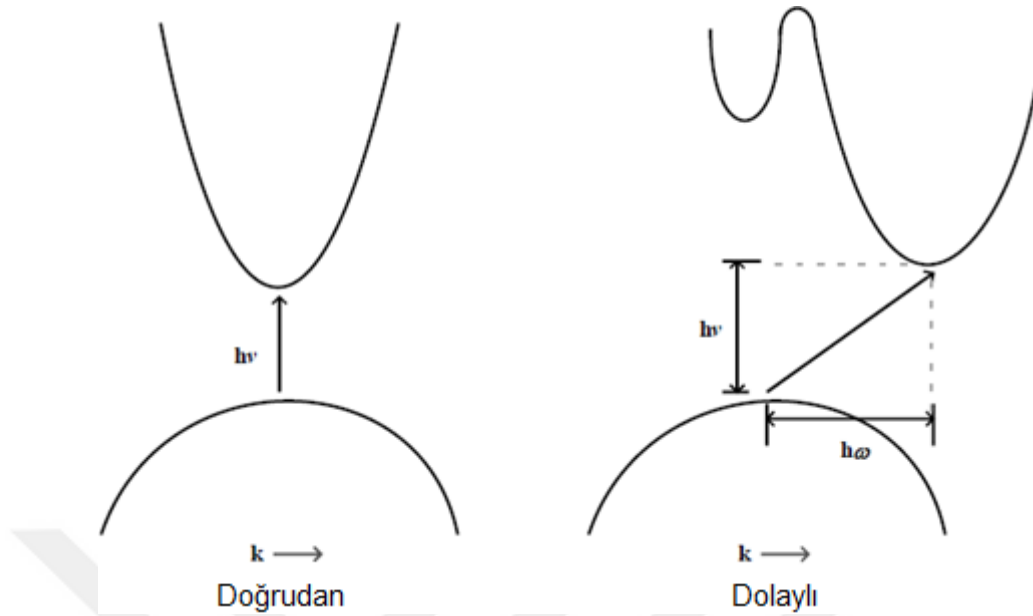
p tipi yarıiletkenler, enerjik difüzyon nedeniyle akımı iletme yetenekleriyle temas edecek şekilde yerleştirilerek diyotlar oluşturulmaktadır. Bu durum, p-n bağlantısı olarak da bilinir. Fotovoltaik teknolojinin temelini oluşturur ve bu alandaki malzeme seçiminde büyük bir rol oynamaktadır. Bu enerji durumu dağılım özelliklerinden, safsızlıklar ve kusurlar ekleyerek n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerdeki elektronların ve boşlukların konsantrasyonunu arttırmak için yararlanılmaktadır. E_C ve E_V 'nin sabit olduğu göz önüne alındığında E_F , karakteristik enerji seviyelerine bağlı olarak bu alıcı ve verici oranlarının konsantrasyonuna göre ayarlanacaktır. Verimlilikteki genel artış için bant aralıkları oluşturma, E_F 'lerini değiştirme ve doping, nanoyapılandırma ve çeşitli p-n bağlantılarını kullanarak iletkenliği artırma, yük taşıyıcı hareketliliğini ve ayırmayı artırma olanakları vardır.

Fotovoltaik etkiden foton kaynaklı serbest fotojenlenmiş taşıyıcıların oluşturulmasıyla birlikte dikkate alınması gereken bir diğer durumda, doğrudan ve dolaylı yarı iletken türleridir. Bu sınıflandırma, adını malzemenin Brillouin bölgesi olarak da bilinen kristal kafesinin simetrisinden kaynaklanan enerji seviyelerinin konumundan almaktadır. Doğrudan ve dolaylı bant aralıkları, Brillouin bölgesi içinde izin verilen dalga vektörlerini temsil eden kristal momentum k-vektörü tarafından belirlenmektedir. Eğer değerlik bandının en yüksek enerji durumu ile iletim bandının en düşük enerji durumu aynı k vektörü içindeyse, yarıiletken doğrudandır ve bir foton tarafından uyarıldığında serbest fotojenlenmiş yük taşıyıcıları oluşturmaktadır. Ancak, iletim bandındaki en düşük enerji durumu ile valans bandındaki en yüksek enerji durumu k vektöründe doğrudan hizalanmıyorsa, momentumda bir değişiklik yapılması gerekir.

Doğrudan ve dolaylı bant aralıkları, Brillouin bölgesindeki kristal momentum k-vektörü ile belirlenir, bu vektörler izin verilen dalga boylarını temsil etmektedir. Eğer değerlik bandındaki maksimum enerji durumu ile iletim bandındaki en düşük enerji durumu aynı k-vektöründe bulunuyorsa, yarıiletken doğrudur ve bir foton tarafından uyarıldığında serbest fotojenlenmiş taşıyıcılar oluşturulabilir. Ancak, iletim bandındaki en düşük enerji durumu ile değerlik bandındaki maksimum enerji durumu k-vektöründe doğrudan hizalanmamışsa, momentumda bir değişiklik gerekmektedir. Değerlik bandından iletim bandına bu enerji geçişi gerçekleştirmek için bir fotonla birlikte bir fonona ($\hbar\omega$ enerjili kristalin toplanan titreşim durumu) ihtiyaç vardır. Doğrudan yarı iletken ile dolaylı yarı iletkenin şematik gösterimi Şekil 3'te gösterilmiştir.

Kristal momentum enerji gereksinimlerindeki değişiklikleri karşılamak için, dolaylı bant aralıklı yarı iletkenler genellikle doğrudan yarı iletkenlerden daha kalındır, bu da daha

büyük bir hacme izin verir ve fotonla üretilen yük taşıyıcılarının foton emiliminin dışında tutulmasına olanak tanımaktadır.



Şekil 3. Doğrudan ve dolaylı yarı iletken enerjideki uyarılma ve kristal momentum diyagramı

Bir malzemenin bant aralığı, Denklem (10) ile açıklanan soğurma katsayısı α kullanılarak optik geçişin ölçülmesiyle belirlenebilir:

$$\alpha = \frac{A(hv - E_g)^n}{hv} \quad (10)$$

A bir sabit olup, $h\nu$ Planck-Einstein ilişkisiyle ışığın dalga boyu üzerindeki hızı (nm cinsinden λ) tarafından belirlenen Planck sabitinden gelen ışık enerjisidir. Doğrudan yarı iletkenler için $n=0,5$ ve dolaylı için ise $n=2$ değerini almaktadır. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'ye karşı $h\nu$ ekstrapolasyonu, doğrusal özelliğinden x eksenini kesişiminden bant aralığı değerini gösteren bir Tauc grafiğini vermektedir.

Yarı iletken bir malzemenin bant aralığı konumuna bağlı olarak, diğer yüksek enerjili malzemelerle temas halindeyken mümkün olan maksimum çıkış gücünü belirleyen açık devre voltajı ve tepe akım yoğunluğunu tahmin etmek mümkündür.

Fotoelektrokatalitik Sistemlerin Uygulamaları

Daha az zararlı veya zararsız ürünlerin oluşturulması için kullanılan FEK hücreler ve konfigürasyonlara yönelik farklı yaklaşımlar önerilmektedir. Termodinamik malzeme ve fiziksel sınırlamaların üstesinden gelmek için kimya mühendisliği alanında elektrolizörlerin boyutlandırılması, verimli ve güvenilir geri kazanım için hidrojen ve oksijen gazlarının ayrılması, kinetik ve elektrokimyasal işlemler gibi birçok engel göz önüne alındığında, bu teknolojik fikrin gerçekleştirilmesi oldukça karmaşık olmaktadır (Holladay *et al.* 2009).

Mevcut cihazın toplanması ve gaz üretimi için hava geçirmez olmasının yanı sıra, parçalanma reaksiyonlarında reaksiyonu beslemek için fotovoltaiik yük taşıyıcılarının oluşturulması için optik olarak optimize edilmiş olması gerekmektedir. Fotoelektroliz ve FEK arasındaki en önemli fark, fotoelektroliz ve fotoelektrokimyasal verimliliklerin önemli derecede foto-absorbsiyon özelliklerine bağlı olduğu ve bu nedenle de ışınlama kaynağına maruz kalmasıyla optimize edilmesi, mimariye ve konfigürasyona dâhil edilmesi gerektiği düşünülmektedir (Wang *et al.* 2012). Bu teknolojiye ilk yaklaşım olarak, parçalama reaksiyonlarında kullanılan elektroliz işleminde bant aralığına uygun voltajı elde etmek amacıyla uygun katmanlı fotovoltaiik malzemelerden oluşan fotovoltaiik aktif nanopartiküllerin kolloidal süspansiyonlarını kapsamaktadır (Jing *et al.* 2010). Ancak kolloidal süspansiyonlarda gazın ayrılması zor olduğundan yanıcı H₂ ve O₂ gazlarının çözelti içerisinde karışması nedeniyle potansiyel olarak tehlikeli olmaktadır. Işıkla aktif hale gelen elektrotlar kullanılmak üzere fotovoltaiik filmlerin doğrudan daldırılması, hidrojen ve oksijen üretimi farklı yerlerde meydana gelen toplama ve gaz ayırma işlemleri için daha kolay bir mühendislik çözümü önermektedir.

Fotoelektrotlar ve fotodiyotlar olarak bilinen bu fotovoltaiik elektrotlar, güneşe doğru diziler halinde yerleştirilir ve bir su rezervuarına daldırılır. Böylece anotta oksijen gazı ve katotta da hidrojen gazı, bir elektrolizöre benzer şekilde üretim sağlamaktadır. Bu da, toplama ve gaz ayırma için iki elektrot arasına iyonik ayırıcının yerleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca katotun platin, titanyum ve rutenyum gibi daha karmaşık FEK hücrelerinde fotoaktif bir katot olarak kullanılabilir (Selli *et al.* 2007). FEK teknolojisinde reaksiyonun gerçekleşeceği reaksiyon hücresi için, verimliliği iyileştirecek çeşitli konfigürasyonlar, mimariler ve kombinasyonlar dikkate alınmaktadır. Bir, iki ve birden fazla bölme monolitik veya ayrılmış elektrotların tümü, FEK'nın mimari seçenekleri ile ilişkisi bulunmaktadır. Her yapının, optimum verimlilik için malzemelerin farklı birleşmelerini gerektiren çeşitli malzeme kombinasyonları bulunmaktadır (Alfaifi *et al.* 2018). Konfigürasyona bağlı olarak, elektrotlar harici bir kabloya bağlanabilir veya aynı zamanda bariyer ve fotoelektrot olarak da işlev gören kablosuz bir konfigürasyonda çalışabilir. Kabloya bağlı elektrotlardaki elektron yolu, kablosuz konfigürasyondan önemli ölçüde daha uzundur; ancak bu konfigürasyon metal kabloların iletkenliği ile dengelenmektedir. Ayrıca, elektrotlar doğrudan birbirine yakın şekilde yerleştirilmektedir. Böylece elektrotlar arasındaki iyonik yol uzunluğu azalmakta ve düşük iyon iletkenliğine sahip elektrolitlerin kullanımına olanak sağlamaktadır (Alfaifi *et al.* 2018). Kablosuz konfigürasyonlar her zaman yekparedir. OER ve HER yüzeylerinin karşıt taraflarda yer alması ile birlikte elektrotların aynı alt tabaka üzerine yerleştirilmesi gerçeğinden yararlanılır ve elektrotlar arasındaki elektron yolu uzunluğunu en aza indirmesine rağmen iyonik yol uzunluğunu artırmaktadır (Rongé *et al.* 2014). Tek bölmeye sahip cihazlar,

istenmeyen parazitlik reaksiyonlarından ve potansiyel gaz karışımından dolayı sıkıntı yaşamaktadır. Bu da dolayısıyla büyük konsantrasyonlarda ki hidrojen üretiminde güvenlik endişelerine yol açmaktadır (Schröder *et al.* 2004). Oksijen hücrenin içine nüfuz edebilir ve bu da O₂ üretiminin olduğundan fazla tahmin edilmesine yol açar; aynı şekilde bir elektron alıcısı olarak görev yapabilmektedir ve katotta indirgeme yapılarak H₂ üretiminin azalmasına yol açmaktadır. Çift bölmesi olan cihazların çeşitli potansiyel avantajlara sahip olduğu bilinmektedir. Ancak iki elektrot arasındaki mesafe ve iyon ayırıcısının kullanılması ohmik kayıp potansiyelini artırmaktadır. Bu ohmik kayıplar yüksek akım yoğunluklu cihazlarda önem arz etmektedir. Bu cihazlarda fotoelektrot tamamen cihazın içine daldırılmıştır, dolayısıyla farklı bir kırılma indisinin eklenmesi optik kayıplara neden olabilmektedir. Yukarıda açıklanan yöntemlere alternatif olarak fotoelektrotlar, suyun parçalanma reaksiyonlarını, gaz ve sıvı tutulmasını kontrol etmek için hücre penceresini yapısal bir destek olarak kullanılmaktadır. Konfigürasyonların ve değişken yapıların tamamı verimliliği, adsorpsiyonu, aşırı potansiyeli ve redoks reaksiyonlarını belirleyen diğer özellikleri içeren veya ayarlanmış enerjili çözümler sağlamaktadır. İhtiyaç durumunda, su bölme reaksiyonlarını tetikleme potansiyelinin eksikliğini düzeltmek adına devreye ek elektriksel öngerilim ilave edilmektedir. Hibrit cihazlarda, FV-FEK veya gömülü bağlantı olarak bilinen güçlendirilmiş sistemler reaksiyonu başlatmak için gerekli voltajı üretmek amacıyla sulu ortamlarda koruma sağlamak amacıyla hücreye entegre edilmiş veya basitçe metal oksitler tarafından gömülü olan fotovoltaiik malzemelerdir. Örneğin, boyaya duyarlı güneş pilleri de hibrit FEK teknolojisi olarak kabul edilen öngerilimi üretmek için bir fotoabsorber sisteme bağlanmalı veya entegre edilmelidir (Brillet *et al.* 2010). Bununla birlikte, bu tür FEK'lar, uygulamasının karmaşıklığı ve ardışık malzeme katmanı işleme nedeniyle bu çalışmaların kapsamı dışında kalmaktadır. Tüm teknolojilerde ki araştırma ve gelişmeler göstermektedir ki, kavramsallaştırılmış bu cihazlarda aşağıda belirtilen özellikler dahil olmak üzere temel entegrelere sahip olmaktadır. Bunlar;

1. Güneş ışığının geliş açısından kaynaklanan optik kayıplar
2. Elektrot yüzeylerinde kabarcık birikmesi (ohmik direncin artması)
3. Fotoanotun kapsüllenmesi ve suya batırılması
4. Koruyucu kapsülleme ile kaplandığında ve/veya suyun kırılmasından kaynaklanan absorpsiyon kayıpları gibi özelliklere sahip olabilir.

Fotoelektrokatalitik Malzemeler

FEK sistemlerin verimliliği, malzemelerin, ayrışma reaksiyonlarını kinetik olarak kontrol eden yük taşıyıcılarının üretilmesi ve taşınmasında fotovoltaiik etkiyi sağlama

verimliliğine bağlıdır. FEK sistemlerin genel çalışma prensibi açısından malzeme özellikleri ve performansı büyük önem taşımaktadır.

Yarı iletkenlerdeki iletim ve değerlik bantlarının parçalama potansiyellerine göre konumları, bu reaksiyonun tamamlanacağı çalışma voltajını ve aşırı potansiyeli belirler. Her malzemenin düz bant voltajı (E_{fb}), sırasıyla fotoanodun veya fotokatodun başlangıç oksidasyon potansiyelini veya proton indirgeme potansiyelini belirler. Bununla birlikte, boşluktaki rekombinasyon, yüzeydeki boşluk yakalama bölgeleri ve yavaş oksijen kinetiği nedeniyle boşluk birikimi bu başlangıcı geciktirebilir, bu da daha düşük potansiyellerde daha düşük fotoakımlara neden olmaktadır. (Tilley *et al.* 2010).

İki fotosistem aynı fotokatalitik malzemelerle ya da farklı malzemelerle entegre edilerek maksimum foto absorpsiyonu sağlanabilir. Farklı bant aralıklarına sahip en fazla ışığı absorbe edebilecek iki farklı malzemeler arka arkaya yerleştirildiğinde maksimum güneş spektrumunun kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu iki farklı malzemelerden daha kısa dalga boylarını absorplayan malzeme ışık kaynağına bakan tarafa ve birinci malzeme tarafından absorplanamayanları da geri kazanarak daha uzun dalga boylarını absorplayan bant aralığına sahip olan malzeme ise diğer tarafa yerleştirilmektedir (Seeger *et al.* 2014). Bu iki katman malzemenin mevcut bant konumlarına bağlı olarak iki yarım hücre reaksiyonunu yerine getirmek için kullanılmaktadır. Bu tür FEK hücreler alternatif olarak p-n FEK olarak bilinir ve protonları azaltmak veya malzemeleri oksitlemek için her malzemede azınlık taşıyıcıları kullanılır.

0,5 – 3,0 eV aralığındaki bant boşluklarıyla yarı iletkenler, elektronları bant aralığı boyunca toplanabilecekleri iletim bandına uyararak için görünür fotonları emebilir. Fotoelektrokimyasal sistemlerde yarı iletkenlerin daha geniş ışık aralıklarını emebilmesi nedeniyle boyaya duyarlı yaklaşıma göre yarı iletken malzemeler tercih edilir; oysa boya duyarlılaştırıcıların dar absorpsiyon bantları vardır (Kamat *et al.* 2010). Galyum arsenit (GaAs) ve indiyum fosfit (InP) gibi III-V bileşik yarı iletkenleri optimuma yakın bant aralıklarına sahiptir (300 K'de sırasıyla 1,42 eV ve 1,35 eV) ve yüksek verimli hücreler için tercih edilirler.

Parçalama reaksiyonlarında kullanılan metal oksitlerin temel özelliklerini daha iyi anlamak için, bunların elektronik özelliklerini ve dolayısıyla elektronik özellikler oluşturan kimyasal bağları anlamak gerekmektedir. Fotovoltaiklerin kovalent kimyasal bağ sergilediği durumlarda, oksijenin herhangi bir metalden çok daha elektronegatif olması nedeniyle metal oksitler genellikle iyonik veya polar niteliktedir. Bu nedenle değerlik elektronları tamamen veya kısmen oksijenden metal iyonuna aktarılır. Bu, lokal elektron transferi nedeniyle metal oksidi kovalent bağlı malzemelere göre daha belirsiz hale getirir. Yarı iletkenlere benzer

şekilde metal oksitler, çoğunluk ve azınlık taşıyıcıları oluşturmak için kristal kafesteki kusurları kullanır ve p-tipi veya n-tipi yarı iletken özelliklere sahiptir (Scaife 1980). Bu, görünür ışıkla çalışan ve kararlı oksit fotoelektrotların geliştirilmesinde büyük bir sorundur. Bu nedenle değerlik bandının O 2p yerine bazı elementlerin yörüngeleriyle kontrol edilmesi zorunludur.

Daha iyi FEK verimlilik, daha yüksek ayırma oranları ve gelişmiş stabilite umuduyla metal oksit bazlı fotoelektrotların optimizasyonu ve uygulanması üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ne yazık ki pahalı asil veya değerli metaller kullanılmadan iyi FEK performansı ölçmek nadiren olsa mümkündür. Bu sorunu aşmak için, hem ışık soğurucu hem de yardımcı katalizör malzemeler olarak ayırma kinetik olarak hızlandırabilen çok sayıda düşük maliyetli malzeme önerilmiştir.

Malzemelerdeki yarı iletken nitelikleri, kararlılığı ve parçalama reaksiyonlarını birçok faktör etkileyebilir; örneğin: genel kristal yapı, yüzey alanı, kafes özellikleri ve nano/mikro yapılar. Bu faktörlerin tümü, yarı iletkenin reaksiyonları gerçekleştirmek için yük üretme ve ayırma konusundaki verimliliği açısından önemlidir. Mevcut malzeme mühendisliği perspektifinden bakıldığında, taşıyıcı çoğalmasını mümkün kılmak için 1 boyutlu konfigürasyonlar (nanobükler, nanokollar vb.) ve kuantum nokta teknolojileri önerilmiş, kuantum sınırlandırma etkileri ve sıcak taşıyıcılar ise yük aktarımını ve kullanım ömrünü iyileştirerek yüksek performans elde edebilmektedir. Yarı iletken fotoelektrotlar, p veya n iletkenliğini iyileştirmek için neredeyse her zaman katkılıdır. Uygun miktarlarda katkılama, geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin optik absorpsiyonunu, azınlık taşıyıcıların difüzyon uzunluğunu ve yüzey katalitik aktivitesini artırabilir. Bununla birlikte, belirli veya çok fazla kusur, rekombinasyon merkezleri olarak görev yapan orta boşluk yığını veya yüzey durumları oluşturmak gibi özellikleri olumsuz şekillerde etkileyebilir. Metal oksitlerdeki katkı maddelerinin konsantrasyonu genellikle en fazla %1-2 ile sınırlıdır; bu, yaklaşık 10^{21} cm^{-3} ’lük durum yoğunluğu konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda eklenen fazın ayrıldığı ve hatta rekombinasyon merkezleri olarak hareket edebildiği belirlenmiştir. (Artero and Fontecave 2011).

Yarı iletkenin yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar meydana geldiğinden ötürü büyük önem taşımaktadır. Parçalanma reaksiyonlarının gerçekleştirildiği malzemelerde yüzey alanı/hacim oranı ideal olarak büyük olmalı ve reaksiyon için daha fazla yüzey alanına olanak sağlamalıdır. Son yıllarda nanoyapılı ve gözenekli malzemeler oldukça ilgi görmektedir. Bununla birlikte, katkı maddesinin, tane sınırlarında ve parçacıklar arası bölgelerde rekombinasyon olasılığını önlerken kütle aktarımına izin vermek için fotoelektrot boyunca yükü aktarmak ve iletmek için yeterli temas halinde olması gerekmektedir.

Metal oksitlerin ince katmanları kimyasal buhar biriktirme (Sivula *et al.* 2009), atomik katman biriktirme (Zhong *et al.* 2015), buharlaştırma veya reaktif balistik biriktirme (Berglund *et al.* 2011), sprey pirolizi (Abdi *et al.* 2013), püskürtme (Marsen *et al.* 2007), elektrodepozisyon veya anodizasyon (Seabold and Choi 2012), hidrotermal (Xi *et al.* 2013), kimyasal banyo veya çözelti büyütme (Neves and Trindade 2002), döndürerek kaplama (Jeong *et al.* 2013), rakle bıçağı (Yagi *et al.* 2008), damla döküm (Kim *et al.* 2011) ve daldırılmalı kaplama (Bica *et al.* 2009) gibi çeşitli yöntemlerle oluşturulabilmektedir. Bu malzemeleri kristalleştirmek için sentez işlemi sonrasında veya sırasında ısıtma işlemleri uygulanır. Bu adım büyük önem taşımaktadır. Çünkü bu ısıtma işlemi kristalit boyutunu, yüzey düzlemini; kristal yapısını ve olası kusurları veya elektronik geçişleri ve elektriksel performansı büyük ölçüde etkilemektedir (Sinclair *et al.* 2014).

Fotokatot

FEK sistemdeki fotokatot için mevcut araştırmalardaki tipik metal oksit malzemeleri NiO, Cu₂O, CuO ve diğer bazı spinel, perovskit ve delafossit bileşiklerini içermektedir. Bunlar, aşırı oksijen boşluklarından kaynaklanan O₂p özellikleri nedeniyle doğal olarak p tipidir (Koriche *et al.* 2005). Bu yarı iletkenler tipik olarak küçük bir bant aralığına sahiptir ve güneş spektrumunun görünür ile kızılötesi aralığında absorplar. Spektrumun UV kısmını absorplayan geniş bant aralıklı bir fotoanodun arkasına yerleştirildiklerini varsayarsak, ışığın görünür ve IR aralığına doğru emilmesi için idealdir.

Fotoanot

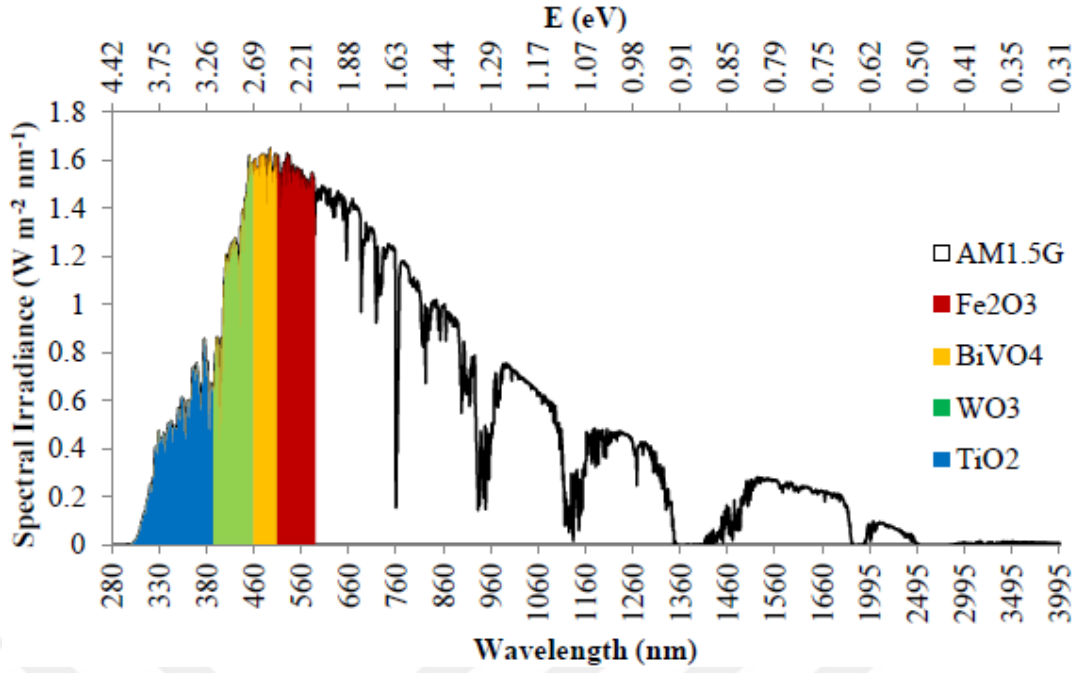
Şimdiye kadar fotoanotta kullanılan metal oksit malzemeler esas olarak n-tipi metal oksitler TiO₂, WO₃, BiVO₄ ve Fe₂O₃'e odaklanmıştır. Şekil 4'te gösterildiği gibi, bu malzemeler esas olarak güneş spektrumunun ultraviyole bölgesinde absorplanır ve bant aralıkları 3,2 ile 2,1 eV arasında değişmektedir. Bu malzemelerin güneş soğurma aralığı, fotokatodun soğurması için görünür spektrumun çoğunu bıraktıklarından ikili fotosistemler için idealdir; bununla birlikte, daha büyük bant aralıklarının kullanılması, güneş spektrumunun zayıf kullanımı nedeniyle cihazın genel verimliliğini sınırlayabilir. Bu malzemelerin bant aralıklarına göre FEK özellikleri aşağıda

Tablo 2'de karşılaştırılmaktadır.

Tablo 2. n-tipi bazı fotoanot malzemelere ait özellikler

Materyal	Fe ₂ O ₃	BiVO ₄	WO ₃	TiO ₂	Referans
Bant Aralığı (eV)	2,2	2,5	2,7	3,2	(Murphy <i>et al.</i> 2006; Prévot and Sivula 2013)
Dalgaboyu (nm)	564	520	459	388	-
J(mA/cm ²)	25	7,6	3,6	1	(Prévot and Sivula 2013)
Güneşten Hidrojen Üretimi Deneysel Etkinliği (%)	12,9	9,2	4,8	1,3	(Murphy <i>et al.</i> 2006)

1970'lerden bu yana bu malzemeler FEK sistemlerde fotoanotlar için kilometre taşları olmuştur. Ne yazık ki TiO₂, 3,2 eV'lik geniş bant aralığıyla güneş spektrumunun yalnızca %4'ünü absorbe etme kapasitesine sahiptir (Murphy et al. 2006). FEK uygulamalarda son zamanlarda ilgi duyulan diğer bir malzeme ise Fe₂O₃ olmuştur. Hematit demir oksitin karalı bir formu olup ucuz ve bol miktarda bulunmaktadır. Hematitin toplu rekombinasyonun yaklaşık 2-4 nm'lik kısa boşluk difüzyon uzunluğuna bağlı olduğu belirlenmiş olup bunun yanısıra düşük bir iletkenliğe sahiptir.

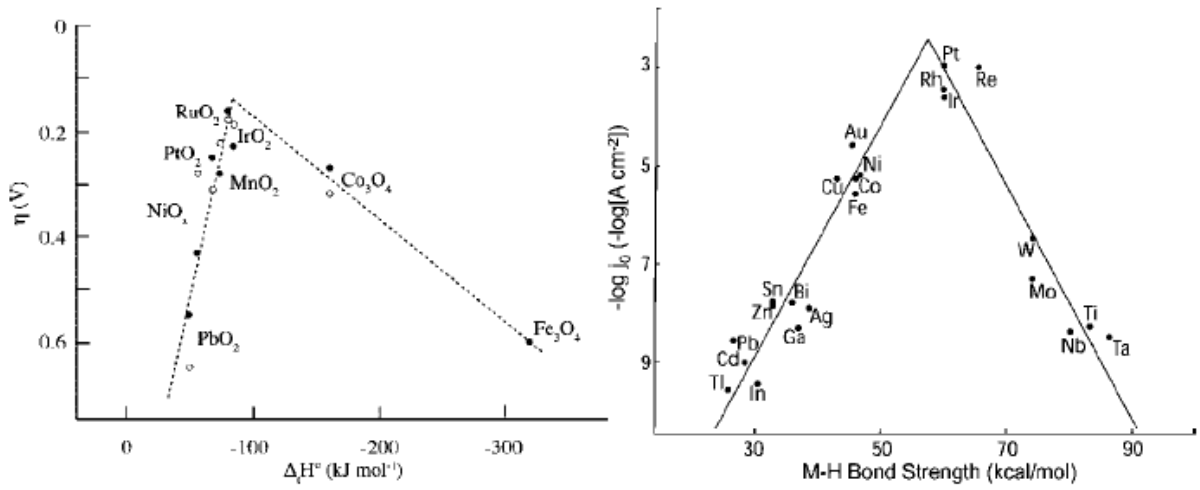


Şekil 4. n-tipi bazı fotoanot malzemelerinin güneş enerjisi emilimi

Mevcut araştırmalar, FEK uygulamaları için giderek daha fazla WO₃ ve BiVO₄ üzerine odaklanmıştır. WO₃ ve BiVO₄ için sırayla 2,7 eV ve 2,4 eV'lik bant aralıklarında bu malzemeler görünür spektrumda 460 ve 515 nm'ye kadar olan dalga boylarını absorplayabilmektedir. Bu maddelerin yanı sıra son yıllarda FEK sistemler için yıldızı paylayan bir diğer metal oksit CoO'tır. Işık soğurma özelliği önemli ölçüde yüksek olduğundan büyük önem taşımaktadır.

Yardımcı katalizörler

Işık emici malzemenin yük oluşumu ve ayrılmasında etkili olması gerektiğinden, su ve elektrolitlerle yüzey reaksiyonlarının da cihazın genel işlevselliğinde etkili olması gerekmektedir (Dare-Edwards *et al.* 1983). Fotoelektrot yüzeyine kokatalizörlerin eklenmesi olasılığı, suyu oksitlemek veya fotokorozyon, çözünme veya diğer parazitik reaksiyonlar yoluyla protonları daha kolay parçalamak için alternatif bir enerji yolu sağlamaktadır. Bunu yaparak, suyun ayrışma hızı iyileştirilebilir (Yang *et al.* 2013). Önceleri platin ve rutenyum gibi soy metallerin, iyi metal-proton bağlanmalarından dolayı en etkili kokatalizörler olduğu düşünülmektedir. Ancak, Şekil 5'te, FEK sistemler için aşırı potansiyelle ve metal proton bağlama kuvvetiyle ilişkilendiren grafiklerinde gösterilmektedir (Trasatti 1972).



Şekil 5. Walter, 2010'dan alınan metal-proton bağlanma kuvvetiyle ilişkili aşırı potansiyel ve hidrojen evrimi reaksiyonu (sağ) ile ilgili oksijen evrimi reaksiyonu (solda) için yardımcı katalizörler

Grafığın zirvesindeki malzemeler en ideal olanlardır; ancak, bu malzemeler genellikle pahalıdır, asil ve kıymetli metallerdir ve doğada bol miktarda bulunmazlar. Bu nedenlerden dolayı, bu metallerin kullanımı büyük ölçekli uygulamalar için kullanışsız olarak değerlendirilmektedir. Nikel, kobalt, manganez, molibden, kalay, çinko, bizmut ve demir bazlı yardımcı katalizörler, düşük maliyetleri ve bollukları nedeniyle daha çok aranmaktadır (Du and Eisenberg 2012). Yardımcı katalizörlerin eklenmesiyle ilgili genel konular, farklı pH değerlerinde stabilite, fotoabsorberden ayrılma ve rekabet halindeki ışık absorpsiyonudur. Yaratılan elektrik alanına ve farklı yüzey türlerine (H^+ ve OH^-) bağlı olarak pH gradyanı değiştiğinde, bazı yardımcı katalizörler katalizör olarak kararsız hale gelebilmekte veya etkisiz hale gelebilmektedir (Seabold and Choi 2011).

Elektrolit

Fotoelektrot, FEK sistemlerde çözeltideki iyonik kuvvetler nedeniyle yükleri aktarmak üzere bir elektrolitin yanı sıra doğrudan suyla da etkileşime girmektedir. Elektrolitin çözünürlüğü, FEK sistemlerde büyük direnç kayıplarından biri olduğu düşünülen çözelti direncine büyük oranda katkıda bulunmaktadır (Cox et al. 2014). Bir fotoelektrot ile elde edilebilecek fotovoltaja, E_C ve E_V arasındaki enerji farkı ile redoks potansiyelinin elektrokimyasal potansiyeli arasında karar verilmektedir (Kamat et al. 2010). Tipik elektrolizörler, aşındırıcı olabilen ve dolayısıyla çalışma koşulları için ideal olmayan aşırı bazik veya asidik çözeltiler kullanır. Bu koşullar yüksek iyonik (proton ve hidroksil) konsantrasyonların yanı sıra yük hareketliliği sunar ve dolayısıyla düşük elektrik direncine sahiptir. Asidik elektrolitlerde korozyon sorunları ciddi olduğundan, genellikle bazik elektrolitler tercih edilmektedir.

Yük taşınması için ideal olan tipik katyonlar, örneğin sodyum (Na^+) ve potasyum (K^+) gibi küçük ve oldukça hareketlidir. Yüksek konsantrasyonlarda ($>3,5 \text{ M}$) dirençleri ihmal edilebilir hale gelir ve negatif indirgenmeleri, bu türlerin azalmasında hidroksil üretimini teşvik eder (Crawford *et al.* 2009). Anyonlar genel olarak fosfatlar (PO_4^-), sülfatlar (SO_4^-), kloratlar (ClO_4^-), klorür (Cl^-) ve hidroksitlerden (OH^-) oluşmaktadır. Bu anyonların oksidasyonu enerjik olarak su oksidasyonu ile rekabet edebilmektedir. Bunun yanı sıra istenen süperoksit üretimine katkıda bulunmayan ve istenmeyen parazitik reaksiyonlara sebep olabilmelidir (Hill and Choi 2012). Örneğin, HCl elektrolitinden Cl_2 gazı, HClO_4 'ten yavaş O_2 üretimine yol açan ClO_4^- radikalleri oluşabilir ve son olarak yüzeyi tıkayan, yüzeyde büyük değişikliklere neden olan belirli anyonlarla yüzey okso veya perokso türleri oluşmaya daha yatkın olabilir. pH ve fotoelektrot stabilitesine zarar verebilir (Mi *et al.* 2012).

Elektrolitin konsantrasyonu, yükleri verimli bir şekilde taşımak için yeterli olmalı, ancak ışık absorpsiyonunda kayıplara neden olacak kadar fazla konsantre olmamalıdır. Doğrudan bağlantılı olarak, elektrolitin hacmi, çözeltideki omik kayıpları en aza indirmek için yeterli olmalı ancak yine güneş emilimini engellememelidir (Haussener *et al.* 2012). FEK hücrenin aydınlatma altında olduğu göz önüne alındığında, sıcaklıkta bir artış meydana gelecektir; bununla birlikte sıcaklıktaki bu artış, reaksiyon hızını arttırdığı ve elektrolit direncini azalttığı için hem aktivasyonun hem de ohmik aşırı potansiyelin azaltılmasına yardımcı olur.

Saydam İletken Oksitler

Saydam iletken oksit, görünür ışık geçirgenliğine ve geniş bant aralığına ($\geq 3 \text{ eV}$) sahip, yüksek elektrik iletkenliği sağlayan yoğun katkılı oksit yarı iletkenleri ifade etmektedir. Bu filmler, yüksek iletkenliğe ek olarak kızılötesi aralıkta da yüksek yansıtıcı özelliklere sahiptirler. ITO iyi bilinen saydam iletken bir oksittir. İndiyum oksit (In_2O_3), yapısının kalay (Sn) atomlarıyla katkılanmasıyla elde edilen oldukça gergin, geniş bant aralıklı n tipi bir yarı iletkenidir. ITO ince filmleri, eşzamanlı yüksek optik iletimleri ve görünür aralığındaki yüksek elektrik iletkenlikleri nedeniyle çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Şu anda, saydam iletken oksitlerin kullanım alanları genişlemekte ve çeşitlenmektedir. Bu malzemeler, inorganik ve organik fotovoltaiik sistemlerden akıllı pencerelere, sıvı kristal ekranlardan dokunmatik teknolojilere kadar bir dizi uygulamada kendilerine yer bulmaktadır. Bu artan talep, alüminyum katkılanmış çinko oksit (AZO) ve kalay katkılanmış indiyum oksit (ITO) gibi popüler saydam iletken oksitlerin öne çıkmasına neden olmuştur.

Metal oksit ince filmleri, uzun yıllardır saydam iletkenler ve şeffaf ısı reflektörleri olarak kullanılmakta olup bu kullanım 1900'lerin başlarına kadar uzanmaktadır. Bu filmler, çeşitli malzemelerden üretilmiştir; bu malzemeler indiyum, kadmiyum, çinko ve kalay benzeri yarı iletken oksitler ve titanyum nitrid, altın, gümüş gibi metaller bulunmaktadır (Gordon 2000). Ancak, saydam iletken oksit filmlerinin üretiminde en çok tercih edilen malzemeler arasında özellikle indiyum (In), kalay (Sn), kadmiyum (Cd) ve çinko (Zn) yer almaktadır. İlk çalışmalar genellikle kadmiyum oksit üzerine yoğunlaşmış olsa da, daha sonra indiyum oksit ve kalay oksit filmleri üzerinde araştırmalar hız kazanmıştır ve 1965'te kalay oksit filmlerinin mükemmel optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır (Granqvist 2007). Artık bu tip ince filmlerin ticari değerinin anlaşılmasıyla, potansiyel saydam iletken oksit malzemelerin listesi giderek genişlemiştir; bu liste Al katkılı ZnO, GdInOx, SnO₂:F ve Sn katkılı In₂O₃ gibi malzemeleri içermektedir (Lewis and Paine 2000).

Geniş enerji bant aralığına sahip saydam iletken oksit filmler, görünür bölgede ki yüksek optik geçirgenlik, yüksek elektrik iletkenliği ve kızılötesi bölgede sahip olduğu yüksek yansıtma gibi özellikler içermektedir. Tüm bunlardan ötürü, güneş pillerinde önyüzey elektrotu olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, düşük emisyon değerine sahip camlar ve dokunmatik uygulamalar gibi alanlarda da kullanımları bulunmaktadır.

Silikon güneş pillerinin yapısında saydam iletken oksit ince filmler önemli bir rol oynar ve şu anda elde edilebilen amorf, mikrokristalin veya "mikromorf" güneş pillerinin verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Fotovoltaik cihazların vazgeçilmez bir parçası olan ön elektrotlar ve arka yansıtıcılar için saydam iletken oksit katmanları kullanılmaktadır. Ön elektrot olarak kullanıldığında, saydam iletken oksit, güneş panelinin çalıştığı spektral bölgede yüksek bir iletkenlik sağlamalı ve aynı zamanda yüksek bir şeffaflık sunmalıdır, ancak bu dengeyi sağlamak zordur (Müller *et al.* 2004).

Uygun saydam iletken oksit tabaka seçimleri için dikkate alınması gereken kriterler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Geniş enerji aralığında güneş spektrumunu geçirmesi,
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması,
- Yüksek taşıyıcı hareketliliğe sahip olması,
- Işığın malzemeye sıkı bir şekilde bağlanabilmesi için en uygun kırılma indisi,
- Maksimum ışık saçılımı için büyütülme ve desenlendirilebilme özelliklerinin olması,
- Malzeme ile arasındaki yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması,
- Toksik olmayışı ve sürdürülebilir bir malzeme olması

- Düşük maliyet sahip olması

Farklı kaplama teknikleri, saydam iletken oksit filmlerinin özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynar. Aynı malzemelerin farklı kaplama teknikleriyle uygulanması, farklı fiziksel özellikler sergileyebilir. Örnek olarak, SnO_2 çevresel etkilere, bazlara ve asitlere karşı kararlı olabilirken, aynı kararlılığı hidrojen plazmasına karşı gösteremeyebilir. ZnO ise hidrojen plazmasına karşı kararlılık gösterirken, asitlere karşı daha duyarlı olabilir (Hamelmann 2014). Bu durum, filmlere ait elektriksel ve optik özelliklerinin yapısına, morfolojisine ve kirliliğe güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. Aynı kaplama tekniği kullanılarak bile, farklı kaplama parametreleriyle uygulanan filmler farklı özellikler gösterebilmektedir.

Saydam iletken oksit tabakaların geniş bir kullanım alanı vardır. Özellikle düşük emisyonlu camlar, saydam iletken oksit tabakalarının en yaygın uygulamalarından biridir. Bu tabakalar, termal kızılötesi ışığı yansıtma özelliği sayesinde enerji tasarruflu pencerelerde kullanılır. Ayrıca, otomobil arka camlarında, dokunmatik fırın camlarında ve güneş pilleri arka yüzeylerinde kısa devre akımını artırmak için kullanılırlar.

Ticari amaç için ince film silikon güneş pillerine ait üç tip saydam iletken oksit kullanılmıştır: indiyum kalay oksit (ITO), çinko oksit (ZnO) ve kalay oksit (SnO_2). Ancak, bu kullanımların her biri, saydam iletken oksitin hidrojen plazmasına karşı sergilediği kararlılığı, saydam iletken oksit ile silikon arasındaki temasın kararlılığı ve çevresel etkilere karşı saydam iletken oksidin dayanıklılığı gibi üç temel istikrar etkisiyle ilgili endişelere yol açmaktadır.

İndiyum kalay oksit (ITO)

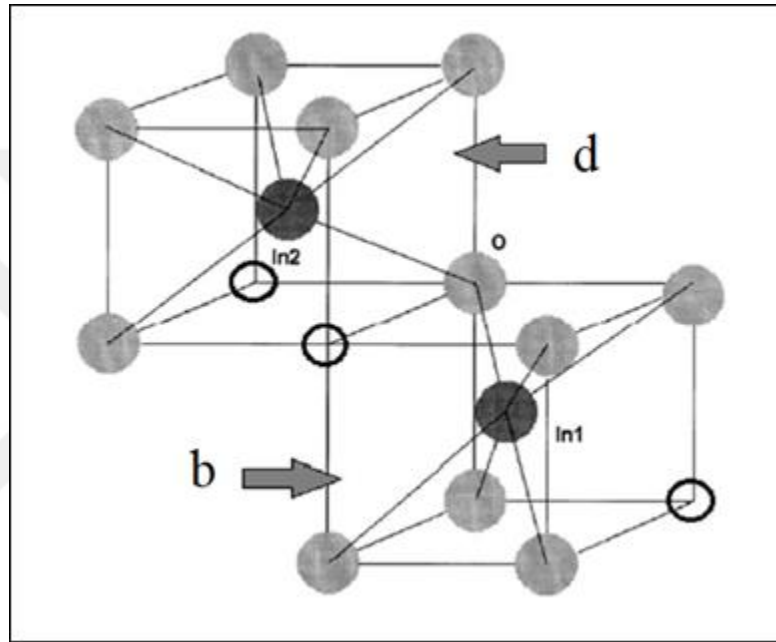
Her ne kadar iletkenliğin kabul edilebilir bir aralığa düşürülmesiyle kısmi saydamlık elde edilebilse de, gerçek stokiometrik malzemeler hem yüksek saydamlığa hem de yüksek iletkenliğe ulaşamaz. Bu amaca ulaşmanın tek yolu ise uygun katkı maddelerinin doğru şekilde ve miktarda kontrollü olarak eklenmesidir (Kim 2023). Literatürde pek çok saydam iletken oksit malzeme mevcuttur ancak en yaygın kullanılanları ZnO , SnO_2 , In_2O_3 (ITO, kalay katkılı), Ga_2O_3 ve CdO gibi n tipi oksitlerdir.

1960'lardan beri kalay katkılı indiyum oksit (ITO), optoelektronik cihazlar için en yaygın kullanılan saydam iletken oksit olmuştur. ITO'nun şimdi ve gelecekte iletkenlik ve geçirgenlik açısından en iyi performansın yanı sıra mükemmel çevresel stabilite, tekrarlanabilirlik ve iyi yüzey morfolojisi sağlaması beklenmektedir. ITO, iyi elektriksel iletkenlik, yüksek optik saydamlık, iyi alt tabaka yapışması, yüksek termal stabilite ve kimyasal eylemsizlik gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler, fotovoltaik cihazlardan termal olarak

yansıtıcı aynalara, çeşitli ekranlara ve diğer optoelektronik uygulamalara kadar geniş bir uygulama yelpazesi sağlar (Chebotareva *et al.* 2007).

Kristal Yapısı

Saf formunda indiyum kalay oksit (ITO), her ikisi de In_2O_3 kristal yapısına benzeyen iki kristal yapıya sahiptir. Bu yapılar bisbit kristalleri veya korindon şeklini alabilir. Bixbyte'ın kristal birim hücresi eşdeğer olmayan iki katyon bölgesi içerir. İndiyum katyonu için boşluktaki eksik anyonların dörtte biri, Şekil 6'da gösterildiği gibi iki farklı altı koordinasyon pozisyonunda bulunur.



Şekil 6. In_2O_3 kristalinde eşdeğer olmayan iki In atomu sitesi

Oda sıcaklığında ve normal basınçta In_2O_3 'e ait kafes yapısı 80 atom içeren kübik bisbit yapıdır ve bu yapıdaki birim hücrenin kafes sabiti 1,0118 nm'dir. Yoğunluğu ise $7,12 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Qiao 2003).

Optik Özellikleri

İndiyum oksit (In_2O_3) yapısına kalay (Sn) eklenerek elde edilen İndiyum kalay oksit ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-x}$) n tipi bir yarı iletken malzemedir. Katkılı kalay (Sn^{+4}), indiyum oksitteki In^{+3} iyonlarının yerini alır. Kalay, oksijen ile ara bağlar oluşturur ve SnO veya SnO_2 olarak salınır. Bu nedenle Sn'nin değeri +2 veya +4 olacaktır. Bu iki değer arasındaki fark ITO filmlerin iletkenliğini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Değerlik elektronlarının az sayıda olması nedeniyle Sn^{+2} , yük taşıyıcı konsantrasyonunu azaltan ve iletkenliği azaltan delikler oluşturur.

Sn^{+2} etkisinin aksine, Sn^{+4} katyonlarının (dört değerlikli katyonlar) eklenmesiyle elektronik bir iletim bandı (n-tipi) elde edilir. Sn^{+2} 'dan farklı olarak Sn^{+2} iletkenliği azaltır, bu

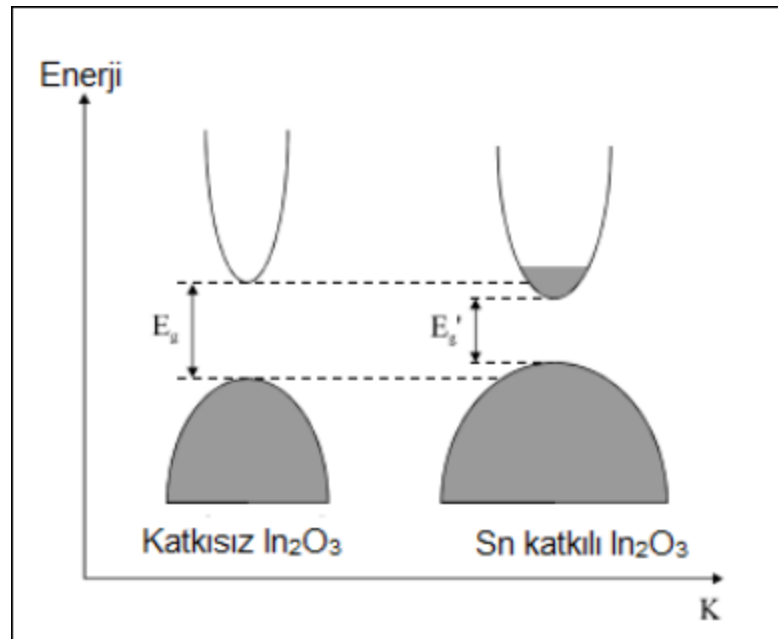
da ek deliklerin oluşmasına neden olur, bu da düşük valans durumları nedeniyle taşıyıcı konsantrasyonunu azaltır. Ancak SnO₂ durumu, elektronları iletim bandına getiren n-tipi bir donör görevi gören Sn⁺⁴'yı ifade eder.

Sn katkısı nedeniyle katkılı İTO'nun enerji aralığı daralmıştır. Bu, İTO'nun elektriksel iletkenliğinin Sn⁺⁴ konsantrasyonundan etkilendiği ve Sn⁺⁴ artışıyla elektriksel iletkenliğin arttığını gösterir. Üstelik Sn'nin In₂O₃'teki sınırlı çözünürlüğü de doping işlemini sınırlıyor. İTO geniş bir bant aralığına sahiptir ve görünür ışık spektrumunu iletirken kızılötesi ışık spektrumunu da yansıtmaktadır.

Elektriksel Özellikleri

Literatürde, ITO filmlerinin doğrudan optik bant aralığının genel olarak 3,75 eV'den büyük olduğu ancak tipik olarak 3,5-4,06 eV aralığında olduğu bildirilmektedir. Bu filmlere ait geniş bant aralığı ve yüksek optik geçirgenliği, temel soğurma aralıklarının genellikle güneş spektrumunun görünür bölgesinde olmasıyla doğrudan bir sonuçtur. Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça absorpsiyon dalga boyu azalır (Bashar 1998).

Şekil 7'de gösterildiği gibi, ITO filminin değerlik bandı aşağı doğru kavisli olurken iletim bandı ise yukarı doğru kavislidir. Saf malzemelerin Fermi seviyesi orta bant aralığındadır. Ancak Sn'nin katkısı iletim bandının hemen altında bir iletim sınıfı oluşturur. Katkıya ait yoğunlukta artış meydana geldikçe bant seviyesinde değişiklik meydana gelir ve sonunda kritik yoğunlukta iletim bandıyla birleşir (Bashar 1998).



Şekil 7. Katkısız ve Sn katkılı In₂O₃ için parabolik bant yapısı

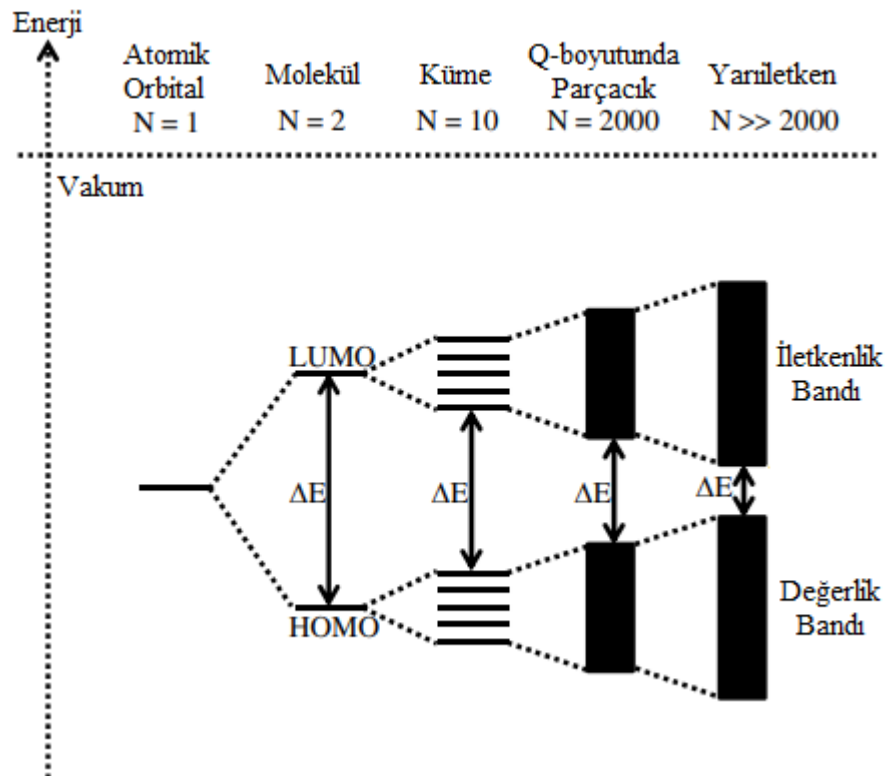
İndiyum kalay oksit (ITO), In₂O₃: Sn olarak adlandırılan iyi bilinen saydam iletken bir oksittir. ITO filmleri, çeşitli ilginç ve teknolojik açıdan önemli kompozisyon kombinasyonları

sergiler. Yüksek kızılötesi yansımaları, iyi elektrik iletkenliği, yüksek ışık geçirgenliği, iyi alt tabaka yapışması ve yüksek sertlik (Hamberg and Granqvist 1986; Granqvist 2007).

Yarı İletken Fotoelektrotların Elektronik Yapısı

Yakın bir konumda iki atom varsa, elektronlar birbirleriyle etkileşime girer, bu etkileşim dış kabuk elektronlarıyla başlamaktadır. Her enerji seviyesi, Pauli Dışlama Prensipleri uyarınca iki elektronla sınırlı olacak şekilde bölünür; bu kural, bir elektron sistemi olan atom, molekül veya kristalde her bir kuantum durumunun en fazla bir elektron tarafından doldurulabileceğini ifade etmektedir. Bir katı, iki atom yerine 'N' sayıda atomun bir araya gelmesiyle meydana gelmektedir. Bu nedenle, 'N' atom bir araya geldiğinde, izole haldeki aynı enerji seviyeleri 'N' yakın ancak farklı enerji seviyelerine ayrılmaktadır. Her bir orbital için izin verilen maksimum ve minimum enerji, atom sayısından ziyade en yakın komşu etkileşimlere bağlı olduğu için, bu seviyelerin enerji "genişliği" sınırlıdır. 'N' büyüdükçe, seviyeler o kadar yakınlaşır ki, onları oluşturan enerjik durumlar dizisi bir "elektronik enerji bandı" olarak düşünülebilir.

Şekil 8'de monomerik birim sayısı olan N'nin 2000 birim kadar artmasıyla yarı iletkenin elektronik yapısında meydana gelen değişim gösterilmiştir. Bu sebeple, bir yarı iletkenin elektronik enerji yapısı, iletkenlik bandı (İB), değerlik bandı (DB) ve yasak bandı olmak üzere üç ayrı rejimden meydana gelmektedir. Yasak bant, ideal, doplanmamış bir yarı iletken için enerji durumlarının mevcut olmadığı bir bölgeyi ifade etmektedir.



Şekil 8. Bir yarı iletken bileşiğin elektronik yapısı

Elektronun enerji seviyeleri referans alındığında üst bant iletkenlik bandı alt bant ise değerlik bandı adını almaktadır. Enerji açısından iki bant arasında ki fark yarı iletken bant aralığı (E_g) olarak adlandırılmaktadır. Değerlik bandında, elektronlar bant boyunca hareket edemez ve bu bant tamamen doludur. Bunun yanı sıra iletkenlik bandı ise tamamen boştur ve elektron taşımak için elektron içermez. Elektronun değerlik bandında ki uyarma termal veya optik olarak gerçekleşmektedir. Termal uyarılma altında, elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçer ve değerlik bandında eşit sayıda boşluk meydana gelir. Ayrıca, yarı iletken malzemelerin ışık Emilimi, elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Absorpsiyonun enerjisi ve büyüklüğü, yarı iletkenin bant yapısına bağlıdır.

Oksitleyici Türlerin Oluşma Mekanizması

Heterojen fotokataliz, karmaşık bir reaksiyon dizisinden meydana gelmektedir. Klasik heterojen fotokatalitik proseste reaksiyonun kendisi adsorbe edilmiş fazda meydana gelir ve prosesin tamamı beş bağımsız aşamaya ayrılabilir: (i) sıvı fazdaki reaktantların katalizör yüzeyine kütle transferi; (ii) reaktanların fotonla aktifleşen katalizör yüzeyine adsorpsiyonu (yani foton enerjisiyle yüzey aktivasyonu bu adımda eş zamanlı olarak meydana gelmektedir); (iii) katalizör yüzeyinde adsorbe edilen faz için fotokataliz reaksiyonu; (iv) ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu; (v) ürünlerin katalizörlerin yüzeyinden desorpsiyonu.

OH radikalının oluşabilmesi için iki alternatif vardır. Değerlik bandı deliği (h^+_{DB}), Denklem 12'de gösterildiği gibi ya adsorbe edilmiş su ile ya da yarı iletken (Yİ) fotoelektrotlar üzerindeki adsorbe edilmiş hidroksil grupları Denlem (15) ve (16)'da gösterildiği üzere (OH^-) ile reaksiyona girebilir.



Hidroksit iyonlarını veya suyu oksitlemek için, denklem (15) ve (16)'nın oksidasyon potansiyeli, yarı iletken değerlik bandının üst enerji seviyesi konumunun üzerinde olmalıdır (yani bundan daha negatif olmalıdır).

Oksijen fotokataliz için önemli bir role sahiptir. Denklem (17)'de gösterildiği gibi $O_2^{\bullet-}$ süperoksit iyonunu oluşturmak için iletim bandı elektronları tutulmaktadır. Suyun parçalanması ile meydana gelen hidrojen iyonları ile bu iyonlar reaksiyona girerek HO_2 meydana gelmektedir.



H_2O_2 ayrıca aşağıdaki reaksiyone göre $HO_2^{\bullet}$ türlerinden de oluşabilir.



Fotojenlenmiş hidrojen peroksit, hidroksil radikallerini vermek üzere daha fazla ayrışmaya uğramaktadır.



Yukarıdaki denklemler incelendiğinde hidroksil radikallerinin her birini üretmek için 3 elektronun gerektiği, adsorbe edilmiş su veya hidroksil gruplarından bir hidroksil radikali elde etmek için yalnızca bir adet boşluk gerektiği söylenebilir. Bu sebeple boşluk reaksiyonu ile radikallerin birçoğu ile elde edilebilmektedir. Denklem (17) incelendiğinde oksijenin ortamda varlığı, süperoksit radikal gruplarının oluşmasına olanak sağlarken elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarını nasıl önlediğini göstermektedir. Öte yandan, su molekülleri olmadan yüksek derecede reaktif hidroksil radikalleri oluşamaz ve sıvı fazdaki organiklerin fotodegradasyonunu engelleyemez.

Organik bileşiklerin oksidasyonu, ara ürünlerin oluşmasına sebep olan radikal reaksiyon yolu ile ilerler ve oksidatif bölünme sonucunda CO_2 , su ve inorganik iyonların oluşmasıyla sonuçlanır. Oksijenin indirgenme süreci ve kirleticinin oksidasyonu aynı anda meydana gelmemesi halinde kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında iletken bandta (İB) elektron birikimi meydana gelmektedir. Bu durum e^-_{CB} ve h^+_{VB} ait rekombinasyon hızında artış olmasına sebep olmaktadır.

Fotoelektrotların Temel Çalışma Prensibi

Fotokatalitik oksidasyon işleminde, organik kirleticiler, yüksek enerjili bir ışık kaynağı ve oksitleyici bir maddenin (örneğin oksijen veya hava) varlığında yarı iletken fotoelektrotlar (örneğin TiO_2 , ZnO) tarafından yok edilmektedir. Organik ve inorganik bileşiklerin

fotoelektrotların ilk olarak ışıkla teması halinde yarı iletken parçacıklarda elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Bir yarı iletken fotoelektrot ışıkla uyarıldığında, ışığın bant aralığı enerjisiyle eşit veya daha büyük olduğu bir enerji ile yarı iletken tarafından emilir ve değerlik bandındaki elektronlar iletken bandına teşvik edilerek değerlik bandında pozitif bir boşluk bırakılmaktadır. Yarı iletken bir fotoelektrot uyarılmasıyla meydana gelen değişimler Şekil 9’da gösterilmiştir.

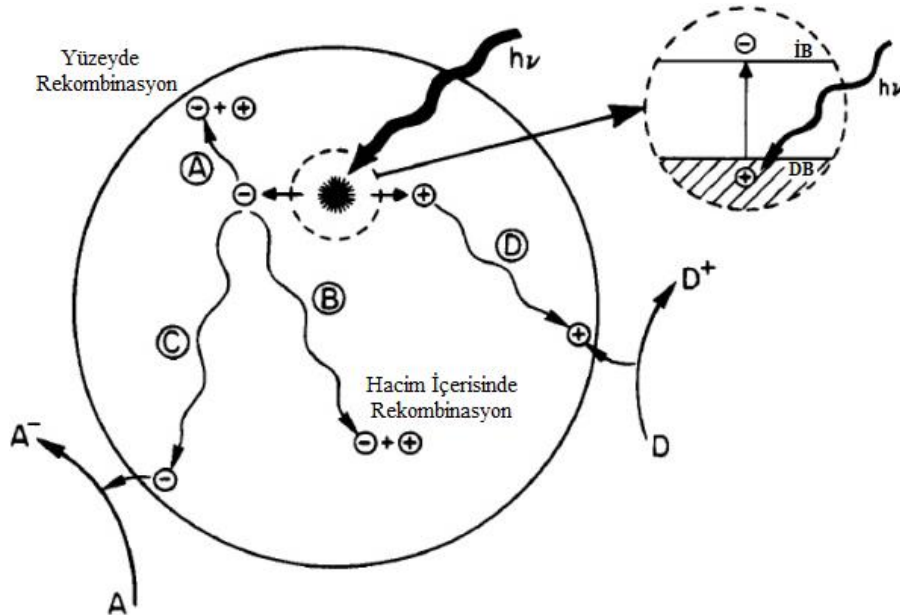
Fotoindüklenmiş elektronlar, göçmen elektronlar ve boşluklar, yarı iletken yüzeyine göç ederek adsorbe organik veya inorganik türlere veya çözücüye transfer olmaktadır. Türlerin yüzeyde adsorbe edilmiş olması elektron transfer süreci için daha da etkilidir. Aşağıdaki şekilde;

- Yarı iletkenlerin yüzeyinde, yarı iletken elektron alıcıyı indirmek için elektron verebilir (C yolu)
- Bir boşluk yarı iletken yüzeyine gidebilir.
- Burada alıcı türden elektron yüzey boşluğu ile birleşir ve alıcı türü oksitlenir (D yolu)

Elektronların ve boşlukların hızı, iletkenliği ve değerlik bantları,

- Bant kenarlarının konumlarına
- Adsorbe türlerin redoks potansiyel seviyelerine bağlıdır.

Adsorbe türlere şarj transferine karşı rekabet eden elektron ve boşluk rekombinasyonudur. Ayrılmış elektron ve boşluk rekombinasyonu, yarı iletken parçacığın hacmi içinde (B yolu) veya yüzeyinde (A yolu) ısı salınımıyla aynı anda gerçekleşmektedir.

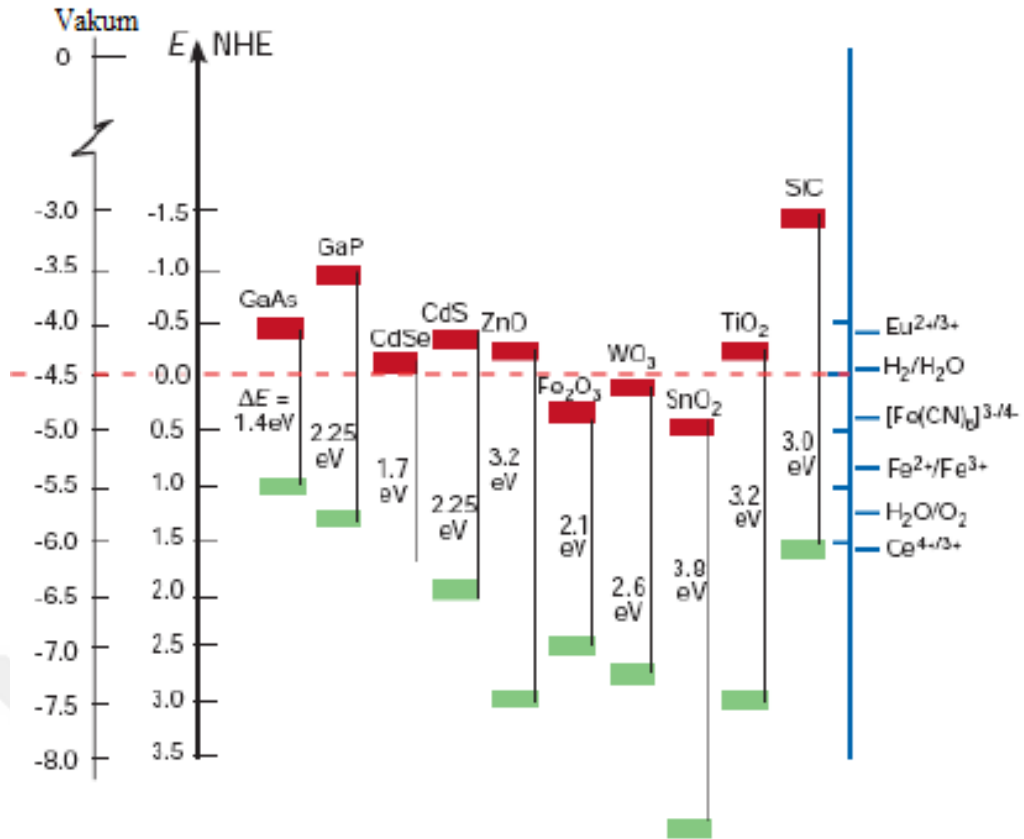


Şekil 9. Yarı iletken bir fotoelektrotun uyarılmasıyla meydana gelen değişimler

Fotoelektrotların ve Fotokatalizin Gereksinimleri

Yarı iletkenlerde bant kenarı konumu, fotokatalizör olarak kullandığımızda en önemli parametrelerden biridir. Bant pozisyonları veya düz bant potansiyelleri bilgisi, yük taşıyıcılarla gerçekleştirilebilecek fotoreaksiyonlar için termodinamik sınırlamaları göstermesi açısından faydalıdır. Yarı iletken bir yüzey üzerinde adsorbe edilmiş türlere maruz kalan foto indüklenmiş yükler, adsorbe edilen türlere ait redoks potansiyelleri ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri tarafından kontrol edilmektedir. Bir fotoelektronun indirgenme potansiyeli iletim altında ki bir enerji seviyesidir. Değerlik bandının üzerindeki enerji seviyesi, foto boşluğun oksidasyon yeteneğini belirler. Termodinamik açıdan bakıldığında, adsorplanan çiftler, eğer redoks potansiyelleri iletim bandının düz bant potansiyelinden daha pozitifse, iletim bandı elektronları tarafından fotokatalitik olarak indirgenebilirler ve eğer redoks potansiyelleri iletim bandının düz bant potansiyelinden daha pozitifse, valans bant boşlukları tarafından oksitlenebilirler. Bununla birlikte, organik bileşik bozunması için iyi bir yarı iletken fotokatalizör elde etmenin birincil kriteri, $H_2O/OH^\bullet$ 'nin redoks potansiyelinin olmasıdır ($HO^\bullet = OH^\bullet + e^-$, $E_0 = -2,8 \text{ V}$) çift, malzemenin bant aralığı alanında yer alır ve uzun süreler boyunca stabil kalır. İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken özellikler;

- Fotoaktif
- Görünür ve UV'ye yakın ışığı kullanma yeteneğine sahip
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert
- Işığa dayanıklı
- Ucuz olmalıdır.
- Toksik olmamalıdır.



Şekil 10. Yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerin sulu elektrolitte pH 1'deki bant konumu

Yarı iletkenlerin toplu elektronik yapısının basınç ve sıcaklıkla hafifçe değişmesine rağmen, çalışma sırasında kullanılan elektrolitin pH'ının, adsorbatın redoks potansiyelleriyle karşılaştırıldığında çeşitli yarı iletkenlerin bant kenar konumunu etkilediğine dikkat edilmelidir. Sulu elektrolitlerde pH 1'de yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerin bant konumları Şekil 10'da gösterilmiştir.

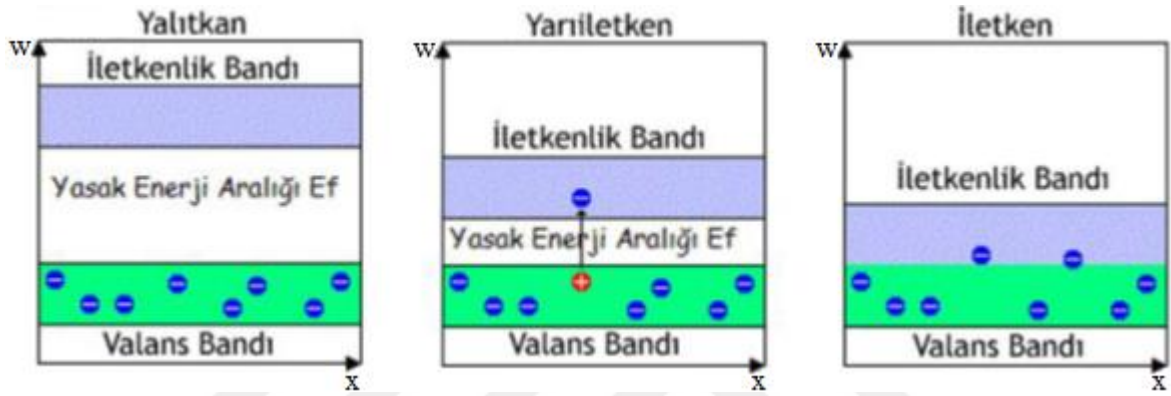
Enerji kullanımına bakıldığında genellikle bant aralığı enerjisi düşük olan yarı iletkenler tercih edilir fakat bunlar genellikle stabilite sorunu yaşanmaktadır. Örneğin, p-tipi yarı iletkenlerin bant aralığı düşük olduğundan dolayı stabilite sorunu yaşanmaktadır. Bu yüzden p tipi yarı iletkenler nadiren tercih edilmektedir. Genellikle yalnızca n-tipi yarı iletken oksitlerin fotoanodik korozyona karşı kararlı olduğu bulunmuştur, ancak bu tür yarı iletkenler genellikle yalnızca UV ışığını emebilecek kadar büyük bant aralıklarına sahiptir.

Bant teorisi

Bant teorisinde, maddeler “bant” adı verilen farklı enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Şekil 11'de gösterildiği üzere, maddeler sınıflandırılırken bantların enerji seviyelerine göre sınıflandırılmaktadır. Elektronlarla dolu olan “DB” ve boş olan “İB” olmak üzere iki adet enerji bandı bulunmaktadır. DB’nda ki elektronların maksimum enerji seviyesine “DB maksimumu, İB en düşük enerji seviyesine ise “İB” minimumu denir. Bu iki enerji seviyesini birbirinden ayıran elektron içermeyen bölgeye ise “band boşluğu” denir.

Yalıtkanlarda iki bant arasında büyük bir boşluk bulunurken yarı iletkenlerde ki band boşluğu yalıtkanlara göre daha azdır. İletkenlerde ise bu iki band bitişik durumdadır. Elektronların bir banttan diğer banda geçmesi ışığın etkisi ile olduğunda bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilmektedir.

DB, bir elektronun enerji ile uyarılabileceği enerji seviyesi olarak tanımlanmaktadır. Elektronlar uyarıldıktan sonra geçtikleri bir seviyeye İB denilmektedir. Fermi enerji seviyesi (E_f), bir yarı iletken sentezlenirken ya da sentez sonrasında katkılanan maddenin türüne ve konsantrasyonuna göre farklılık gösterebilmektedir. Sentez veya sonrasında kullanılan katkılar geçiş metal yapısına bağlı olarak n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır.



Şekil 11. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlere ait bant teorileri

Yarı iletken minimum bant boşluğu enerjisi kadar enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettirildiğinden elektron DB’den iletkenlik bandına geçmektedir. Uyarılma sonucunda iletkenlik İB’nda ki elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) meydana gelmektedir. (Gonçalves *et al.* 2021).

Verimli yük ayrımı için yaklaşımlar

Yük ayrılmasını ve göçünü teşvik etmek, böylece rekombinasyonun azalmasına ve dolayısıyla fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olmak için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. En çok kullanılan stratejiler şunlardır:

- Yarı iletken/yarı iletken heteroyapısını oluşturan iki yarı iletkenin farklı bant aralığı enerjileriyle birleştirilmesi;
- Yarı iletken / metal heteroyapısı veren redoks çifti ya da soy metal biriktirerek yüzey modifikasyonu;
- Yüzeyde adsorbe edilen redoks türleri tarafından boşlukların ve elektronların eş zamanlı olarak temizlenmesi;
- Yük taşıyıcısının yakalanması

Bant eğilmesi

Farklı bir E_F seviyesi veya redoks potansiyeline sahip başka bir faz (örneğin, sıvı, gaz veya metal) ile bir yarı iletken temas ettiği zaman, ikinci faz ile yarı iletken arasında bulunan kimyasal potansiyel farkını dengeleyebilmek için arayüzdeki elektrik yükleri yeniden düzenlenir ve bu da yarı iletkeni etkilemektedir. Yarı iletkenler ile kontak fazları arasında hareket eden yük taşıyıcılarının transferi veya arayüzdeki yüzey durumlarında yakalanması, yarı iletkenin bant yapısında değişikliklere neden olan boş yük katmanını oluşturur. Bant bükme etkisi, ışıkla indüklenen yük taşıyıcısının ayrılma ve rekombinasyon hızını etkiler ve dolayısıyla fotokatalitik verimliliği etkiler. Boşluk bölgesinde meydana gelen elektrik alanı, fotojenere elektron-boşluk çiftlerinin özel olarak ayrılmasını kolaylaştırırken ve rekombinasyon hızını da azaltmaktadır. İkinci aşamaya bağlı olarak bant bükülmesi şu şekilde sınıflandırılabilir:

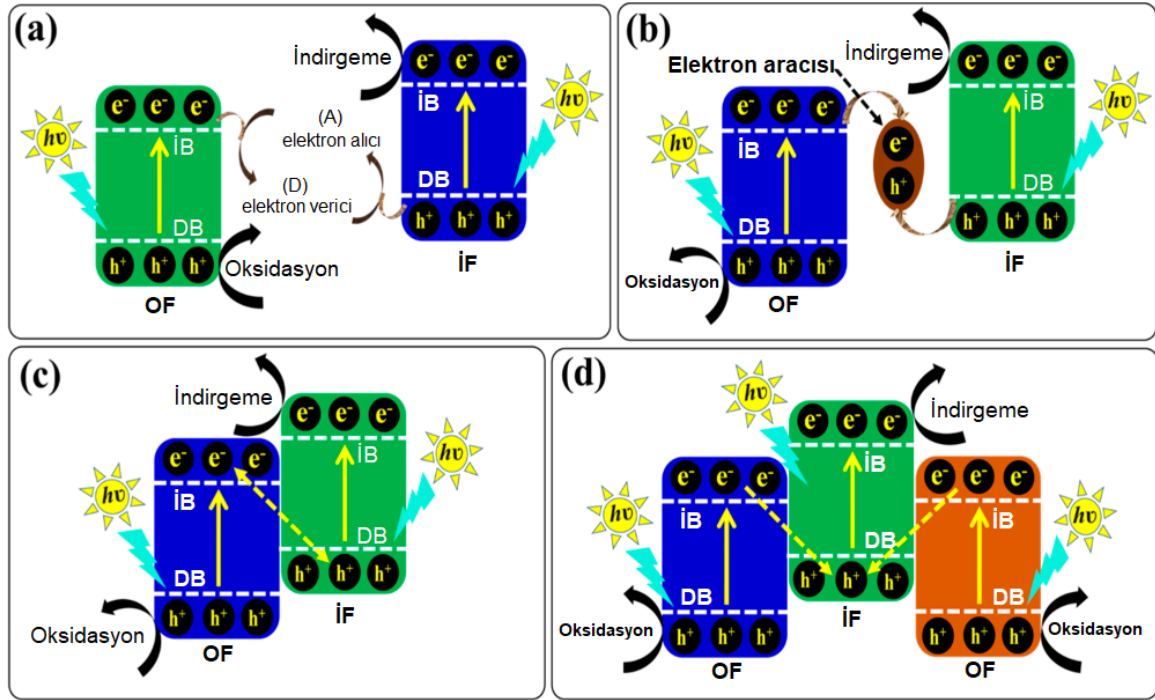
- Metal/yarı iletken temasında bant bükülmesi;
- p-n bağlantısı olarak da adlandırılan p-tipi yarı iletken/n-tipi yarı iletken heteroeklemlerde bant bükülmesi;
- Yarı iletken/elektrolit arayüzünde bant bükülmesi
- Yüzey durumunun neden olduğu bant bükülmesi ve
- Alan etkisinin neden olduğu bant bükülmesi

Z şeması

1945'te James Frank'in açıklaması üzerine Rabinowitch'in iki ışık reaksiyonu ve iki pigment sistemi üzerine öncü tartışmasıyla başlayarak, güneş enerjisinin toplanmasında yeşil bitkilerin doğal fotosentezinin taklit edilmesi üzerine birden fazla çalışma yapılmaktadır. Z-şeması FEK sistem modelinde çığır açan bir fikir olarak ilk 1979 yılında Bard tarafından sırasıyla oksidasyon ve indirgeme işlemleri için iki fotosistem arasında yük taşıma kanalı olarak bir elektron aracılığıyla kullanılması önerilmektedir (Kroke *et al.* 2002). Önerilen bu sistemlerde, fotosistem I ve II'nin yaklaşık kuantum verimiyle CO_2 'nin karbonhidratlara indirgenmesi ve H_2O 'nun O_2 'ye oksidasyonu için 680-700 nm'ye kadar foton enerjisini toplayabildiği bitkilerde ki fotosentez mekanizması örnek alınmıştır (Zhurenok *et al.* 2022). Z-şemalı fotokatalizörlerde yapılan diğer bir çalışmada, aracısız iki adımlı bir fotouyarma sistemi tanımlanmaktadır. 2009 yılında Wang ve ark. CdS ve ZnO'nun kimyasal oluşum yöntemiyle birleşmesinde Z-şemasında elektron transfer profili bulunmaktadır (Panthi *et al.* 2015). Katı-katı temas arayüzeyinde, fotokatalitik sistemlerde doğrudan Z-şeması vektörel elektron akışı için iç elektrik alanının oluşumunu indükleyerek güçlü bir performans oluşturmaktadır. Daha yakın zamanda, ölçeklenebilir Z-şemalı fotokatalist tabaka sistemi Wang ve ark tarafından

önerildi. Bu da, güneş enerjisi ile su ayrışmasının daha fazla olması için potansiyel ölçeklenebilirlik sağlamaktadır (Shim *et al.* 2011). Toz fotokatalizörlerden farklı olarak, bir taşıyıcı üzerine gömülü fotokatalistler üst katmana sahip çift katmanlı parçacıklardan oluşan Z-şemasına sahip ince filmler, Z-şemasını daha da genişletmek için bir yol sunmaktadır. Yarıiletken malzemelerde ki tüm modifikasyon ve gelişme işlemlerine rağmen, yarı iletken malzemelerin hala tek adımda ışıkla uyarılmasına yönlendirilen bir fotokatalistin geliştirilmesine engel olan bazı özellikler vardır. Tek bileşene sahip bir fotokatalistin, güneş ışığından yararlanmasında için dar bir bant aralığına sahip olması ve aynı zamanda bant aralığının geniş olması istenilen durumlardan biri olan güçlü redoks yeteneğine sahip olması oldukça zor olmaktadır. Doğadan öğreneceklerimiz enzimlerle sınırlı olmamaktadır. Yeşil bitkilerin, H₂O ve CO₂'nin O₂'ye dönüştürülmesi ve karbondhidratların yakıt olarak dönüştürülmesi için güneş enerjisinin kullanılması fotosentez olayı olarak bilinmektedir. Bu olay diğer bir ifadeyle Z-şeması fotosentezi olarak da bilinmektedir. Z-şeması fotosentezinde, iki adımlı bir fotouyarılma mevcut olmaktadır. Fotosistem 1 (FS 1) ve fotosistem 2 (FS 2) güneş enerjisini toplar ve elektronları uyarılma durumuna kadar uyarmaktadır. İki fotosistem birbirine bir dizi elektron aracılığıyla bağlanmaktadır. FS 2'de suyun oksidasyonu gerçekleşmektedir. FS 2'de uyarılan elektronlar, elektronlar aracılığıyla FS 1'de ki temel duruma aktı ve ardından FS 1'deki elektronlar temel durumdan FS 2'deki uyarılmış durumdan daha yüksek enerjiye sahip olan uyarılmış duruma pompalar ve onları başka bir seriye taşır. FS 1'deki yük ayırma verimliliği Z-şemasında %100'e yakın olmaktadır ve bu yüzde araştırmacıların fotokatalizörlerde ulaşmak istediği hedeftir. Doğal fotosentez yöntemini taklit etmek için yapılan çalışmalarda, FS 1 ve FS 2'yi uyarılmış elektronların üretilmesinde aynı rolü oynayan iki tür malzeme yapısıyla değiştirdiler. Bir yarı iletken veya bir boya molekülü genellikle bir uyarılma bölgesi olarak kullanılır ve biri elektron donörü diğeri ise elektron alıcısı olarak iş görür (Ma 2017). Doğal fotosentez yöntemine benzer olarak, yük ayırma verimliliğini artırmakta ve geri elektron transferi ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltmaktadır. Bunun yanı sıra, iki boşluk üst üste binen bölümlere sahip olduğu ve elektron alıcı malzemenin iletim bandının bu işlemi gerçekleştirmesi için gerekli olan enerjiye sahip olduğu sürece, iki malzeme dar bir bant aralığına veya yüksek seviyede dolu moleküler yörünge ile en düşük boş moleküler yörünge arasındaki boşluğa sahip olmaktadır. Z-şemasını oluşturan iki yarı iletkenin ortaklığı ile yüksek redoks aktivitesinin ve verimli ışık kullanımının tek bir sistem içerisinde bulunması sorununu çözmektedir. Enerji seviyesine ek olarak fotosentez olayı esas alınarak tasarlanan sistemin stabilitesi iyileştirilebilir ve her iki fotokatalizörde oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarına uyacak şekilde daha dikkatli seçilebilir. Ancak, bu sistemde esas olan konu iki farklı yarıiletkenin seçiminin yanı sıra, fotokatalizörler arasındaki elektron transferidir.

Araştırmacılar iki parçacık arasındaki yük aktarımını iyileştirmek için birçok araştırma yapmıştır.



Şekil 12. Çeşitli heteroeklem fotoelektrotların Z-şeması

Kullanılan yük taşıyıcı aracının tipine ve yük taşıyıcının varlığına/yokluğuna ve bağlı olarak, Z-şeması heteroeklem fotokatalitik sistemleri üç tipe ayrılır: Bunlar;

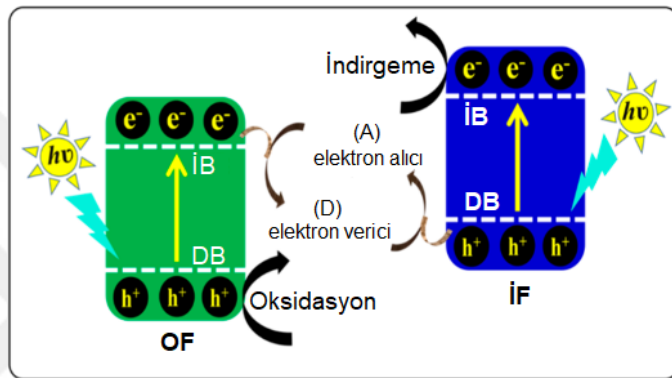
- Geleneksel heteroeklem fotokatalizörleri Z-şeması
- Tamamen katı hal heteroeklem fotokatalizörleri
- Doğrudan heteroeklem fotokatalizörleri Z-şeması

Ayrıca, iki OF ve bir İF'nin birleşimiyle oluşturulan çift Z-düzeni heteroeklem fotokatalizörü adlı yeni bir tür daha tanıtılmıştır. Z-düzeni heteroeklem fotokatalizörlerinin farklı türlerinin şematik diyagramları ve bunların yük transfer süreçleri Şekil 12'de gösterilmektedir.

Geleneksel Z-şeması heteroeklem fotoelektrotları

Şekil 13'te gösterilen geleneksel Z-şeması heterojonksiyon fotoelektrodu, iki farklı yarıiletken fotokatalizörden olan oksidasyon fotokatalizörü (OF) ve indirgeme fotokatalizöründen (İF) oluşur ve bir elektron transfer ortamı olarak geri dönüşümlü bir redoks iyon çifti (örneğin $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, IO_3^-/I^- , $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, I^-/I_2 , $[\text{Co}(\text{phen})]^{3+/2+}$) ile birleştirilmiştir. Belirtilen iki fotokatalizör arasında herhangi bir fiziksel temas yoktur. Heterojonksiyon ışıqla ısınlanma meydana geldiği zaman, her bir yarıiletken fotokatalizörün İB'sinde ve DB'sinde sırasıyla elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır. Ardından, bir elektron vericisi (D) ve bir elektron alıcı (A) (A/D çiftleri) yardımıyla, fotojenerasyon elektronları OF'nin İB'sinden İF'nin

DB'sine dolaylı olarak aktarılmaktadır. Son olarak, güçlü bir redoks kabiliyetine sahip olan OF'nin DB'sindeki fotojenlenmiş boşluklar ve İF'nin İB'sindeki fotojenlenmiş elektronlar, sırasıyla oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarına katılmak üzere önemli ölçüde ayrılır. Bu sebepten ötürü indirgeyici ve oksidatif bölgeler ayrılır. Bu durumu fotokatalitik performansının artmasına sebep olmaktadır. Buna karşılık, bu sistemde ters reaksiyonlar da meydana gelebilir. Ne yazık ki, geleneksel Z-şeması heteroeklem fotokatalizörlerinin, redoks aracılığının kullanılması nedeniyle ortaya çıkan geri reaksiyonlar gibi bazı dezavantajları vardır; fotokatalistin sıvı fazda uygulanması, gaz ve katı fazdaki uygulamayı büyük ölçüde sınırlandırır ve redoks medyatörünün kararsızlığı nedeniyle deaktivasyon ve reaksiyon hızında azalma meydana gelmektedir (Maeda 2013; Zhou *et al.* 2014).



Şekil 13. Geleneksel bir Z-şeması heteroeklem fotokatalizöründeki yük aktarım sürecinin şematik gösterimi

Bu dezavantajlar, fotojeneratif boşlukların ve elektronların etkin sayısındaki keskin düşüşten ve performanstaki düşüşten sorumlu olmaktadır. Geleneksel bir Z-şeması heteroeklem fotokatalizöründeki yük aktarım sürecinin şeması, Şekil 13'te gösterilmektedir.

Tamamen katı hal Z-şeması heteroeklem fotokatalistleri

Geleneksel Z-şemalı heteroeklem fotokatalizörleriyle ilgili yukarıda belirtilen sorunların üstesinden gelmek için Tada ve ark ilk kez tamamen katı hal Z-şemalı fotokatalizörü kavramını tanıttı (Tada *et al.* 2006). Tamamen katı hal Z-şeması heteroeklem fotokatalizörleri, OF ve İF'nin Ag, Au, Cu nanopartikülleri, CNT'ler ve grafen gibi katı elektron iletken malzemeler (elektron aracı) aracılığıyla bağlanmasıyla oluşturulur (Li *et al.* 2016). Bu elektron araçları yalnızca fotojenlenmiş elektronları etkili bir şekilde aktarmakla kalmaz, aynı zamanda görünür ışığın emilimini artırır ve fotokatalistin stabilitesini geliştirir (Iwase *et al.* 2011). Ayrıca, Z-şemalı tüm katı hal heteroeklem fotokatalizörleri hem sıvı hem de gaz fazda kullanılabilir. Işık ışınlaması altında, fotojenlenmiş yük taşıyıcıları, yük taşıyıcı aktarım köprüsü görevi gören katı hal elektronik aracı aracılığıyla iki fotokatalizör arasında aktarılmaktadır. Ne yazık ki, bu fotokatalitik sentez prosesi, pahalı asil metallerin kullanılması

Suyun arıtımında çevre dostu fotokimyasal malzemelerin kullanımı günümüzde giderek artmaktadır. Yarı iletken metal oksitlerin kullanıldığı sistemlerde organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması ve düşük maliyetli gibi avantajlardan ötürü atık suların arıtılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bunun asıl sebebi yarı iletken metal oksitlerin diğer yarı iletkenlere göre valans bandında daha fazla pozitif olmasıdır.

Elektronla dolu olan değerlik bandı ve bol enerji seviyelerine sahip iletim bandından meydana gelen yarı iletkenler, bulundukları sıvı ortama ışık tutulduğunda aktif hale gelirler. Yarı iletkenin sahip olduğu bant enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip olan bir ile ışınlandığında, yarı iletkende elektron-boşluk çiftleri oluşur. DB'nda ki boşluklar oksitleyici, iletim bandında ki elektronlar ise indirgeyici görevini yapmaktadırlar.

Nano ölçekli Yarı iletkenlerde yüzey alanı daha yüksek olduğundan dolayı daha fazla adsorpsiyon imkânı sağlar. Parçacığın boyutu azaldıkça e^-/h^+ çiftinin birleşmesi de azalır. Ayrıca parçacık boyutunun azalması sonucunda bant aralığı enerji seviyesi artacağı için daha yüksek redoks potansiyeline sebep olur. Bu yüzden nano boyutlu yarı iletkenlerin daha iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu düşünülmektedir. Parçacık boyutunun artması durumunda ise e^-/h^+ çiftinin birleşme ihtimali artar ve yüzeyde reaksiyon bölgelerine yavaş ulaşır. Katalizör verimliliğinde en önemli etkenlerden biri de yüzey yükü transferinin artırılıp, e^-/h^+ çiftinin yeniden birleşme hızının azaltılmasıdır.

Fotokatalitik bozunma için TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ve SiC olmak üzere pek çok madde fotokatalizör olarak tercih edilmesine rağmen en çok dikkat çeken ve en fazla çalışılan fotokatalizörün TiO_2 olduğu bilinmektedir.

Yarı iletkenin elektrokimyasal özellikleri

Her ne kadar yarı iletkenlerin elektrokimyası son atılımlar nedeniyle son zamanlarda önemli ölçüde gelişmiş olsa da, oldukça eski emsalleri vardır. 19. Yüzyılın ilk yarısına kadar Becquerel, Pt veya Au üzerinde birikerek aydınlatmasına yardımcı olan gümüş halojenlerin, halojenlerin ayrışmasına sebep olan geçici akımların oluşmasına sebep olduğu ortaya çıkmıştır (Becquerel 1839). Böyle bir emsal üzerine inşa edilen yarı iletkenlerin modern fotoelektrokimyası, 1950'lerde yarı iletken endüstrisinin hızlı gelişimiyle eş zamanlı olarak başladı. Yarı iletken oksitlerin (ZnO , NiO , SnO_2 ve $KTaO_3$) elektrokimyası üzerine ilk makaleler on yıl sonra ortaya çıktı (Honda and Chemistry 2004). 1972'de yarı iletkenlerin fotoelektrokimyası, Fujishima ve arkadaşlarının ufuk açıcı makalesi nedeniyle önemli bir ilerleme kaydetti; suyun fotoelektrolizi ilk kez n-tipi rutil elektrotlar (Fujishima and Honda 1972) kullanılarak gösterilmiştir. Bundan yaklaşık 20 yıl sonra TiO_2 bazlı elektrotlar

kullanılarak iletken destek üzerine biriktirilmesi sağlanan nm boyutlarına sahip 3 boyutlu nanopartikül ağlarının elektrokimyasına dair rapor ortaya çıkmıştır. Birkaç yıl sonra (1993-1994), Kamat ve Anderson (Vinodgopal et al. 1993) grupları tarafından elektrokimyasal destekli fotokataliz bağlamında gözenekli elektrotlar kullanılmıştır.

Nanoyapılı yarı iletken elektrotlarda aydınlatma altında yük aktarımı

Her ne kadar foto-indüklü yük taşıyıcı üretimi alt-bant aralığı aydınlatması için bile meydana gelebilse de, aşağıda odak noktası ultra-bant aralığı aydınlatmasından kaynaklanan fotoğraf efektleri üzerinde olacaktır. Böyle bir aydınlatma, elektron-boşluk (sırasıyla yarı iletkenin iletim ve valans bantlarında) meydana gelmesine sebep olmaktadır. Meydana gelebilecek olan rekombinasyonu önlemek amacıyla fotojenlenmiş olan taşıyıcıların ayrılması gerekmektedir. Bu tarz bir ayırmanın meydana geldiği ve foto etkilerin olduğu mekanizma büyük olasılıkla elektrottaki düzeneğe ve yarı iletkenin sahip olduğu kristal boyutuna bağlıdır. Monokristal veya polikristal toplu elektrotlar durumunda, yarı iletken-elektrolit arayüzeyinin katı tarafında bir uzay yükü katmanı oluşturulur. Yarı iletken-elektrolit arayüzüyle ilişkili elektrik alanı, bu bölgedeki fotonların absorplanmasıyla üretilen yük taşıyıcılarının ayrılmasına yardımcı olur. Elektrik alanının arayüzdeki yönelimi, azınlık taşıyıcılarının yüzeye doğru itileceği ve çoğunluk taşıyıcılarının yarı iletkenin geniş bölümüne doğru hareket edecektir. Dolayısıyla, n-tipi yarı iletkenlerde, fotojenlenmiş elektronlar yarı iletkenin iç kısmına doğru yönlendirilirken (ve ardından dış devreye doğru), boşluklar ise yüzeye doğru hareket etmektedir. Ayrıca, difüzyon yoluyla uzay yükü katmanına ulaşabilen taşıyıcıların da foto efekte katkıda bulunduğunu belirtmek önemlidir. Toplu elektrotlarda olduğu gibi, nanopartiküllü bir yarı iletken elektrot ultra bant aralığı ışıyla aydınlatıldığında yük oluşumu meydana gelmektedir. Bununla birlikte, yük taşıyıcıların ayrılması, nano parçacıklarda bir uzay yük bölgesinin (UYB) varlığından kaynaklanmaz, ancak öncelikle elektronların ve boşlukların arayüzde bulunan çözeltideki türlerle farklı reaktivitesinin bir sonucudur (Kamat *et al.* 2010). Yük taşıyıcılarının hareket etmesi için yeterince büyük bir itici kuvvet varsa, yük ayrımı belirgin hale gelmektedir. Nano gözenekli elektrotlar için, bu tür bir itici kuvvet, taşıyıcı konsantrasyonundaki gradyanlardan kaynaklanır, yani yük taşıma difüzyon tarafından kontrol edilmektedir (Hagfeldt *et al.* 1995). Bununla birlikte, sürüklenme (göç) aynı derecede önemli olmasa da, nanopartikülat ağı içindeki taşıyıcıların hareketine belirli bir katkı sağlayabilmektedir. Bu gerçek göz ardı edilmemelidir (Vanmaekelbergh and De Jongh 1999).

Parçacık çapları uzay yükü katmanı genişliğinden daha büyük olan düzenli nanoyapıların (örneğin nanotüpler veya nanoteller) özel durumunda, bir arayüzey elektrik alanı (bant bükme) geliştirilebilir ve sonuç olarak göç, yük taşınmasına katkıda bulunabilmektedir.

Yük taşıyıcıları, parçacık yüzeyine ulaştığında, aydınlatılmış yarı iletken-elektrot arayüzünde çözünmüş veya adsorbe edilmiş türlere farklı elektron (veya delik) transfer süreçleri gerçekleşebilmektedir (Pelizzetti and Minero 1993).

Kinetik sınırlamalar nedeniyle, yük aktarımı için büyük potansiyeller gerekir; bu, taşıyıcıların potansiyel seviyesi (sırasıyla foto-oluşturulan serbest elektron ve boşluklar için iletim veya değerlik bant kenarları) ile adsorbe edilen veya adsorbe edilen reaktan türlerinin potansiyel seviyesi arasında yeterince büyük bir fark olduğu anlamına gelmektedir (Bard 2017).

Bu bağlamda, genellikle n-tipi yarı iletkenler için, yarı iletken-elektrot arayüzündeki reaktan türlerine karşı küçük indirgeme gücü (küçük ila orta derecede negatif potansiyeller) gösteren iletim bandı elektronlarının aksine, fotojenlenmiş değerlik bandı boşlukları çok büyük bir oksitleme gücüne (pozitif potansiyel) sahiptir (Hoffmann *et al.* 1995).

Gerçekte, çoğu n-tipi yarı iletken için, oksitler için boşlukların reaktivitesi genellikle elektronlardan daha yüksektir, bu da yarı iletken-elektrot arayüzünde etkili bir yük taşıyıcı ayırımına yol açmaktadır. Ayrıca, delik hareketliliği genellikle elektron hareketliliğinden çok daha düşüktür (Duzhko *et al.* 2001). Bu sebeplerden dolayı, n-tipi yarı iletkenlerde deliklerin, elektronların hâkim olduğu yük taşıma sürecine önemli ölçüde katkıda bulunmadığı düşünülebilir.

Yarı İletken Fotoelektrotların Sentez Yöntemleri

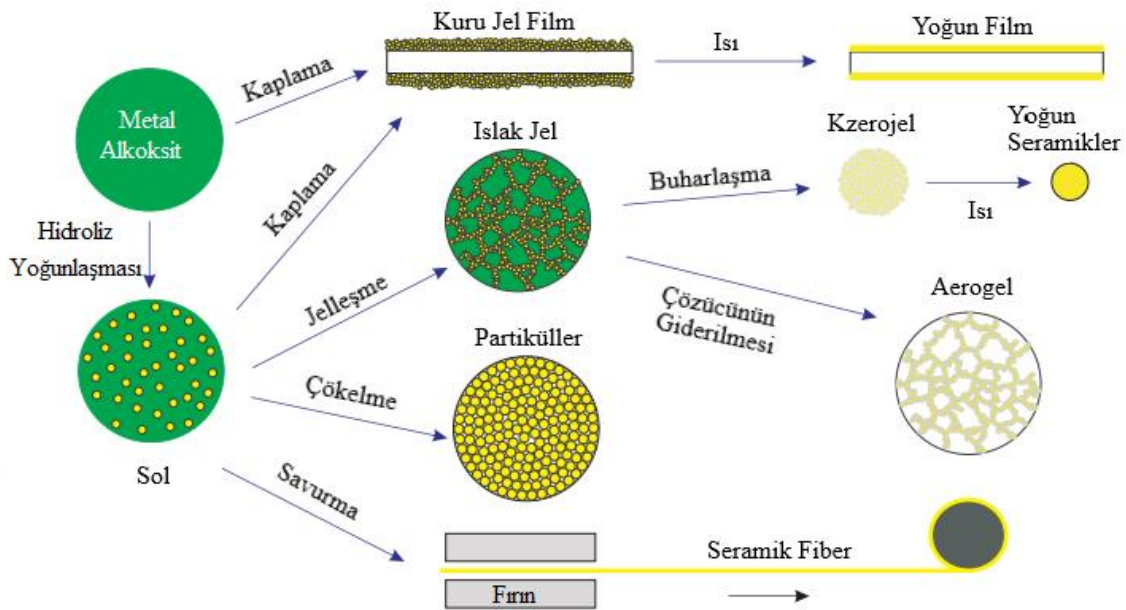
Yarıiletken fotokatalizörler, güneş ışığını kullanarak kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler, genellikle suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması gibi reaksiyonlarda enerjiyi etkili bir şekilde kullanabilirler. Yarıiletken fotokatalizörlerin sentezlenmesi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Fotokatalizör hazırlama yöntemleri fotokatalizörlerin etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır.

Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, katı ürünün oluşturulmasında kristalizasyon veya çökelmeden farklı olarak jelleşme yoluyla kullanılır. Sol yoluyla malzeme oluşturma, solun jelleşmesi ve son olarak çözücünün uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bir "sol", kolloidal katı parçacıkların bir sıvı içindeki stabil süspansiyonunu ifade eder. Bir "jel" ise, kolloidal katı parçacıkların topaklanmasıyla oluşan katı bir ağı ifade eder.

Solden çeşitli malzemelere giden farklı işlem yollarının şeması Şekil 17'de gösterilmektedir. Öncünün hidrolizi ile oluşan sol'a farklı işlemler uygulanarak farklı formlarda ürünler (yoğun filmler, yoğun seramikler, ıslak jeller, kserojeller, aerorejeller, düzgün

parçacıklar, seramik lifler) elde edilir. Katalizörler, katalizör destekleri, seramik elyaflar, elektroseramik tozlar ve izolasyon malzemeleri gibi pek çok malzeme, sol-jel yöntemiyle sentezlenmektedir.



Şekil 17. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri

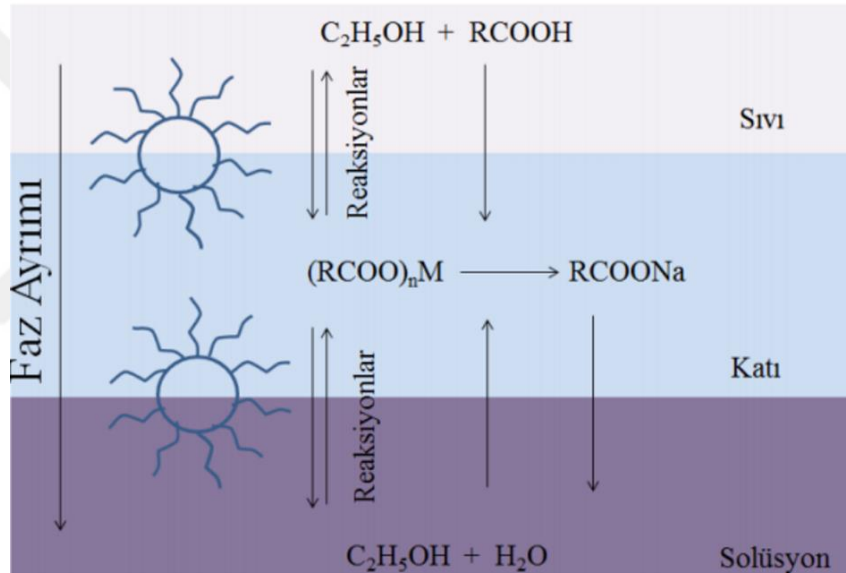
Hidrotermal yöntem

Hidrotermal sentez, malzemelerin yüksek sıcaklık ve basınç altında sulu çözeltilerden büyütülmesini sağlayan bir yöntemdir. Hidrotermal terimi genellikle, normal koşullarda çözünmeyen malzemelerin, yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında sulu çözücüler ve kompleksleştirici ajanların varlığında çözünüp yeniden kristalleşmesi için kullanılır. Bu teknik, çeşitli inorganik bileşiklerin, nanomateriyallerin ve zeolitlerin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Oldukça disiplinler arası bir konudur ve teknik, jeologlar, biyologlar, fizikçiler, kimyagerler, seramikçiler, hidrometalurjistler, malzeme bilimcileri ve mühendisler tarafından popüler bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı kap içerisine konulduktan sonra önceden belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Çözücünün türüne göre yöntem değişir. Çözücünün su olması durumunda hidrotermal, alkol olması durumunda ise solvothermal olarak adlandırılır. Bu yöntemle nanoyapılı materyallerin birçoğu sentezlenebilir. Hidrotermal yöntemde nano kristal sentezlenmesi için sıvı-katı solüsyon reaksiyonu kullanılır. Sistem hidrotermal şartlar altında, farklı reaksiyon sıcaklıklarında, katı faz olarak metal-linoleat, sıvı faz olarak etanol-linoik asit ve solüsyon fazında su-etanol karışımını içermektedir. Şekil 18’de görüldüğü gibi sentez boyunca sıvı, katı ve solüsyon fazlarının ara yüzeylerinde meydana gelen faz transferi ve ayırma mekanizmasına dayanmaktadır.

Sol-Jel yöntemi geleneksel yöntemlerle hazırlananlara kıyasla daha yüksek spesifik yüzey alanı, üstün homojenlik ve saflık, metalik parçacıklar için daha iyi mikroyapı kontrolü, dar gözenek boyutu ve düzgün parçacık dağılımı sağlamaktadır (Thambidurai *et al.* 2010). Sol-jel yönteminin temel avantajı basitliği, düşük maliyeti, tekrarlanabilirliği ve iyi yapışan tek formda filmler elde etme kabiliyetine sahip olmasıdır.

Hidrotermal yöntem, reaksiyon sıcaklığının 200 °C'nin altında olması nedeniyle mükemmel kristal kalitesine sahip partiküllerin sentezlenmesine olanak sağladığı için oldukça önemlidir. Ayrıca, çözelti içerisinde yapılan bu doğrudan sentez yöntemi, safsızlıklar olmadan yüksek kaliteli ince film oluşumunu sağlamaktadır (Morita 2010). Sentez, çevresel dış etkiler olmadan kapalı bir kap içerisinde gerçekleştirilir. Bu yöntemin tek dezavantajı pahalı otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır (Farrukh *et al.* 2010). Hidrotermal sentez yöntemi birçok nanopartikülün üretimine olanak sağlamaktadır (Hu *et al.* 2017).

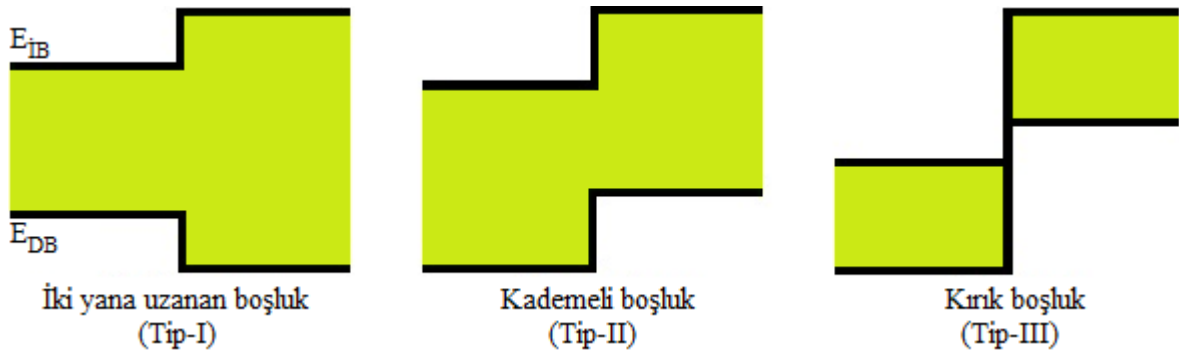


Şekil 18. Hidrotermal yöntemde faz transferleri

Birleşik Yarı İletkenler

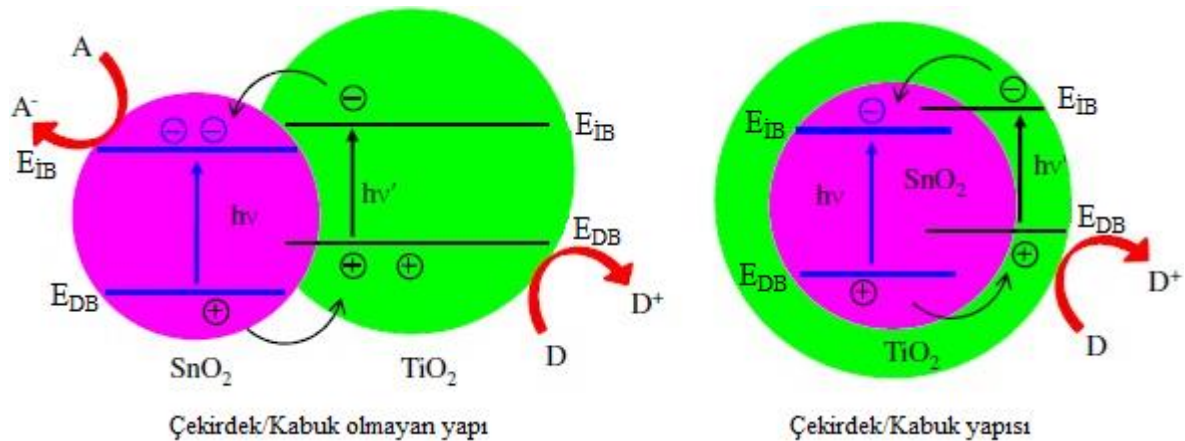
İki yarı iletkenin farklı bant aralığı enerjileriyle birleşerek heteroyapılı bir yarı iletken oluşturması, gelişmiş fotokatalitik aktivite için yük ayrımını teşvik etmek ve yük taşıyıcı rekombinasyonunu en aza indirmek veya engellemek için etkili bir yaklaşımdır. İki farklı yarı iletkenin bant hizalamasına dayanarak, Şekil 19’da gösterildiği üzere yarı iletken heteroyapıları üç farklı tipte sınıflandırılabilir:

- Tip-I (iki yana uzanan boşluk)
- Tip-II (kademeli boşluk)
- Tip-III (kırık boşluk)



Şekil 19. Yarı iletken heteroeklemlerin şematik enerji bandı diyagramı

Tip-II bant hizalaması durumunda, heteroeklemlerdeki enerji gradyanı, elektronları ve boşlukları mekânsal olarak ayırma eğilimindedir, böylece elektronlar bir tarafta ve boşluklar diğer tarafta sınırlanabilir. Şekil 20’de heteroyapıya sahip fotokatalizörlerin yük ayrımı mekanizması gösterilmiştir. UV ışığı ile uyarıldığında, valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına uyarılır ve eşit sayıda boşluk üretimi gerçekleşir. Fotojenlenmiş elektronlar yüksek iletim bandı kenarlarına sahip yarı iletkenin iletim bandına enjekte edilir ve boşluklarda ters yönde enjekte edilir. Dolayısıyla yük ayrılma oranının artmasının yanı sıra boşluk çifti rekombinasyonunu da azaltır. Heteroyapılı fotokatalizörlerin temas tipi morfolojisine bağlı olarak temas tipi veya çekirdek/kabuk tipi olabilmektedir. Her iki durumda da yük ayrım mekanizması aynı olmasına rağmen, arayüzey yük aktarımı farklıdır. Temas tipi heteroyapılarda, iki parçacık birbirine temas eder ve her bir parçacığın yüzeyinde seçici oksidasyon ve indirgeme gerçekleşebilir. Çekirdek/kabuk tipinde ise elektronlar çekirdeğin enerji seviyesine kadar enjekte edilir. Bu durum yüzeyde sadece bir yük taşıyıcısına erişilebilir anlamına gelmektedir. Bu yüzden bu tipte bir heteroyapıda yarı iletken arayüzeyinde seçici yük aktarımı sağlanabilir. Eşleştirilmiş heteroyapılı kompozit nanopartiküllerde yük ayrımı, elektronların tünellenmesiyle sağlanır, bu da elektrik alanına ihtiyaç duymaz. Parçacıklar arası elektron transferi, 500 fs ile 2 ps arasında gerçekleşir.



Şekil 20. Birleşik heteroyapılı kompozitlerde yük transfer sürecinin şematik gösterimi.

Metal/Yarı İletken Heteroyapılı Kompozitler

Bir diğer etkili yöntem, fotojenlenmiş elektron-boşluk çiftinin ömrünü uzatmak ve dolayısıyla rekombinasyonlarını azaltmak için yarı iletkenlerin yüzeyine soy metallerin biriktirilmesidir. Önceki çalışmalar, metal/yarıiletken kompozitlerin fotokatalitik sürecin verimliliğini arttırdığını göstermiştir; burada, metal birikintileri iş fonksiyonuna bağlı olarak, elektronlar veya boşluklar için pasif bir havuz işlevi görerek rekombinasyonu engeller. Metal ve yarıiletkenin farklı iş fonksiyonlarından kaynaklanan temasları, bir uzay yük bölgesi oluşturur ve birleştirilmiş yarı iletkenlerde olduğu gibi fotojenlenmiş elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını ve taşınmasını kolaylaştıran yerleşik bir potansiyeli destekler.

Elektron-Boşlukların Temizlenmesi

Fotojenlenmiş elektronlar veya boşlukların etkin bir şekilde uzaklaştırılması, rekombinasyonu azaltma ve fotokatalitik etkinliği artırma stratejilerinden biridir. Uygun bir elektron alıcısı veya vericisi olmadığında, rekombinasyon aşaması baskın hale gelir ve bu da kuantum verimliliğini kısıtlar. Verimli bir fotokataliz için, elektron-boşluk rekombinasyonunun öncelikle önlenmesi gereklidir. Genellikle heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda çözünmüş moleküler oksijen elektron alıcısı olarak görev yapar. Yarıiletken süspansiyona harici olarak oksidanların eklenmesiyle organik kirleticilerin fotokatalitik parçalanmasını artırdığı gösterilmiştir. Bu eklenen oksidanlar, (i) iletim bandı elektronlarını kabul ederek elektron-boşluk çifti rekombinasyonunu azaltabilir, (ii) ara bileşiğin hidroksil radikal konsantrasyonunu ve oksidasyon hızını artırabilir ve (iii) ara bileşiklerin bozunma verimliliğini hızlandırmak için daha fazla radikal ve diğer oksitleyici türlerin üretilmesine katkıda bulunabilir. Hidroksil radikallerinin fotokatalitik parçalanmada kritik bir rol oynadığına dair kanıtlar bulunduğundan, birçok araştırmacı, H_2O_2 gibi elektron alıcılarının katkısını incelemiştir. Potasyum bromat ($KBrO_3$) ve potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$), çeşitli pestisitlerin ve herbisitlerin fotokatalitik bozunmasına etkisi ile hidroksil radikallerinin oluşumunu artırır ve elektron-boşluk çifti rekombinasyonunu engeller. Her durumda oksidanların eklenmesi moleküler oksijene kıyasla daha yüksek kirletici parçalanma oranına neden olmuştur. Örneğin, H_2O_2 , fotojenlenmiş elektronları stabilizasyonu için yakalayabilir.

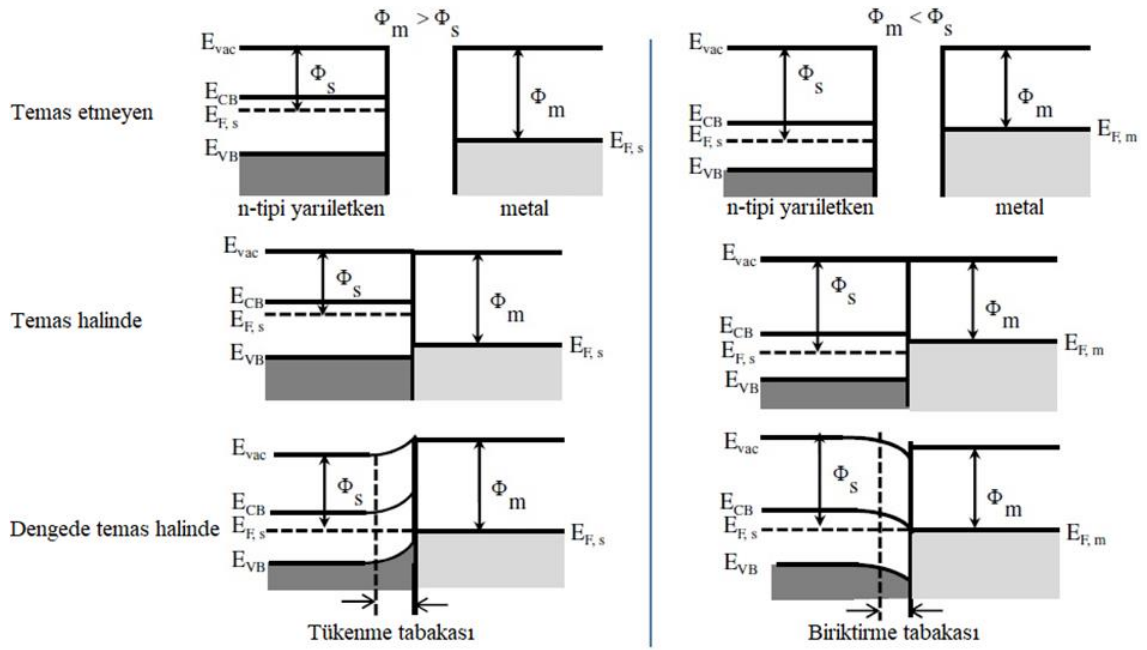


Denklem (24) ve Denklem (25)'de görüldüğü gibi, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile elektron (e^-) veya ozonat (O_3) arasındaki tepki, ek hidroksil ($^{\bullet}OH$) radikallerinin oluşmasına neden olur. Ancak, aşırı H_2O_2 , Denklem (23)'e göre oluşan $^{\bullet}OH$ radikallerini tüketebilir.

Diğer bir taraftan, foto-oluşturulan DB boşluklarına karşılık gelen elektron donörlerinin (kurban reaktifler veya boşluk temizleyiciler) eklenmesi, fotokatalitik elektron/boşluk ayrımını artırarak daha yüksek kuantum verimliliği sağlayabilir. Uygun bir boşluk temizleyici seçilerek, fotojenlenmiş elektronlar, çözünmüş bir reaktan ile fotokatalitik bir indirgeme reaksiyonuna maruz kaldıkları yarı iletken parçacıkların yüzey durumlarında seçici olarak yakalanabilir. Bundan dolayı, su bölme reaksiyonunda, oksijen genellikle istenmeyen bir üründür çünkü oksijen, fotojenlenmiş elektronlarla rekabet eder. Organik bileşikler (hidrokarbonlar), DB boşlukları tarafından oksitlenebildikleri için fotokatalitik hidrojen üretiminde elektron donörleri olarak yaygın şekilde kullanılır. Geriye kalan güçlü indirgeyici iletim bandı elektronları, protonları hidrojen moleküllerine indirgeyebilmektedir. Laktik asit, etanol, EDTA, metanol, siyanür iyonları (CN^-), ve formaldehit gibi maddeler, boşluk temizleyici olarak denenmiş ve hidrojen üretiminde etkili oldukları gösterilmiştir. Kirleticiler elektron donörü olarak hareket ettiğinden dolayı kirleticilerin fotokatalitik parçalanması ve temiz hidrojen yakıtının fotokatalitik üretimi aynı anda gerçekleşebilir.

Metal/Yarı İletken Temasında Bant Bükülmesi

İki farklı malzemenin farklı iş fonksiyonlarına sahip olması nedeniyle ortaya çıkan etkileşim, değişen kimyasal potansiyellerden kaynaklanabilir. Örneğin elektronlar birbirleriyle temas ettiklerinde, iş fonksiyonu düşük olan (yüksek Fermi seviyesi) bir malzemeden, iş fonksiyonu yüksek (düşük Fermi seviyesi) olan başka bir malzemeye geçebilmektedirler. Bir n-tipi yarı iletkenin (ϕ_s) iş fonksiyonu Şekil 21'de gösterilmiştir.



Şekil 21. İki farklı malzemenin farklı iş fonksiyonlarına sahip olması nedeniyle ortaya çıkan etkileşim

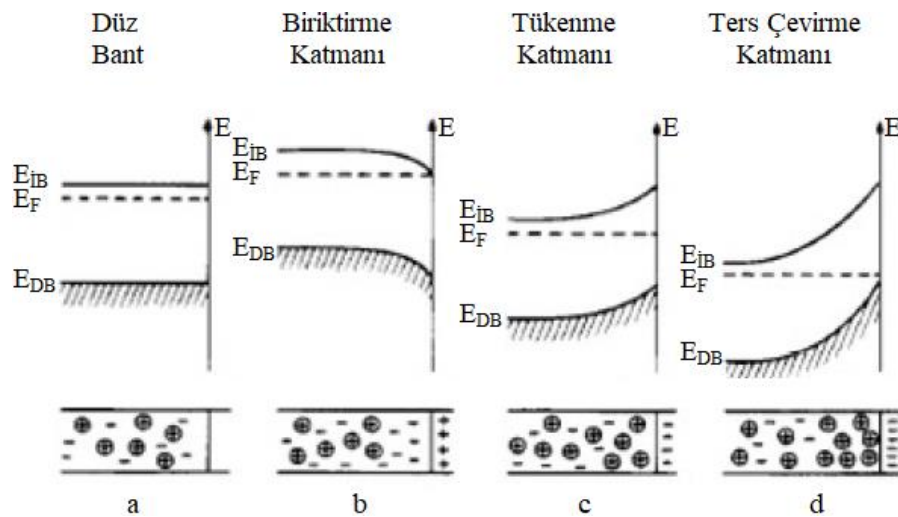
Pt, Au ve Ag gibi metallerin (ϕ_m) iş fonksiyonundan daha düşüktür. Bu nedenle, metal ve yarı iletken birbirleriyle temas ettiğinde termodinamik denge, yani yarı iletkenin (EES) ve metalin (EEM) Fermi seviyesi oluşana kadar elektronlar yarı iletkenlerden metale aktarılacaktır. Denge durumunda, metal ve yarıiletken arasındaki arayüzde, elektrostatik etki nedeniyle metal negatif yüklü iken yarıiletkenin yüzeyine yakın kısmı pozitif yüklüdür. Bu durumda, yarıiletkenin yüzeyine yakın serbest yük taşıyıcı konsantrasyonu, genel konsantrasyona kıyasla azalmaktadır. Bu alana uzay yükü bölgesi denir ve dolayısıyla elektronlar tükenirken bu bölgeye tükenme katmanı da denir. Eğer yarıiletkenin iş fonksiyonu metalinkinden daha büyükse, elektronlar metaldeki yarıiletkenlere doğru akacak ve uzay yükü bölgesinde birikecektir. Bu birikim bölgesine birikim katmanı adı verilir. Yarıiletken ile metal arasındaki yerleşik potansiyel farkı nedeniyle, yarıiletkenin enerji bant kenarları sürekli olarak kayar ve bu olguya bant eğimi adı verilmektedir. Enerji bantları $s_m >$ olduğunda, arayüzde yukarı doğru bükülürken, $s_m <$ olduğunda ise arayüze doğru aşağı doğru bükülür.

Yarı İletken/Elektrolit Ara Yüzeyinde Bant Bükülmesi

Yarı iletken ve elektrolitin teması halinde, iki fazında elektrokimyasal potansiyeli aynı seviyede olması gerekmektedir. Elektrolit çözeltisinin redoks potansiyeli, çözeltinin redoks potansiyeliyle ölçülürken, yarıiletkenin redoks potansiyeli Fermi seviyesi tarafından belirlenmektedir. Eğer çözeltinin redoks potansiyeli ile Fermi seviyesi aynı enerji seviyesinde değilse, yarı iletken ile çözelti arasında bir yük hareketi gerçekleşmesi gerekir. İyon difüzyonu göz ardı edildiğinde, elektrot/elektrolit bağlantısı boyunca, elektronlar bu arayüzey boyunca her iki yönde de hareket edebilen tek yük taşıyıcısıdır. Yük aktarımı, bağlantı noktasının her iki

tarafında, yük dağılımının katı malzemeninkinden farklı olduğu bir bölge oluşturur; buna boşluk bölgesi denir. Boşluk/ bölgesinde, bölge kenarlarının eğilimini yansıtan bir elektrik alanı gelişir. Yarıiletken/elektrolit arayüzünde bant kenarı bükülme mekanizması, metal/yarıiletken arayüzündekiyle benzerdir. Boşluk katmanında değerlik ve iletkenlik bantları eğilmektedirler. Boşluk bandının oluşumu ve dolayısıyla bant kenarlarının eğriligi, elektrolitin redoks potansiyelinin bir fonksiyonu olarak yarı iletkenin Fermi seviyesi konumunu belirler.

Şekil 22'de gösterildiği gibi, bir elektrolitle temas halindeki n-tipi yarı iletken için boşluk yük katmanının dört tip durumu düşünülebilir: (i) düz bant durumu (Şekil 22a), düz bantta boşluk yükünün bulunmadığı durum bant bölgesi katmanındadır ve elektrot düz bant potansiyelindedir. Bu durumda yarı iletken düzgün bir yük dağılımı içerir; (ii) birikim katmanı (Şekil 22b), arayüzde pozitif yükler bulunur ve yüzeye yakın yarı iletken elektronlar birikerek serbest elektron yoğunluğunun artmasına ve serbest delik yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Yarıiletkenin bantı, pozitif yüklü dış katmana doğru ilerledikçe elektron potansiyel enerjisinin azalmasının bir sonucu olarak yüzeye doğru ilerledikçe aşağı doğru bükülür; (iii) tükenme katmanı (Şekil 22c), yüzeyde negatif yükler bulunur ve yüzeye yakın pozitif yükler birikerek serbest elektron yoğunluğunun azalmasına ve serbest delik yoğunluğunun artmasına neden olur. Yarıiletkenin bantları daha sonra yüzeye doğru yukarı bükülür; (iv) ters çevirme katmanında (Şekil 22d), çoğunluk yük taşıyıcılarının tükenmesi değerlik bandının tepesine kadar uzanır ve Fermi seviyesi içsel seviyenin altına düşer. Yarı iletkenin yüzey bölgesi p-tipi gibi görünürken, kütle hala n-tipi davranış sergilemektedir.



Şekil 22. Boşluk katmanının oluşumu ve bant bükülmesi

Yığın yarıiletken ile sıvı ortam arasındaki arayüzdeki tükenme katmanı, ışıkla uyarılan yük ayrımında önemli bir rol oynamaktadır. Boşluk katmanındaki yerel elektrostatik alan, yarıiletkenin aydınlatılmasıyla oluşan elektron-boşluk çiftlerini ayırmak için etkilidir. n-tipi

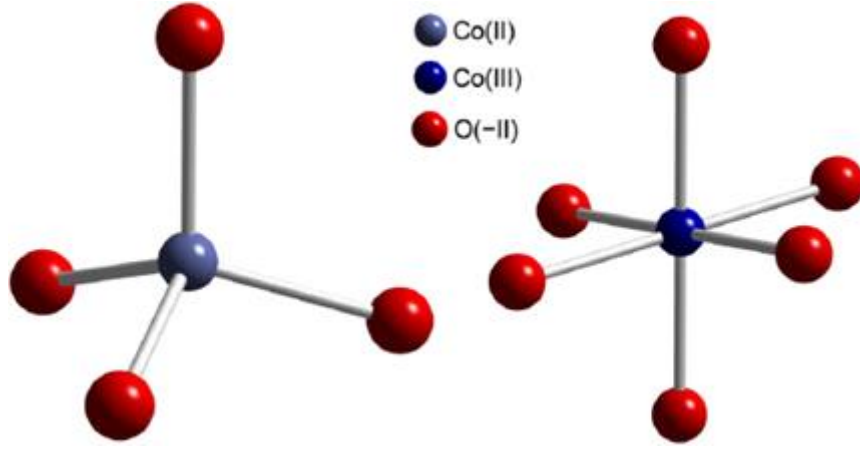
yarıiletken için alanın yönü, boşlukların arayüzdeki kimyasal reaksiyona gireceği yöne doğru hareket ederken, elektronların yarıiletkenin içine doğru hareket ettiği şekildedir.

İkili fotoelektrotlar

Günümüzde aktif anot ve katot sistemlerinde kullanılan hem ikili hem de üçlü fotokatalizörlerin kullanılması oldukça faydalı olmaktadır. İkili fotokatalizörlerin en büyük avantajı, küçük miktarlarda az katalizör kullanıldığında bile bu tür katalizörlerin yüksek aktivite gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır (Trimm 2015). İkili fotokatalizörlerin, tek fazlı fotokatalizörlerin aksine heteroeklemlı yarı iletkenler veya entegre çoklu yarı iletken sistemler, indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarını iki farklı reaksiyon bölgesinde tutmada ve elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını teşvik etmede önemli bir avantajlara sahiptir. Heteroyapılı fotokatalizörler tasarlayanın amacı, uygun elektronik yapıları aynı malzemede birleştirerek, fotouyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin çeşitli taşıyıcı-transfer yolları yoluyla ayrılmasını teşvik etmektir. Uygun bant kenarı konumlarıyla bir bileşenden diğerine verimli elektron ve/veya boşluk transferi, enerji israfına neden olan ışıkla indüklenen elektron-boşluk çifti rekombinasyonunu büyük ölçüde en aza indirebilir ve yük taşıyıcılarının ömrünü uzatabilir, böylece fotokatalitik verimliliği artırabilir. Bu bölümde, yakın zamanda geliştirilen çok çeşitli heteroeklem yapılı yarıiletken fotokatalizörler, özellikle ZnO, Bi₂O₃, CdO, NiO, Ag₂O ve SnO bazlı heteroeklemler yapılar tartışılacak atıksuların giderilmesi veya hidrojen üretiminin fotokatalitik iyileştirilmesi için fotoelektrolitik performanslarının geliştirilmesine vurgu yapılacaktır.

CoO nanoparçacıklarının özellikleri

Şuana kadar geçiş metal oksitleri fotokatalizde geniş çapta incelenmiştir. Kobalt oksit (CoO) su ayırma, hidrojen depolama, yakıt hücresi ve kimya endüstrisi gibi birçok katalitik uygulama alanında en yaygın olarak araştırılan malzemelerden biri olmuştur. FEK anlamda kobalt oksit araştırmaları 2000'li yıllarda başlamıştır. Kobalt oksit bileşikleri, kobalt (II) oksit (CoO), kobalt (III) oksit (Co₂O₃) ve kobalt (II, III) oksit (Co₃O₄) fazlarında mevcut olabilir, ancak Co₃O₄ fazı en yaygın olanıdır. Kobalt, oda sıcaklığında dahi oksijenle reaksiyona girebilir, bu nedenle CoO bileşiğini elde etmek için düşük sıcaklıklar gereklidir. CoO 'nun kristal yapısı Şekil 23'te gösterilmektedir.



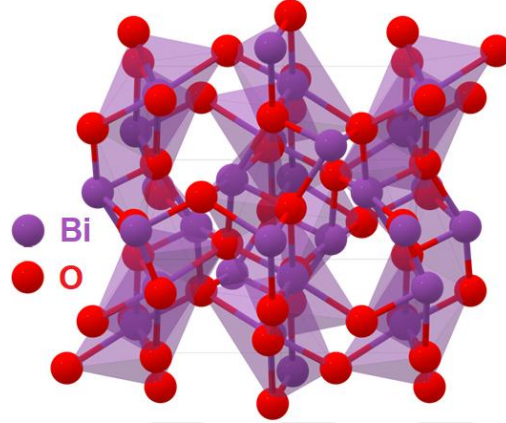
Şekil 23. Co^{+2} tetrahedral ve Co^{+3} oktahedral durumlarının gösterimi

Araştırmalar sonucunda CoO görünür ışık absorpsiyonu için 1,5- 2,6 eV civarında dar bir bant aralığına sahip olmasına rağmen fotoelektrotlar için çok aktif bir yarı iletkenidir. Fotoelektrot çalışmalarının yanı sıra CoO su ayrıştırıcılarında, Li-iyon ve Li- hava pilleri içinde yaygın olarak çalışılmaya başlanmıştır. Yarı iletken metal oksitlerde FK/FEK performansı sadece morfoloji ve mikro yapısına bağlı değildir. Bunların yanı sıra kimyasal yapısı ve heteroeklem tipiyle de yakından ilişkilidir. 3D CoO, sadece etkili bir elektron taşıma yolunu oluşturmakla kalmaz ve ışığı önemli ölçüde toplar, aynı zamanda FK/FEK verimliliğini artırmak için aktif malzemenin yüklenmesini maksimize eder. Fakat belirtilen özellikler hala tatmin edici düzeyde olmadığından dolayı katkı malzemeleri ile birleştirilerek yüksek iletkenliğe sahip olma, iyi bir mekanik özelliğe sahip olma ve elektron-boşluk çiftlerinin ayrılma verimliliğini artırarak katalitik verimi artırır. Son zamanlarda, Z şemalı fotoelektrotların gelişimi, fotovoltaiik üretilen elektron-boşluk çiftlerinin iki farklı yarıiletken içinde etkili bir şekilde ayrılmasından dolayı ilgi uyandırmıştır. Z-şemalı fotoelektrotlar boyar maddelerin fotoelektrot / fotoelektrokimyasal parçalanması, pestisit ve antibiyotikler, katalitik olarak CO_2 giderimi ve hidrojen dönüşüm reaksiyonu alanlarında görünür ışıkta yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bu yüzden Z-şemalı CoO temalı heterojonksiyon bileşiklerin oluşturulması için daha fazla araştırma gerekmektedir. Bu çalışmada farklı nanokompozit destekli 3D CoO tabanlı fotoelektrotların üretimiyle araştırması yapılacaktır.

Bi_2O_3 nanoparçacıklarının özellikleri

Bizmut oksit (Bi_2O_3), UV ve görünür ışık bölgelerinde ışığı emmesine izin veren bir bant aralığı enerjisine sahip yarıiletken bir malzemedir. Bizmut oksitin bant aralığı yaklaşık 2,8-3,4 eV'tur ve bu onu potansiyel bir görünür ışığa duyarlı fotokatalizör olarak konumlandırmaktadır. Bu, daha büyük bant boşluklarına sahip malzemelerle karşılaştırıldığında fotokimyasal reaksiyonlar için daha geniş bir güneş spektrumu aralığı kullanabileceği anlamına gelmektedir. Bi_2O_3 'in kristal yapısı Şekil 24'te gösterilmektedir.

Diğer fotokatalizörlere benzer şekilde, bizmut oksit, enerjileri bant aralığına eşit veya daha büyük olan fotonları emdiğinde, elektron-boşluk çiftleri üretilmektedir. Boşluklar valans bandında kalırken, uyarılmış elektronlar iletim bandına geçmektedir. Bu yük taşıyıcılar, fotokatalizörün yüzeyinde redoks reaksiyonlarını başlatabilir.



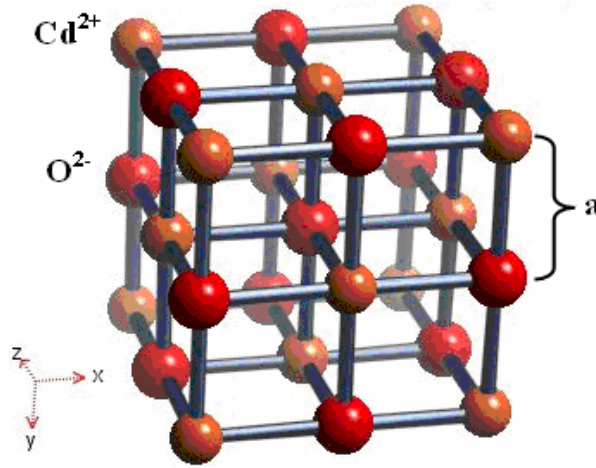
Şekil 24. Bi_2O_3 'ün kristal yapısı

Bi_2O_3 fotokatalizindeki zorluklar, yük taşıyıcıların rekombinasyonunu, verimliliğini artırmayı ve kararlılığı iyileştirmeyi içerir. Araştırmacılar, bu zorlukların üstesinden gelmek ve bizmut oksit fotokatalizörlerin genel performansını iyileştirmek için yeni malzeme mühendisliği teknikleri, nanoyapılandırma ve katkılama stratejileri araştırıyorlar.

Özetle, Bi_2O_3 fotokatalizi, çeşitli fotokimyasal uygulamalar için görünür ışığa duyarlı bir yarıiletken malzeme olarak umut vaat ediyor. Devam eden araştırmalar, fotokatalizörün özelliklerini optimize etmeye ve uygulama yelpazesini genişletmeye odaklıdır.

CdO nanoparçacıklarının özellikleri

CdO n tipi bir yarı iletkenidir. CdO, yüksek elektrik iletkenlikleri ve optik geçirgenlik özellikleri sebebiyle yaygın olarak kullanılan saydam iletken oksitlerdendir. CdO yapıları için enerji bant aralığı üretim tekniklerine ve üretim parametrelerine bağlı olarak 2,2 eV ile 2,8 eV dolaylarında değişebilmektedir. Diğer metal oksitlerle kıyaslandığında bant enerji aralığı daha dar olup diğer iletkenlerle kıyaslandığında 5-10 kat kadar yüksek elektron mobilitesine sahiptir. CdO yarıiletken ince filmleri farklı üretim teknikleriyle üretilebilir. Bunlar arasında ultrasonik kimyasal püskürtme, iyon demet saçtırma ve manyetik saçtırma, sol-gel, lazer çöktürme, kimyasal buhar biriktirme gibi birçok farklı üretim tekniği bulunmaktadır. Kadmiyum oksit (CdO), önemli yarıiletkenlerden biridir. Şekil 25'te birim hücre tipindeki kristal örgüsü verilmiştir. Oda sıcaklığında enerji bant aralığı 2,2-2,8 eV'tur. Son zamanlarda CdO güneş pillerinde, elektrotlarda, gaz sensörlerinde, fotodiyotlarda, fototransistörlerde IR dedektörlerinde ve kaplamalarda kullanılmaktadır.

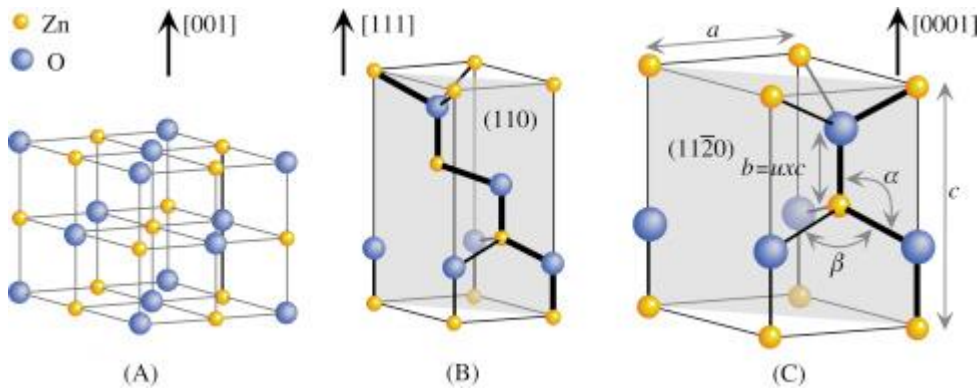


Şekil 25. CdO'nin birim hücre tipindeki kristal örgüsü

ZnO nanoparçacıklarının özellikleri

Çinko oksit (ZnO), sahip olduğu özellikler sayesinde çevresel uygulamalarda aktif olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel anlamda öteki yarıiletkenlerle kıyasladığımız zaman ucuz olması, toksik olmaması ve kararlı olması nedeniyle tercih edilen bir fotokatalizör olmuştur. ZnO, 3,37 eV geniş bant aralığına sahiptir.

Güneş pilleri ve fotokataliz sensörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra sürekli boşluk olmasından dolayı ZnO fotokorozyona uğramaktadır. ZnO'nun sahip olduğu 3,37 eV geniş bant aralığı, optik absorpsiyonunu UV görünür bölge ile sınırlandırmaktadır. Bu yüzden antibakteriyel performansı etkilenmekte ve görünür bölgedeki güneş spektrumunun %5'inden daha az bir bölgeye denk gelmektedir. Optik absorpsiyonunun güneş spektrumunun %45'ini oluşturan görünür bölgeye geçmesi için ZnO'nun bant aralığının azaltılması beklenmektedir.



Şekil 26. ZnO kristal yapıları (a) kaya tuzu, (b) çinko blend ve (c) hegzagonal würtzit

Yarı iletkenler, metaller ve metal olmayanla birleştirme gibi birçok yöntemle ZnO'nun optik absorpsiyon kenarının görünür bölgeye geçmesi ve metal katkılı ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesini artması beklenmektedir. ZnO'nun kristal yapıları Şekil 26'da ve

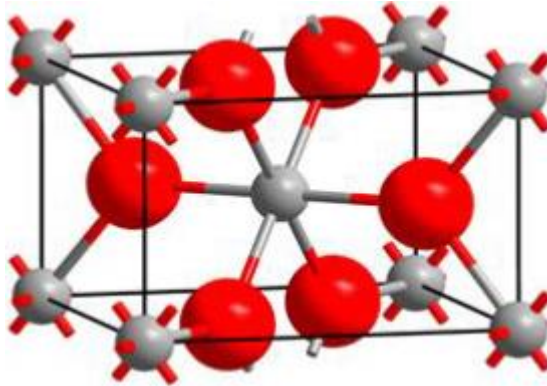
fiziksel özellikleri Tablo 3’de verilmiştir. Siyah renkli küreler oksijen atomlarını, gri renkli küreler çinko atomlarını temsil etmektedir.

Tablo 3. ZnO’nun temel fiziksel özellikleri

Özellikler	Parametreler
Kristal yapı	Wurtzit
Uzay grubu	P ₆ 3mc
Latis sabitleri (T=300 K)	ao: 0,32469 nm co: 0,52069 nm c/a: 1,602 nm u: 0,3825 nm
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8,66
Bant enerji boşluğu	3,37 eV
Taşıyıcı derişimi	<106 cm ⁻³
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Elektron hareketliliği	(T = 300 K) 200 cm ² /V.s
Boşluk hareketliliği	(T = 300 K) 5-50 cm ² /V.s

SnO özellikleri

SnO mükemmel elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklere ve sahip olduğundan ötürü bu durum onu ileri teknoloji uygulamalarında ön plana çıkarmaktadır. Bunların arasında hava temizlenmesi, Lityum-iyon pilleri gaz sensörleri, fotokatalitik cihazlar ve saydam elektrotlar ve kullanımında tercih edilmeye başlanmıştır. SnO ışık absorpsiyonunu artmasına ve foton kaybını engellemesine katkı sağladığı yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir.



Şekil 27. SnO’tin kristal yapısı

SnO bant aralığı enerjisi 3.6 eV gibi yüksek değere sahip olduğundan ötürü yüksek saydamlık sağlamaktadır. SnO’nun kristal yapıları Şekil 27’de ve fiziksel özellikleri Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. SnO'nin fiziksel özellikleri

Özellikler	Parametreler
Kristal yapı	Rutil
Uzay grubu	P ₄ 2mmm
Latis sabitleri (T=300 K)	a:0,474 mm b: 0,319 mm
Yoğunluk	6,99 g/cm ³
Ergime noktası	>1900°C
Dielektrik sabiti	9,66
Bant enerji boşluğu	3,6 eV
Sertlik (Mohs'a göre)	6,5
Elektron hareketliliği	(T = 300 K) 160 cm ² /V.s

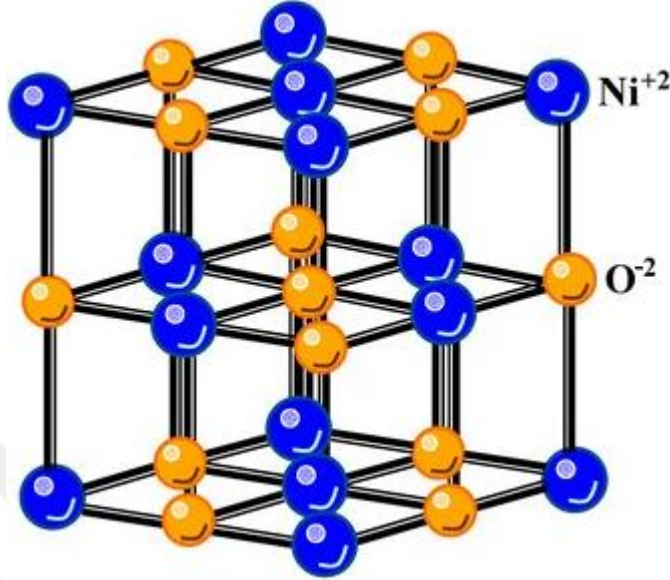
Metal oksitler birçok alanda kullanılmasından dolayı ciddi bir potansiyele sahiptir. Bunların yanı sıra neme karşı duyarlı olması en önemli dezavantajıdır. Aktif oksit malzemelerin şekilleri ve boyutları performansı belirleyen önemli unsurlardandır. Metal oksitlerin uzaysal bpyutları ve bileşimleri elektronik ve optik özellikleri gibi bazı özelliklerinin belirlenmesinde rol oynamaktadır. Nanopartiküller, nanodiskler, nanoşerit/nanobeltler, nanotabakalar, nanoteller, nanotüpler, nanosferler ve nanoçubuklar gibi düşük boyutlu oksit malzemeler, yüzeylerindeki çok sayıda atom ve etkili van der Waals bağları nedeniyle benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Tetragonal rutil yapı, yüksek mekanik basınç altında en sık üretilen faz olup, kararlı kristal yapısı nedeniyle teknolojiye ve bilime temel teşkil etmektedir. SnO, Kasiterit veya kalay (IV) oksit olarak bilinir veya stannik oksit, oda sıcaklığında ve yüksek elektron hareketliliğinde yaklaşık 3,6 eV doğrudan bant aralığına sahip n tipi bir metal oksit yarı iletken malzemedir.

NiO özellikleri

Nikel oksit (NiO), bir yarıiletken malzemedir ve belirli bir bant aralığı enerjisine sahiptir. Bant aralığı, malzemenin emilerek elektron-boşluk çiftleri üretebileceği ışığın enerjisini belirler. NiO'nun bant aralığı 3,6-4,0 eV aralığında değişir, bu da onu geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken olarak sınıflandırır. Bu bant aralığı, NiO'nun genellikle UV ışık emilimine yol açar. NiO'nun kristal yapıları Şekil 28'de verilmiştir.

NiO, bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonları emdiğinde elektron-boşluk çiftleri üretir. Uyarılmış elektronlar ile iletken bantta hareket ederken, pozitif yüklü boşluklar değerlik bantta kalır. Bu çiftler, fotokataliz yüzeyinde çeşitli redoks reaksiyonlarına katılabilir. NiO fotokatalizörünün verimliliğini artırmak için araştırmacılar genellikle ko-

katalizörler veya kaplamalar kullanırlar. Ko-katalizörler genellikle platinyum veya paladyum gibi soy metal nanopartikülleridir; Bu tür metaller yük transferini kolaylaştırarak fotokatalitik performansı artırabilirler. Kaplamalar, NiO fotokatalizini bozulmadan koruyabilir ve ışık emilimini artırabilir.



Şekil 28. NiO'nin kristal yapısı

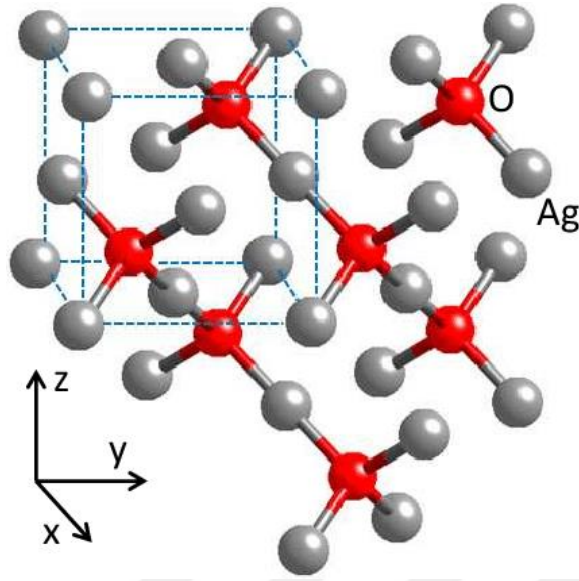
NiO fotokatalizi, elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonu, sınırlı görünür ışık emilimi ve kararlılık sorunları gibi zorluklarla karşılaşır. Devam eden araştırmalar, bu zorlukları aşmak ve genel performansı artırmak için NiO tabanlı malzemeleri tasarlamaya ve mühendisliğini yapmaya odaklanmaktadır. NiO fotokatalizi, çevresel düzeltme (kirleticilerin parçalanması), su bölünmesi (hidrojen üretimi), güneş enerjisi dönüşümü ve enerji depolama gibi alanlarda uygulamaya sahası bulmaktadır. Özetlemek gerekirse, NiO'nun yarıiletken malzeme olarak sahip olduğu benzersiz özelliklerini kullanarak foto-kimyasal reaksiyonları kolaylaştırmayı sağlayabiliriz. Araştırmacılar, verimliliğini artırmak, ışık emilimini genişletmek ve uygulama alanını genişletmek için çeşitli stratejileri araştırmaya devam etmektedirler.

Ag₂O nanoparçacıklarının özellikleri

Gümüş oksit (Ag₂O), öncelikle UV bölgesinde ışığı emmesine izin veren bir bant aralığı enerjisine sahip yarıiletken bir malzemedir. Ag₂O'nun bant aralığı, onu UV'ye duyarlı bir fotokatalizör olarak konumlandıran 2,0-2,2 eV civarındadır. Görünür ışık spektrumunda sınırlı absorpsiyona sahip olsa da, yine de UV ışığı altında belirli fotokimyasal reaksiyonlara katılabilir. Ag₂O'nun kristal yapıları Şekil 29'da verilmiştir.

Ag₂O, enerjileri bant aralığına eşit veya daha büyük olan fotonları emdiğinde, elektron boşluk çiftleri oluşturur. Uyarılmış elektronlar iletim bandına hareket ederken pozitif yüklü

boşluklar değerlilik bandında kalır. Bu yük taşıyıcılar, fotokatalizörün yüzeyinde redoks reaksiyonlarını başlatabilir.



Şekil 29. Ag₂O'nun kristal yapısı

Ag₂O fotokatalizöründeki zorluklar arasında verimlilik artışı, yük taşıyıcıların rekombinasyonu ve kararlılık yer alır. Araştırmacılar, malzemenin yapısını, yüzeyini ve yük taşıyıcı dinamiklerini geliştirerek fotokatalitik performansı artırmanın yollarını araştırıyorlar.

Özetle, Ag₂O öncelikle UV'ye duyarlı bir fotokatalist olsa da, çeşitli fotokimyasal uygulamalar için umut vaat ediyor. Devam eden araştırmalar, zorlukların üstesinden gelmeyi ve özelliklerini belirli uygulamalar için optimize etmeyi amaçlamaktadır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyaller

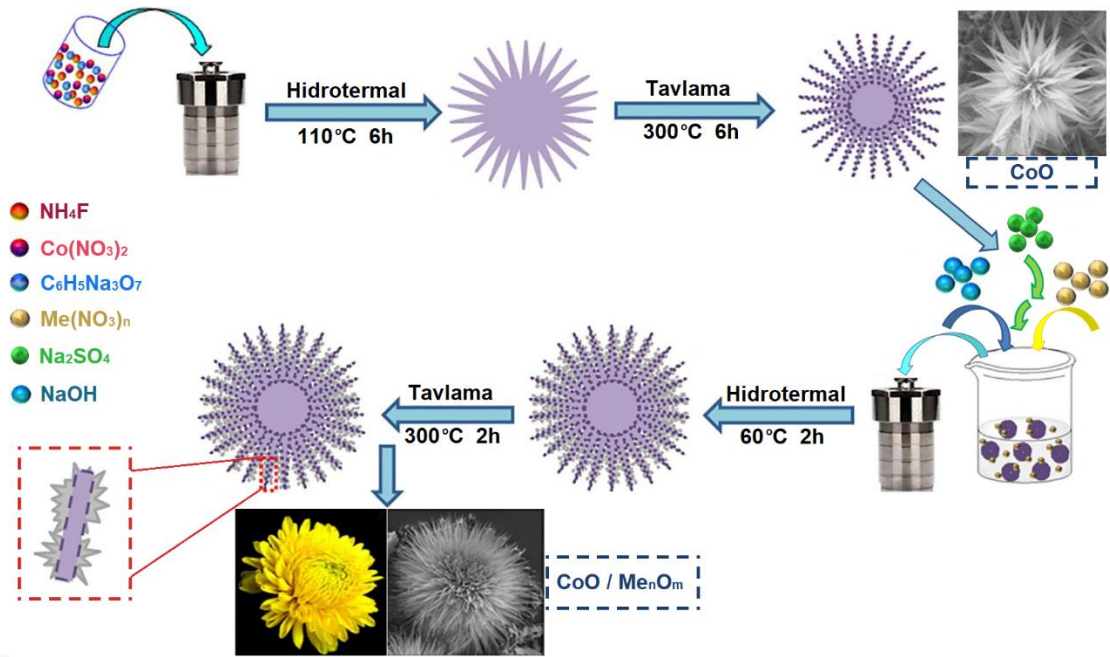
Bu tez kapsamında gerçekleştirilmiş sentez yöntemleri ve FEK ölçümler için kullanılan kimyasal listesi Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı		Markası	Kullanım Yeri
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Çinko nitrat hegzahidrat	Merck	ZnO sentezi
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Bizmut (III) nitrat pentahidrat	Merck	Bi ₂ O ₃ sentezi
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Kobalt(II)-nitrat hegzahidrat	Merck	CoO sentezi
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Kadmium nitrat tetrahidrat	Merck	CdO sentezi
SnCl ₂	Kalay(II) klorür	Merck	SnO sentezi
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nikel (II) nitrat hegzahidrat	Merck	NiO sentezi
PVDF, (CH ₂ CF ₂) _n	Poli(viniliden florür)	Sigma-Aldrich	Elektrotların sentezinde
NMP, C ₅ H ₉ NO	N-Metil-2-Pirrolidon	Sigma-Aldrich	Elektrotların sentezinde
In ₂ O ₃ ·(SnO ₂) _x	ITO cam	Sigma-Aldrich	Elektrotların sentezinde
C ₂ H ₅ O	Etanol	Sigma-Aldrich	Fotoelektrotların yıkanması
NaSO ₄	Sodyum Nitrat	Sigma-Aldrich	Elektrolit hazırlama
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Metil orange	Sigma-Aldrich	Elektrolit hazırlama

Yöntem

Sentezi gerçekleştirilmiş olan CoO, CoO/ Bi_2O_3 , CoO/SnO, CoO/ZnO, CoO/CdO, CoO/NiO ve CoO/ Ag_2O nanokompozit fotoelektrotlarının sentez aşaması hidrotermal muamele ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle CoO fotoelektrotunun sentezi teflon kaplı bir paslanmaz çelik otoklavda hidrotermal olarak gerçekleştirildi ve ardından tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra katkılanması yapılacak maddelerin farklı miktarları Na_2SO_4 ve NaOH ile birlikte elde edilen CoO parçacıkları teflon kaplı bir paslanmaz çelik otoklavda hidrotermal olarak muamele edildi ve ardından tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Her bir fotoelektrotun üretimne ait şematik gösterim Şekil 30'da gösterilmiştir. Herbir fotoelektrota ait sentez aşamaları ayrıca aşağıda detaylı bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 30. CoO ve CoO/Me_nO_m nanokompozit fotoelektrotlarının sentez aşamaları

CoO nanoparçacıklarının sentezi

200 ml iyonize su içerisinde 2,32824 gr Co(NO₃)₂.6H₂O, 2,4024 gr Üre ve 0,29632 gr NH₄F karıştırıldı. Sonra karışım Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 110°C’de 6 saat süreyle bekletildi. Daha sonra oda sıcaklığında soğuyan karışım süzüldü, yıkandı ve 60°C’de kurutuldu. Oluşan CoO nanoparçacıkları 300°C’de 2 saat kalsine edildi.

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotlarının sentezi

80 ml iyonize su içerisinde 21,916 mg (Bi(NO₃)₃.5H₂O, 9,626 mg Na₂SO₄ ve 200 mg sentezlenen CoO nanoparçacıkları karıştırıldı. Diğer tarafta 80 ml iyonize su içerisinde 16,264 mg NaOH çözündürüldü. NaOH solüsyonu damla damla Bi karışımının içerisinde ilave edildi. Hazırlanan karışım 300 ml’lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içerisinde aktarıldı ve 60°C’de 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda oluşan çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 60°C’de kurutuldu. Oluşan CoO/Bi₂O₃ yapısı 300°C’de 2 saat kalsine edildi.

CoO/SnO fotoelektrotlarının sentezi

80 ml iyonize su içerisinde 13,244 mg SnCl₂, 14,881 mg Na₂SO₄ ve 200 mg sentezlenen CoO nanoparçacıkları karıştırıldı. Diğer tarafta 80 ml iyonize su içerisinde 25,142 mg NaOH çözündürüldü. NaOH solüsyonu damla damla karışımının içerisinde ilave edildi. Hazırlanan karışım 300 ml’lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içerisinde aktarıldı ve 60°C’de 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda oluşan çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 60°C’de kurutuldu. Oluşan CoO/SnO yapısı 300°C’de 2 saat kalsine edildi.

CoO/ZnO fotoelektrotlarının sentezi

80 ml iyonize su içerisinde 38,48 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 27,559 mg Na_2SO_4 ve 200 mg sentezlenen CoO nanoparçacıkları karıştırıldı. Diğer tarafta 80 ml iyonize su içerisinde 46,562 mg NaOH çözündürüldü. NaOH solüsyonu damla damla Zn karışımının içerisinde ilave edildi. Hazırlanan karışım 300 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içerisinde aktarıldı ve 60°C'de 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda oluşan çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 60°C'de kurutuldu. Oluşan CoO/ZnO yapısı 300°C'de 2 saat kalsine edildi.

CoO/CdO fotoelektrotlarının sentezi

80 ml iyonize su içerisinde 25,287 mg $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 17,465 mg Na_2SO_4 ve 200 mg sentezlenen CoO nanoparçacıkları karıştırıldı. Diğer tarafta 80 ml iyonize su içerisinde 29,508 mg NaOH çözündürüldü. NaOH solüsyonu damla damla Cd karışımının içerisinde ilave edildi. Hazırlanan karışım 300 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içerisinde aktarıldı ve 60°C'de 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda oluşan çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 60°C'de kurutuldu. Oluşan CoO/CdO yapısı 300°C'de 2 saat kalsine edildi.

CoO/NiO fotoelektrotlarının sentezi

80 ml iyonize su içerisinde 25,287 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 18,528 mg Na_2SO_4 ve 200 mg sentezlenen CoO nanoparçacıkları karıştırıldı. Diğer tarafta 80 ml iyonize su içerisinde 31,303 mg NaOH çözündürüldü. NaOH solüsyonu damla damla Ni karışımının içerisinde ilave edildi. Hazırlanan karışım 300 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içerisinde aktarıldı ve 60°C'de 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda oluşan çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 60°C'de kurutuldu. Oluşan CoO/NiO yapısı 300°C'de 2 saat kalsine edildi.

CoO/Ag₂O fotoelektrotlarının sentezi

80 ml iyonize su içerisinde 15,433 mg AgNO_3 , 19,357 mg Na_2SO_4 ve 200 mg sentezlenen CoO nanoparçacıkları karıştırıldı. Diğer tarafta 80 ml iyonize su içerisinde 32,704 mg NaOH çözündürüldü. NaOH solüsyonu damla damla Ag karışımının içerisinde ilave edildi. Hazırlanan karışım 300 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içerisinde aktarıldı ve 60°C'de 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda oluşan çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 60°C'de kurutuldu. Oluşan CoO/Ag₂O yapısı 300°C'de 2 saat kalsine edildi.

Fotoelektrotların Üretimi

Fotoelektrot/ITO (indium-kalay oksit) filmleri aşağıdaki prosedüre göre hazırlandı: 1 ml NMP içerisinde 0,1 g PVDF ve 0,2 g hazırlanan numunelerden eklendi. Süspansiyona bağlı

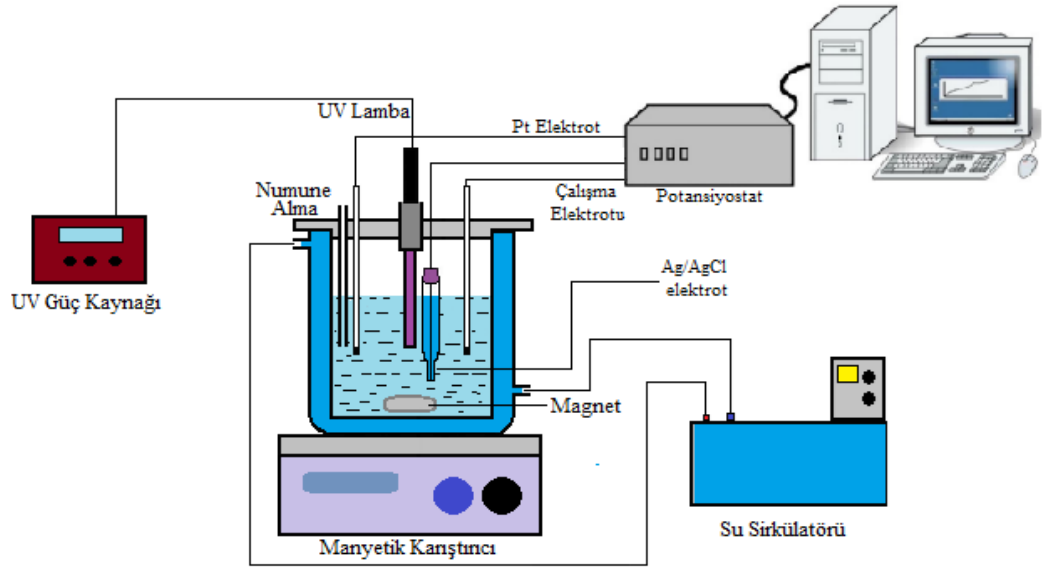
topaklaşmaların tamamen dağılması için 10 dakika boyunca ultrases banyosunda muamele edildi. Süspansiyondaki partikülleri, ITO cam plaka (1x1cm²) üzerinde doktor blade yöntemiyle ile kaplandı. Daha sonra kaplı ITO cam plaka, 100°C'de etüvde 15 dakika boyunca kurutuldu. Daha sonra 2 saat süreyle 400°C'de kalsine edildi.

Karakterizasyon

Katkılı CoO tabanlı fotoelektrotların karakterizasyonu için, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-ray diffraction (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ve UV-Vis absorban spektroskopisi kullanıldı.

Fotoelektrokatalitik aktivite denemeleri

Sentezlenen fotoelektrotların fotokatalitik, elektrokatalitik ve FEK aktiviteleri bir boya türevi olan Metil orange boyar maddesi kullanılarak UV ışık (44 W/m² 254 nm) altında CoO tabanlı fotoelektrotların FEK aktivitesi araştırıldı. FEK denemeler, dış yüzeyi ışığa karşı yalıtılmış kesikli bir reaktör içerisinde 500 rpm karıştırma hızında oksijen varlığında gerçekleştirildi. FEK denemeler 0,1M Na₂SO₄ ve 20 ppm metil orange içeren 400 ml çözelti, 44W/m²'lik ışık şiddeti, 0,6V'luk çalışma voltajı ve 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, fotokatalitik çalışmalar için denemeler 20 ppm metil orange içeren 400 ml çözelti, 44W/m²'lik ışık şiddeti ve 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen fotoelektrotları içeren 400 ml'lik boya çözeltisi katalizör-boya yüzey adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için 30 dakika boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Çözelti dengeye geldikten sonra, başlangıç boya konsantrasyonu belirlendi ve aydınlatma işlemi başladı. Işık açıldıktan sonra ilk üç numune 5 dakika aralıklarla diğer numunelerde 15 dakika aralıkla 3 ml olacak şekilde çekildi. Boyanın konsantrasyonu bir UV spektrofotometresi (Optizen α spectrophotometer) kullanılarak 463 nm'de belirlendi. Şekil 31'de Metil orange boyar maddesinin FEK deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 31. Metil orange'nin FEK bozunma deney düzeneği

BULGULAR ve TARTIŞMA

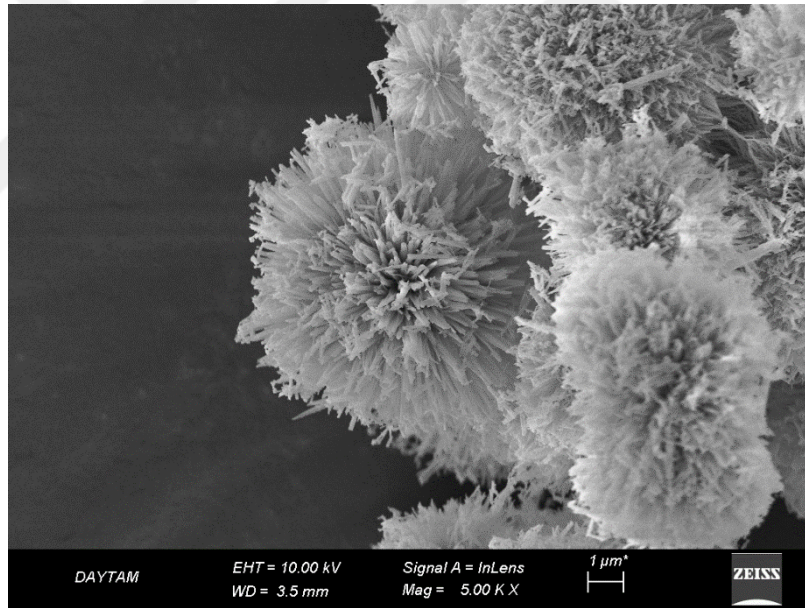
Sentezlenen fotoelektrotların morfolojileri için TEM ve SEM-EDS, kristal yapıları için XRD, kimyasal bağ yapıları için FTIR ve XPS, bant aralığını belirlemek için UV-Vis absorbanans spektroskopisi kullanılmıştır. Fotoelektrotların FEK aktivitesi metil orange boyası kullanılarak belirlenmiştir.

Fotoelektrotların taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

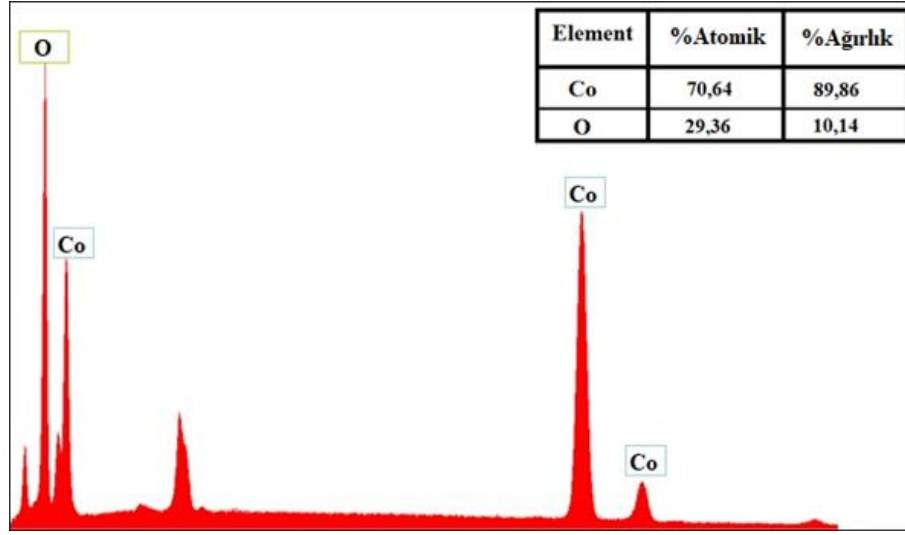
Sentezlenen CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotların morfolojik özellikleri SEM kullanılarak incelendi. EDS analizi ile yapıdaki elementler belirlenmiştir.

CoO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 32’de, EDS sonuçları ise Şekil 33’te verilmiştir.



Şekil 32. CoO fotoelektrotunun SEM görüntüsü

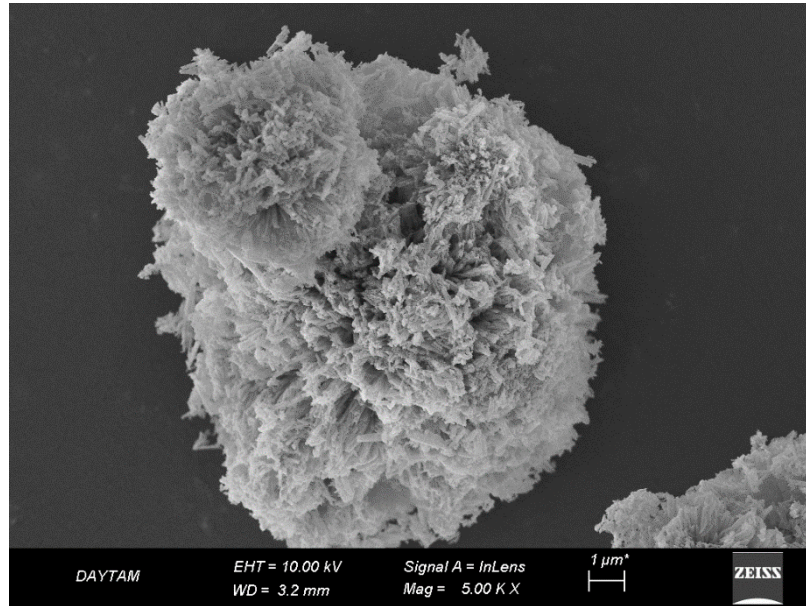


Şekil 33. CoO fotoelektrotunun EDS görüntüsü

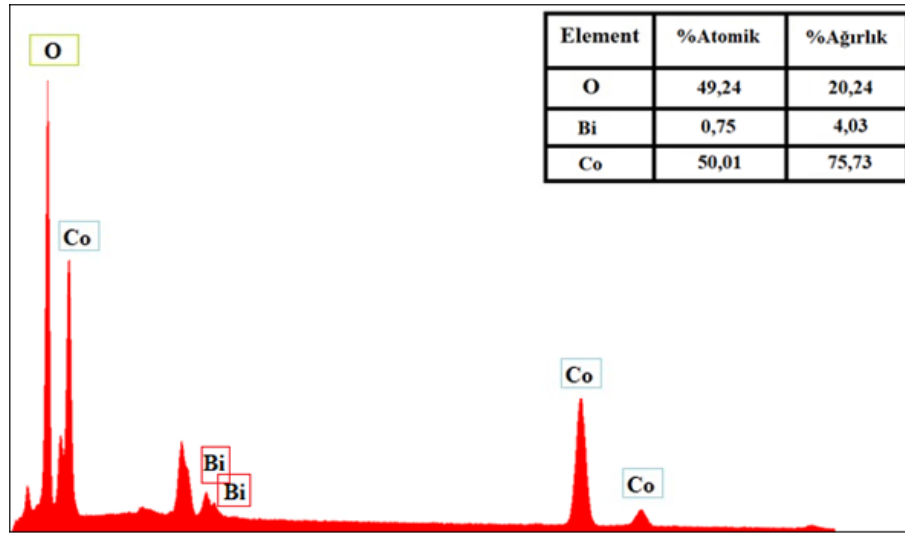
Şekil 32’de görüldüğü gibi, sentezlenen 3 boyutlu CoO'nun ortalama çapının 6 μm olduğu ve krizantem çiçek benzeri bir morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. CoO çiçeği 2-6 nm çaplı nanopartiküllerden oluştuğu sıkı şekilde istiflenmiş mikrolakalardan oluşmaktadır (Yang *et al.* 2019). EDS sonuçları saf CoO fotoelektrotunun içindeki oksijen ve kobalt elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 34’de, EDS grafiği ise Şekil 35’te gösterilmiştir.



Şekil 34. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun SEM görüntüsü

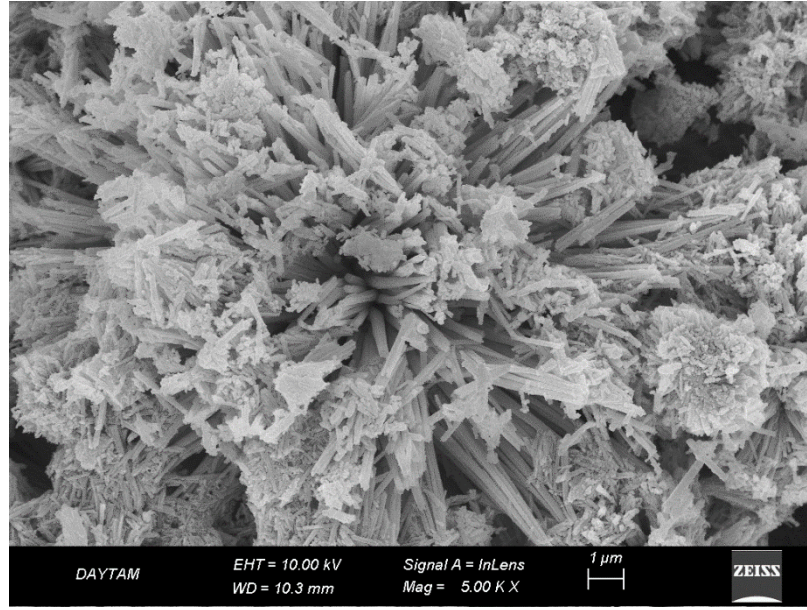


Şekil 35. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun EDS grafiği

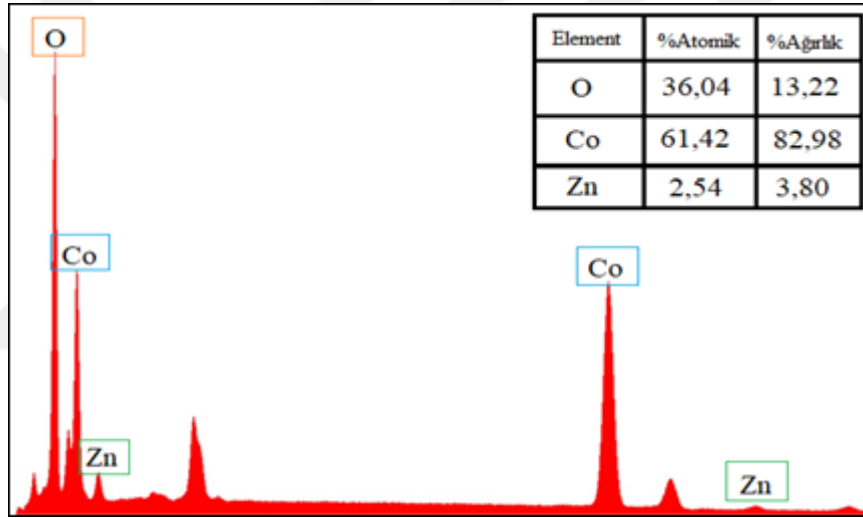
Şekil 34'te gösterildiği gibi, Bi₂O₃ ile katkılama yapıldıktan sonra, CoO krizantem çiçeğinin yapıları oldukça yoğun görünmektedir. CoO'nun saf haliyle karşılaştırıldığında, CoO/Bi₂O₃ yapısının boyutu daha büyük olup yapraklar daha kalındır. CoO fotoelektrotunun kademeli ve pürüzlü yapısı, Bi₂O₃'ün CoO yüzeyinde katmanlı olarak büyümesini kolaylaştırmış, bundan dolayı açıkta kalan aktif kenarlar ve çoklu yansıtma kanallarının oluşmasını sağlamıştır (Shao *et al.* 2019). CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 8-10 µm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. EDS sonuçları kobalt, oksijen ve bismut elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

CoO/ZnO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/ZnO fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 36'da, EDS grafiği ise Şekil 37'de gösterilmiştir.



Şekil 36. CoO/ZnO fotoelektrotunun SEM görüntüsü

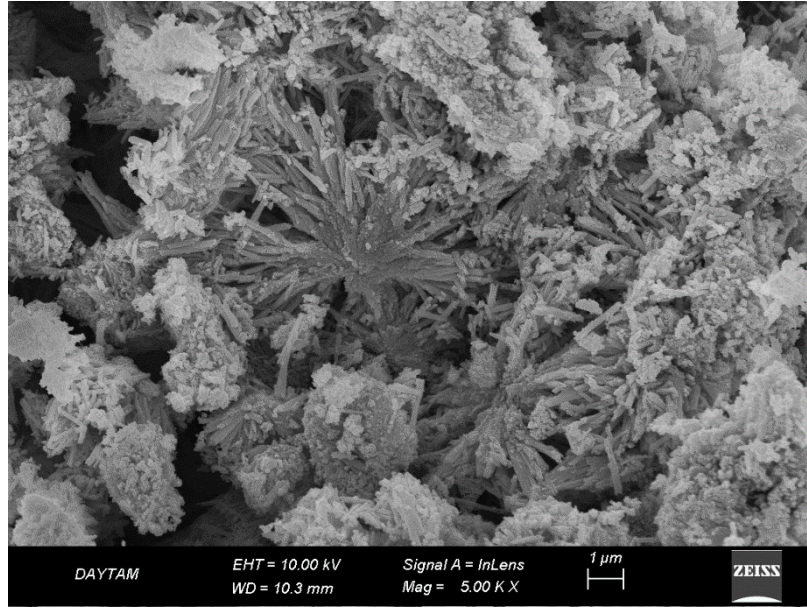


Şekil 37. CoO/ZnO fotoelektrotunun EDS grafiği

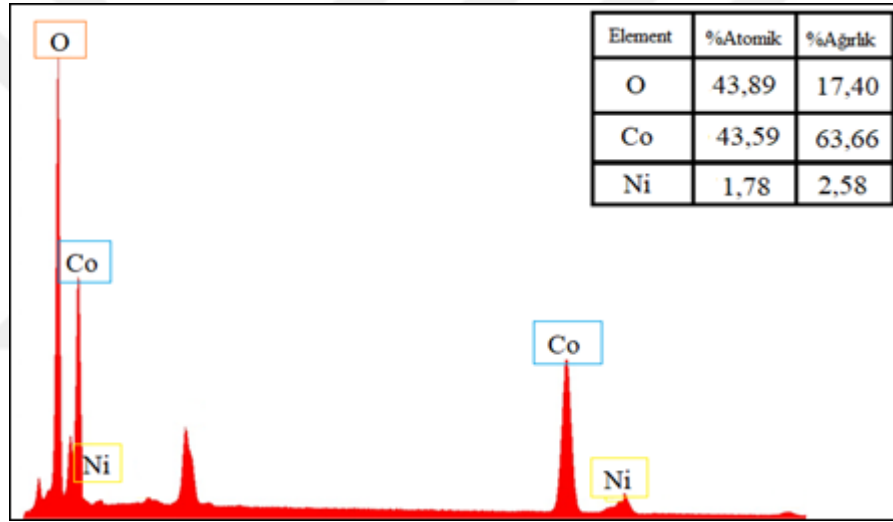
Şekil 36’da gösterildiği gibi, CoO/ZnO yapısında kalsine işlemine rağmen morfolojinin bozulmadan yapısını koruduğu anlaşılmaktadır. Bu numunede nanoçubuklardan meydana gelen krizantem çiçeksi bir yapı meydana gelmiştir. Bu çubukların boyutları farklı olmasına rağmen hemen hemen aynı görünüme sahiptir. Sentezlenmiş CoO/ZnO fotoelektrotunun düzensiz partiküllerinin homojen olarak dağıldığı SEM görüntülerinden görülmektedir (Adimule *et al.* 2022). CoO/ZnO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 8-10 µm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. EDS sonuçları oksijen, kobalt ve çinko elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

CoO/NiO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/NiO fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 38’de, EDS grafiği ise Şekil 39’da gösterilmiştir.



Şekil 38. CoO/NiO fotoelektrotunun SEM görüntüsü

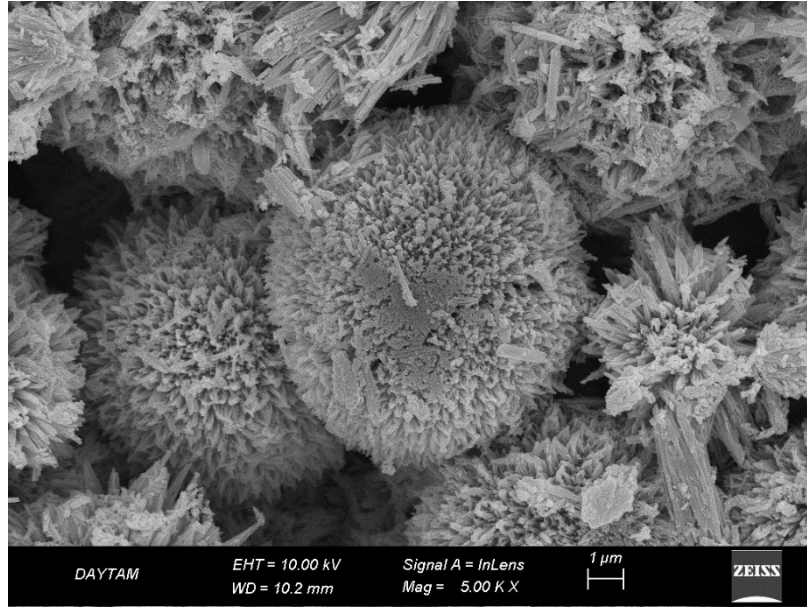


Şekil 39. CoO/NiO fotoelektrotunun EDS grafiği

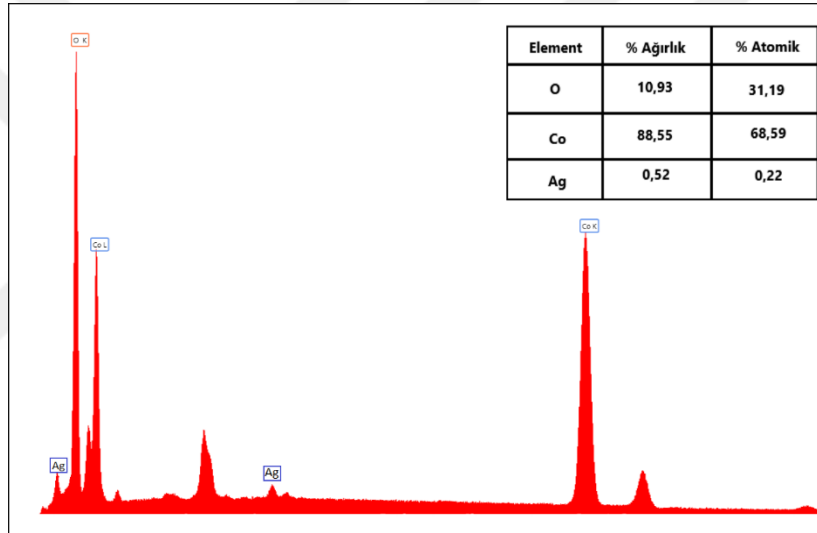
Hidrotermal yöntem ile üretilen fotoelektrotun morfolojisinde CoO yapısına benzeyen laminar yapılar görülmektedir. CoO/NiO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 7-9 μm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu laminar yapıların çoğu krizantem çiçek benzeri yapılar halinde bir araya gelmektedir. EDS sonuçları nikel, kobalt ve oksijen elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/Ag₂O fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 40'da, EDS grafiği ise Şekil 41'de gösterilmiştir.



Şekil 40. CoO/Ag₂O fotoelektrotunun SEM görüntüsü

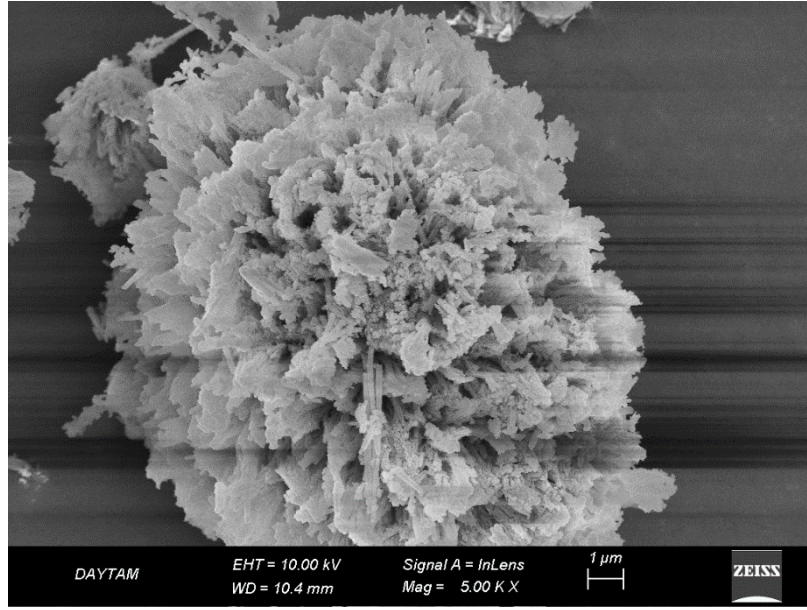


Şekil 41. CoO/Ag₂O fotoelektrotunun EDS grafiği

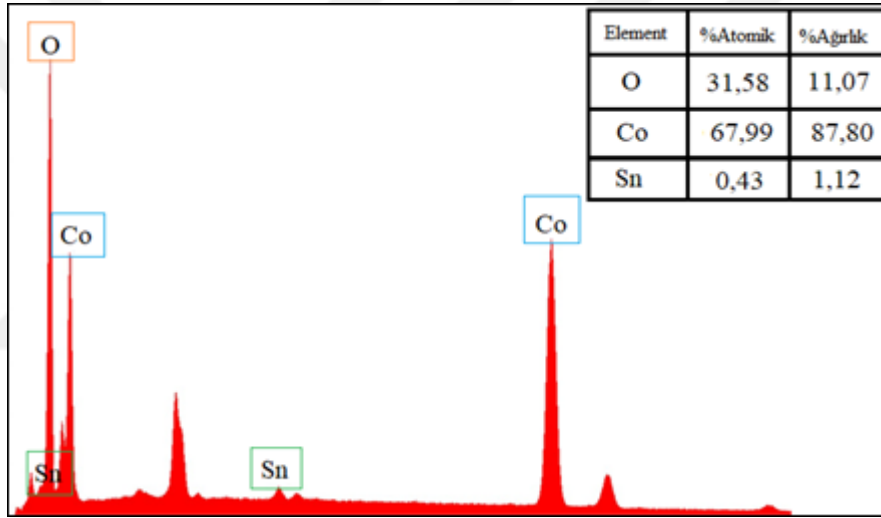
Yüzey morfolojisinin görüldüğü SEM görüntüsünde, %5'lik Ag₂O/CoO fotoelektrotunun kümelenmiş kristal yapılara ve küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Gopinath *et al.* 2022). CoO/Ag₂O fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 10-12 μ m genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. EDS sonuçları gümüş, kobalt ve oksijen elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

CoO/SnO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/SnO fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 42'de, EDS grafiği ise Şekil 43'te gösterilmiştir.



Şekil 42. CoO/SnO fotoelektrotunun SEM görüntüsü

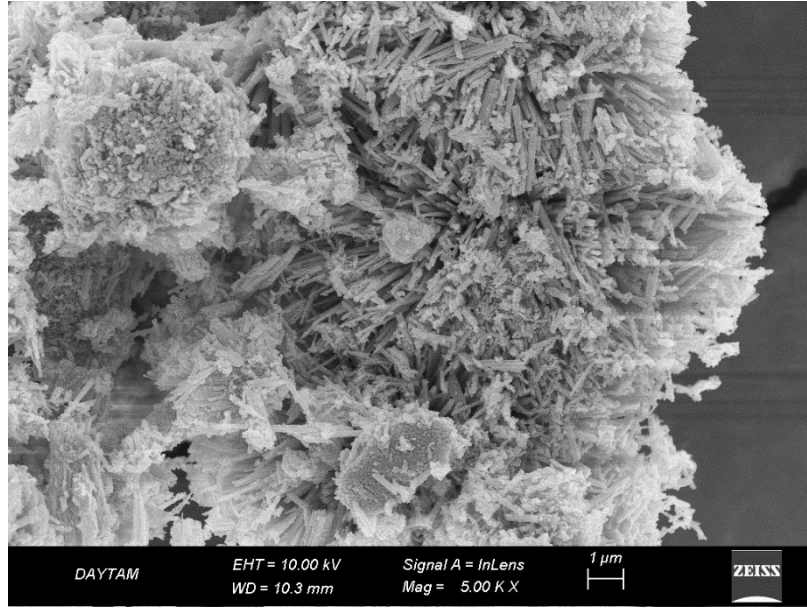


Şekil 43. CoO/SnO fotoelektrotunun EDS grafiği

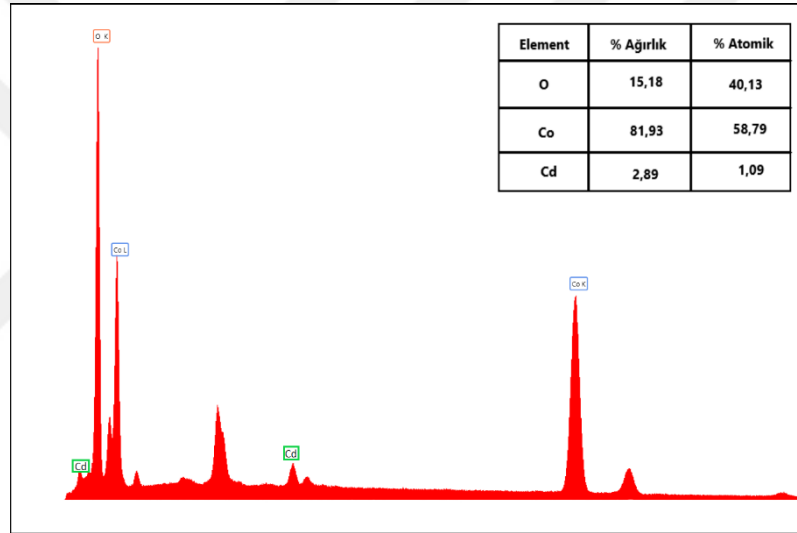
CoO/SnO yapısının morfoloji görüntüsünde, küçük ve büyük boyutlara sahip nanopartiküllerin oluştuğu ve daha büyük boyutlu parçacıkların CoO yüzeyinde topaklaştığı görülmektedir (Keerthana *et al.* 2021). Krizantem çiçeksi yapı 100 nm ile 400 nm küresel küresel yapıların bir araya gelmesiyle meydana gelmiştir. CoO/SnO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 10-12 µm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. EDS sonuçları kalay, kobalt ve oksijen elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

CoO/CdO fotoelektrotunun SEM-EDS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/CdO fotoelektrotunun SEM görüntüsü Şekil 44'de, EDS grafiği ise Şekil 45'te gösterilmiştir.



Şekil 44. CoO/CdO fotoelektrotunun SEM görüntüsü



Şekil 45. CoO/CdO fotoelektrotunun EDS grafiği

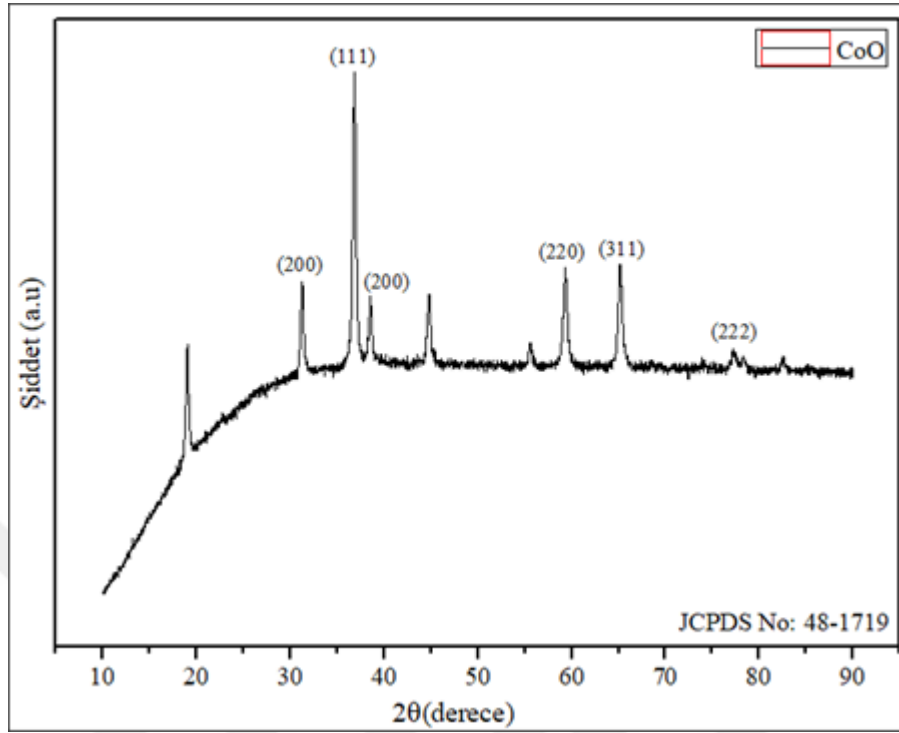
Cd partiküllerinin CoO çiçeği üzerinde düzgün tane boyutu dağılımına sahip olduğu görüntülerden açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar, nanopartiküllerin homojen olarak dağıldığını göstermektedir (Leelavati *et al.* 2022).). Krizantem çiçeksi yapı 100 nm ile 400 nm küresel küresel yapıların bir araya gelmesiyle meydana gelmiştir. CoO/CdO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 8-12 μm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. EDS sonuçları kadminyum, kobalt ve oksijen elementlerinin varlığını doğrulamıştır.

Fotoelektrotların X-ışını kırınımı (XRD) analiz sonuçları

Sentezlenen CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotların kristal yapı özellikleri 10-90° arasında Cu-K α (1,5418 Å) dalga boyu kullanılarak XRD analizi ile incelendi.

CoO fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO'nun XRD grafiği Şekil 46'da verilmiştir.

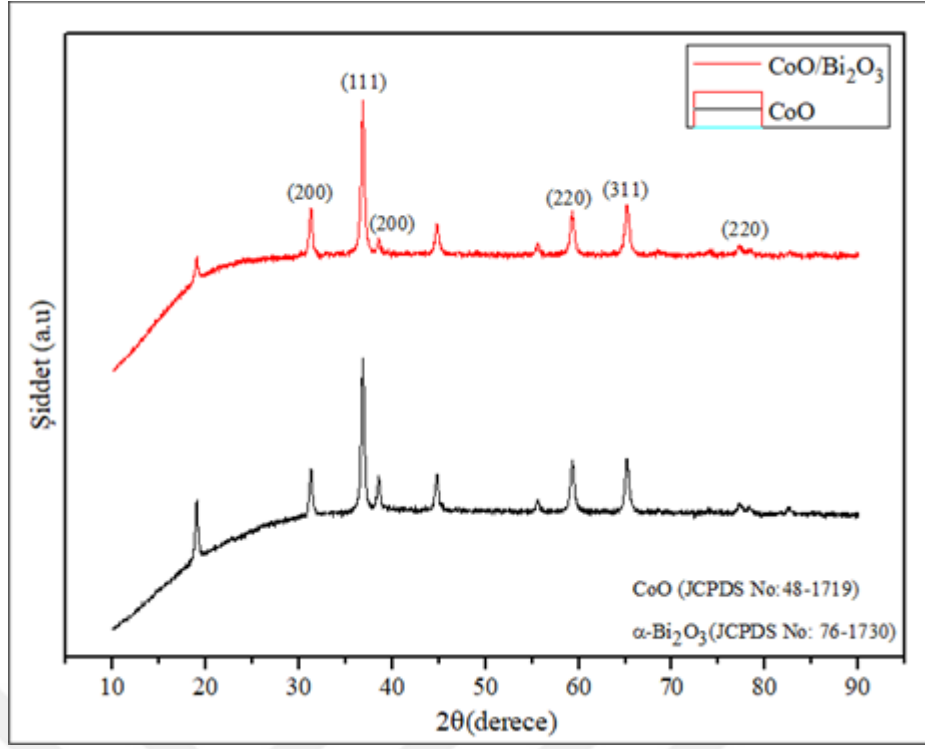


Şekil 46. CoO fotoelektrotunun XRD grafiği

36,4°, 42,3°, 61,4°, 73,6°, 77,5° açılara denk gelen (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerindeki pikler saf CoO'ya denk gelmektedir. Krizantem çiçeği benzeri yapıya sahip CoO nanoparçacıklarının XRD kırınım modelinde, 300°C'de kalsine edilen kübik yapıdaki CoO nanopartiküllerine ait kristal yapılarının oluştuğu ve (JCPDS No:48-1719) kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir.

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/Bi₂O₃'nun XRD grafiği Şekil 47'de verilmiştir.

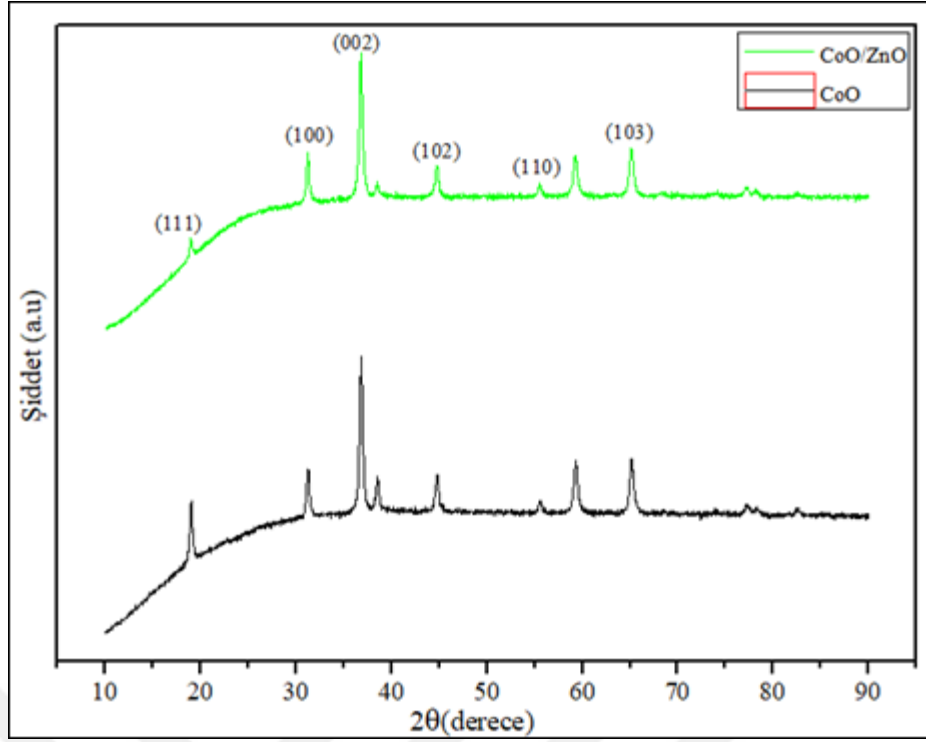


Şekil 47. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun XRD grafiği

Saf halde ki CoO'nun kırınım pikleri kübik CoO ile birebir eşleşirken, Bi₂O₃'e ait tepeler noktaları α-Bi₂O₃ fazı ile birebir eşlenmekte ve (JCPDS No: 76-1730) ile uyumlu olduğu görülmektedir. 30°, 35°, 36°, 58°, 65° ve 77° sırasıyla (200), (111), (200), (220), (311) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen kırınım noktaları kübik faz yapısına sahip CoO fotoelektrotuna ait olmaktadır. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun XRD pikleri saf CoO ile karşılaştırıldığında, CoO'nun kırınım piki vermediği yerlerde yalnızca Bi₂O₃'e ait karakteristik piklerin olduğu görülmektedir (Liu *et al.* 2021).

CoO/ZnO fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/ZnO'nun XRD grafiği Şekil 48'de verilmiştir.

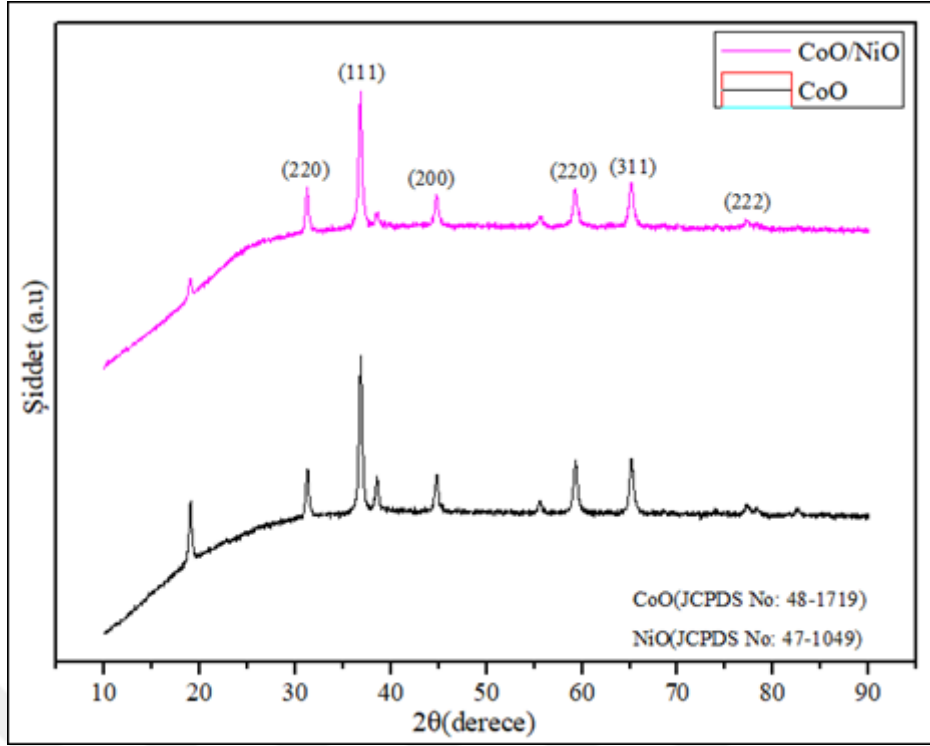


Şekil 48. CoO/ZnO fotoelektrotunun XRD grafiği

CoO/ZnO ait XRD diyagramında görülen (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen pikler kübik CoO fazına (JCPDS No:48-1719) karşılık gelmektedir. Bu pikler dışındaki tepe noktaları (111), (100), (002), (102), (110), (103) ve (222) düzlemleri ise altıgen ZnO fazına (JCPDS kart no:36-1451) karşılık gelmektedir. CoO/ZnO fazına ait piklerin CoO'ya ait piklerden daha yoğun olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise, CoO yüzeyinin kısmen ZnO ile kaplanmış olmasıdır (Bai *et al.* 2015).

CoO/NiO fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/NiO'nun XRD grafiği Şekil 49'da verilmiştir.

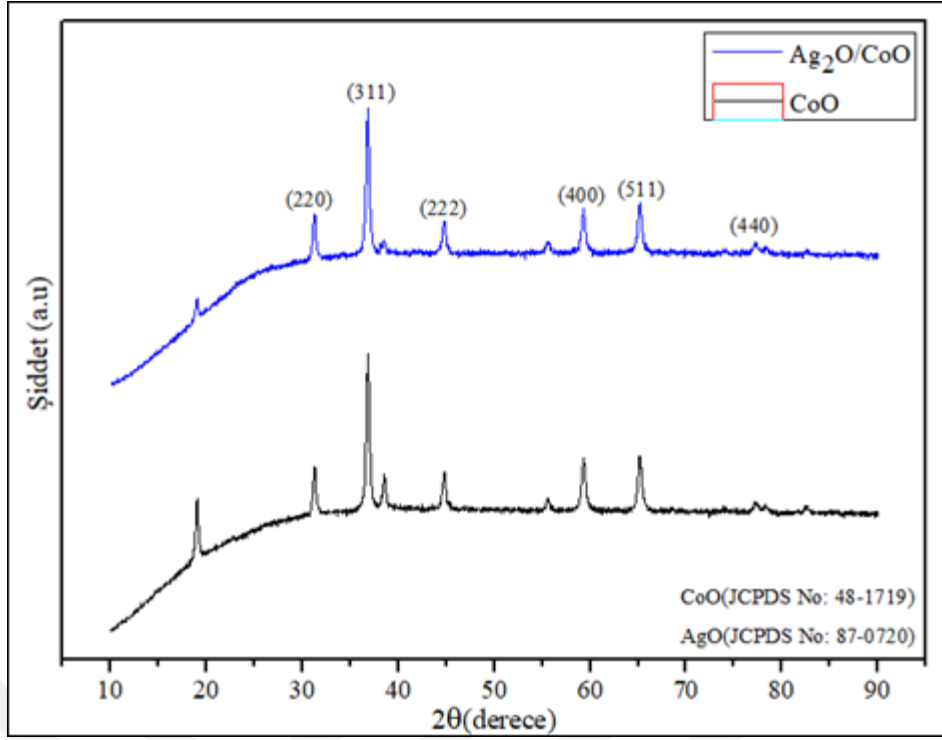


Şekil 49. CoO/NiO fotoelektrotunun XRD grafiği

CoO/NiO'ya ait XRD diyagramında iki kristal yapıya ait pikler bulunmaktadır. 43-44°'de (200) düzlemine karşı gelen pikler NiO (JCPDS No.47–1049), CoO (JCPDS No:48-1719) ve 63°'de ki (220) düzlemine karşılık gelen kırınım piki CoO kristallerine ait olmaktadır ve tüm piklerin JCPDS kartları ile uyumlu olduğu görülmektedir (Shen *et al.* 2022).

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/Ag₂O'nun XRD grafiği Şekil 50'de verilmiştir.

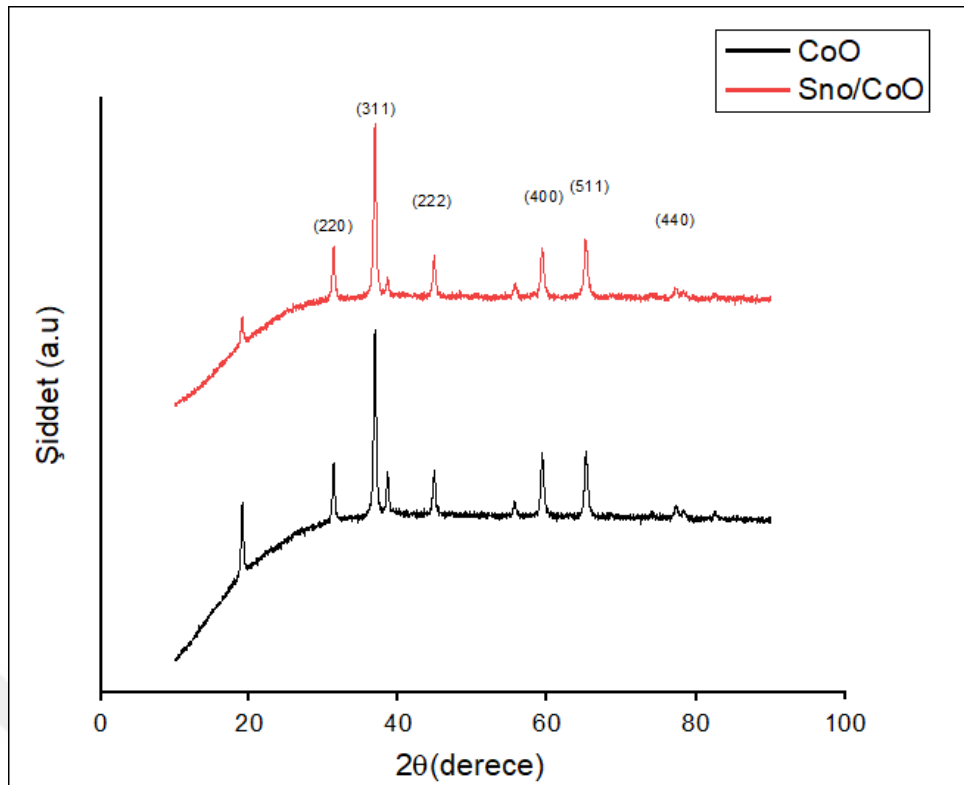


Şekil 50. CoO/Ag₂O fotoelektrotunun XRD grafiği

CoO/Ag₂O yapısının XRD diyagramında, 36°, 44°, 59°, 65° ve 77° (311), (222), (400), (511), (440) ve (533) düzlemlerine karşılık gelen kırınım noktaları kübik faz yapısına sahip CoO fotoelektrotuna ait olmaktadır. 38°, 44°, 64° ve 77° açılara karşılık gelen tepe noktaları gümüş partiküllerine ait olup JCPDS No: 87-0720 kart numarası ile uyumlu olduğu görülmektedir (Gopinath *et al.* 2022).

CoO/SnO fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/SnO'nun XRD grafiği Şekil 51'de verilmiştir.

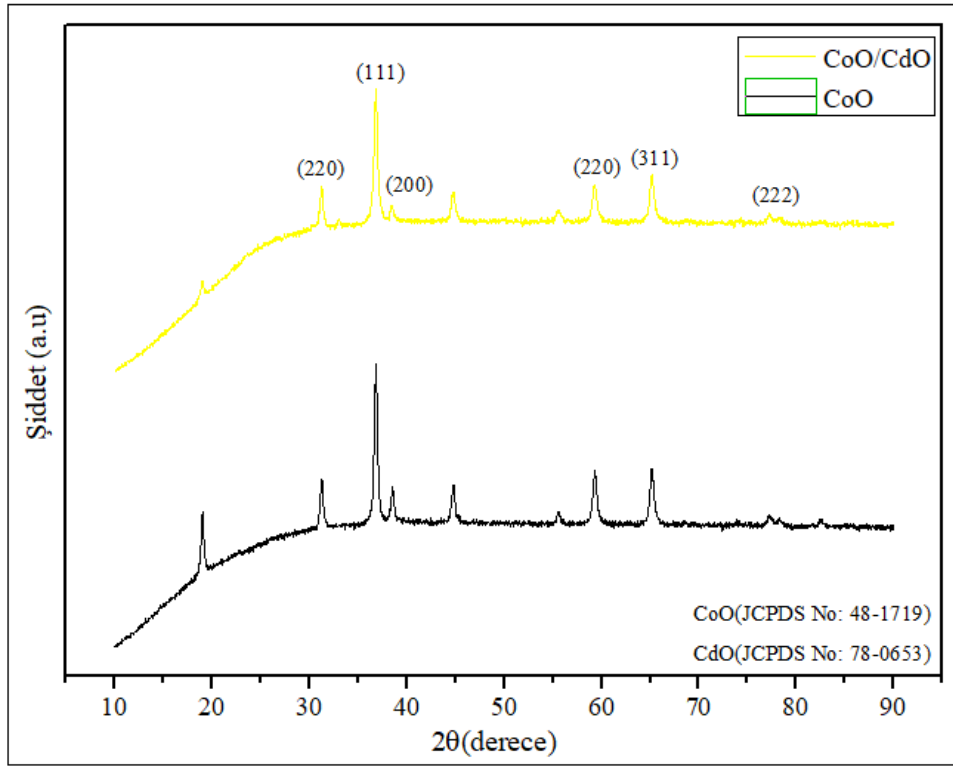


Şekil 51. CoO/SnO fotoelektrotunun XRD grafiği

CoO/SnO yapısının XRD pikleri kübik CoO yapısıyla birebir eşleşti ve (JCPDS No: 48-1719) kartları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kobalt oksit içerisine ilave edilen Sn iyonları nanoparçacıkların boyutlarının küçülmesine neden olmuştur. Kobalt oksit nanoparçacıklarına Sn iyonlarının eklenmesiyle nanoparçacıkların boyutları küçülmüştür. Karşılık gelen (220), (311), (400), (511) ve (440) ile 31,2, 36,8, 44,7, 59,2, 65,2'deki zirveler JCPDS kart değerleri ile ilişkilendirilmiştir.

CoO/CdO fotoelektrotunun XRD analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/CdO'nun XRD grafiği Şekil 52'de verilmiştir.



Şekil 52. CoO/CdO fotoelektrotunun XRD grafiği

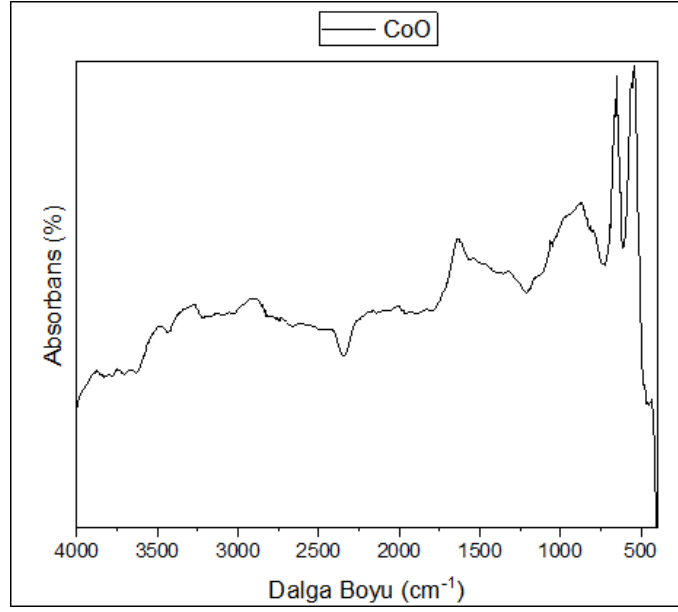
CoO/CdO'nun XRD pikleri $2\theta=32,9^\circ$, $38,2^\circ$, $55,2^\circ$, $65,8^\circ$, $69,2^\circ$ ve 82° açılara ve (111), (200), (220), (311), (222) ve (400) düzlemlerine karşılık gelen pikler CdO kristal yapısının oluştuğunu göstermektedir. Bu piklerin JCPDS No:78-0653 kart numarası ile uyumlu olduğu görülmektedir. Krizantem çiçek benzeri CoO üzerine katkılanan CdO nanopartiküllerinin kristal yapı üzerinde hiçbir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir (Leelavati *et al.* 2022).

Fotoelektrotların fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analiz sonuçları

Sentezlenen CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotlarının bağ yapısını incelemek için 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu arasında FTIR analizi yapılmıştır.

CoO fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO'nun 4000-400 cm⁻¹ dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 53'te verilmiştir.

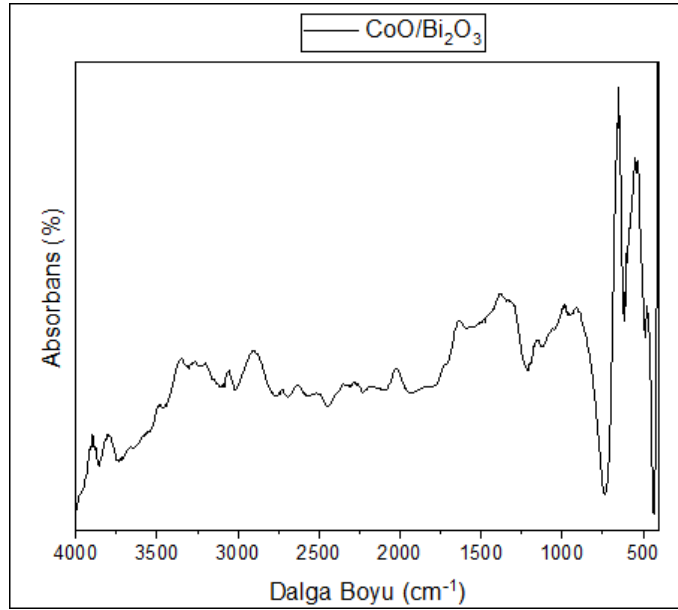


Şekil 53. CoO fotoelektrotunun FTIR grafiği

CoO fotoelektrotunun bağ yapısını incelemek için yapılan FTIR analizinde, 3442 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} 'de görülen pikler yüzeyde adsorbe edilen suyu ve hidroksil gruplarının O-H gerilmesi ve bükülmesine karşılık gelmektedir. 1050 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları CoO'nun germe bandına karşılık gelmektedir (Bhattacharya *et al.* 2018).

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/Bi₂O₃'nun $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 54'te verilmiştir.



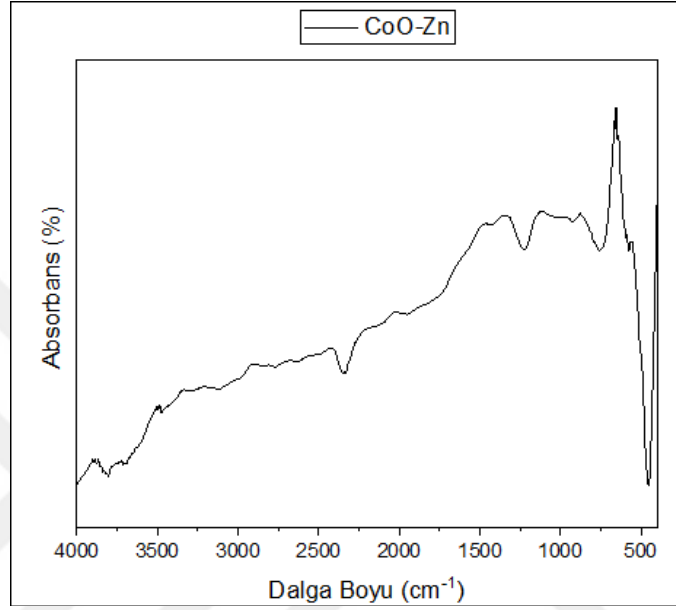
Şekil 54. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun FTIR grafiği

Sentezlenen kübik yapılu krizantem çiçek benzeri CoO fotoelektrotunun varlığını doğruladı. 573 ve 665 cm^{-1} 'de görülen iki farklı pikin Co-O bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. 847 cm^{-1} 'deki Bi-O bağlarının titreşimi Bi₂O₃'ün varlığını

doğruladı. 2990 ve 1330 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon pikleri, hidroksil grupları ve yapıya adsorbe edilen su moleküllerinin gerilme ve bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Ivanova-Kolcheva *et al.* 2020).

CoO/ZnO fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/ZnO'nun 4000-400 cm^{-1} dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 55'te verilmiştir.

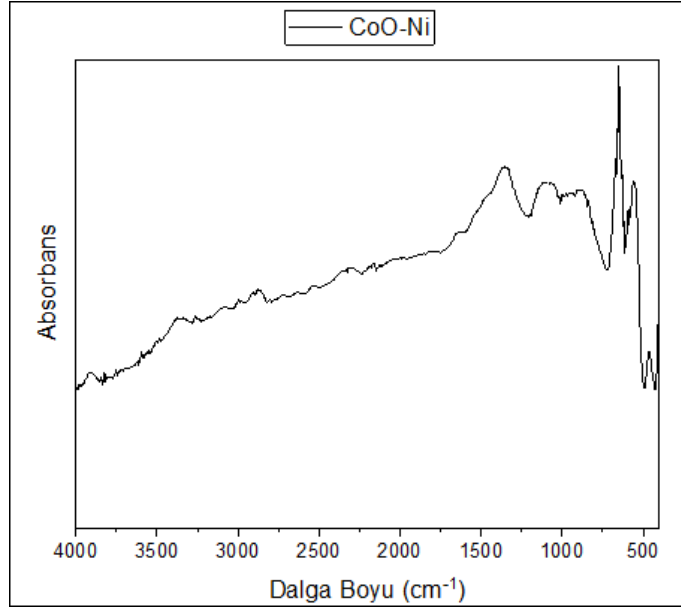


Şekil 55. CoO/ZnO fotoelektrotunun FTIR grafiği

1350 cm^{-1} 'deki pikler C-O emilimine karşılık gelir. 2367 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bandı, muhtemelen sentez sırasında atmosferdeki karbondioksitten gelen karbonatı temsil etmektedir. 3429 cm^{-1} civarındaki geniş tepeler, hidroksil grubunun O-H gerilme moduna atanmıştır ve 1634 cm^{-1} (bükülme) çinko karboksilatın asimetric gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Kobalt katkılı ZnO'da, tüm tepe geçirgenlik yüzdesi söndürüldü. Spektrumlarda başka bir pik gözlemlenmemesi nihai ürünün CoO/ZnO nanoparçacıkları olduğunu doğrulamaktadır (Thangeeswari *et al.* 2016).

CoO/NiO fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/NiO'nun 4000-400 cm^{-1} dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 56'da verilmiştir.

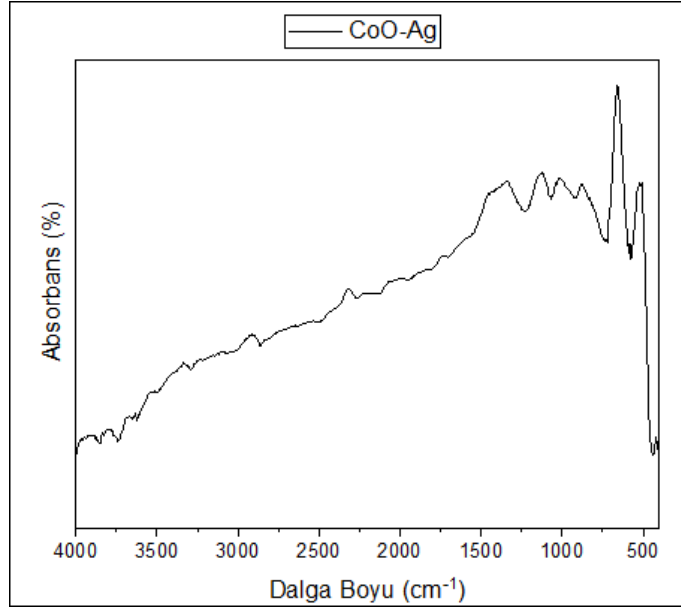


Şekil 56. CoO/NiO fotoelektrotunun FTIR grafiği

3352 cm^{-1} 'de görülen geniş pik yapı içerisindeki su moleküllerinin simetrik ve asimetric titreşimine karşılık gelmektedir (Singh *et al.* 2020). FTIR spektrumunun 443ve 663 cm^{-1} civarındaki zirvesi, nikel oksijen bağının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Pik genişliği, NiO katalizörünün doğasının kristal olduğunu gösterir. 2343 cm^{-1} 'deki soğurma bandı, havadan emilen CO_2 molekülünün simetrik ve asimetric esneme titreşim modundan kaynaklanmaktadır. 550 ve 580 cm^{-1} ve 610-660 cm^{-1} aralığında gözlenen absorpsiyon bantları, Ni-O ve Co-O metal-oksiyen bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir ve CoO/NiO yapısının sentezini doğrulamaktadır (Khairnar and Shrivastava 2019).

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/Ag₂O'nun 4000-400 cm^{-1} dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 57'de verilmiştir.

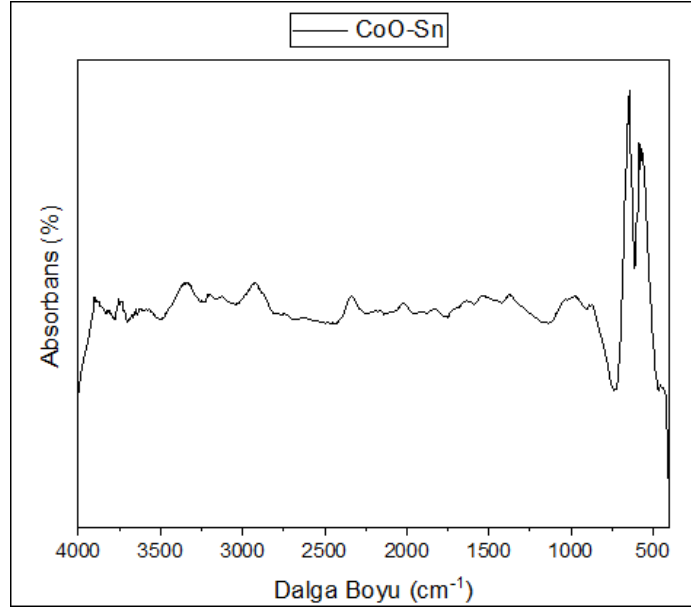


Şekil 57. CoO/ Ag₂O fotoelektrotunun FTIR grafiği

Ag₂O katkılı CoO yapısında 3443 ve 1626 cm⁻¹'de görülen pikler yapı içindeki adsorbe edilmiş su moleküllerinin içerisindeki O-H gerilmelerine ve titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bunun yanı sıra 1117 cm⁻¹'de görülen bant Co-OH'a karşılık gelmektedir. 620 cm⁻¹'de ki zirve, CoO'nun spinel yapısını doğrulayan Ag-O titreşim bandına atfedilmektedir. Tetrahedral bölgede Co⁺² titreşimlerine atanan bir bandın varlığını doğrulandı (Alem *et al.* 2023). Numunenin 776 cm⁻¹'de görülen geniş bandı Co-O ve Ag-O bağlarının gerilme titreşim modlarına karşılık gelmektedir ve CoO/Ag₂O'nun oluşumunu doğrulamaktadır (Mohamed *et al.* 2022).

CoO/SnO fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/SnO'nun 4000-400 cm⁻¹ dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 58'de verilmiştir.

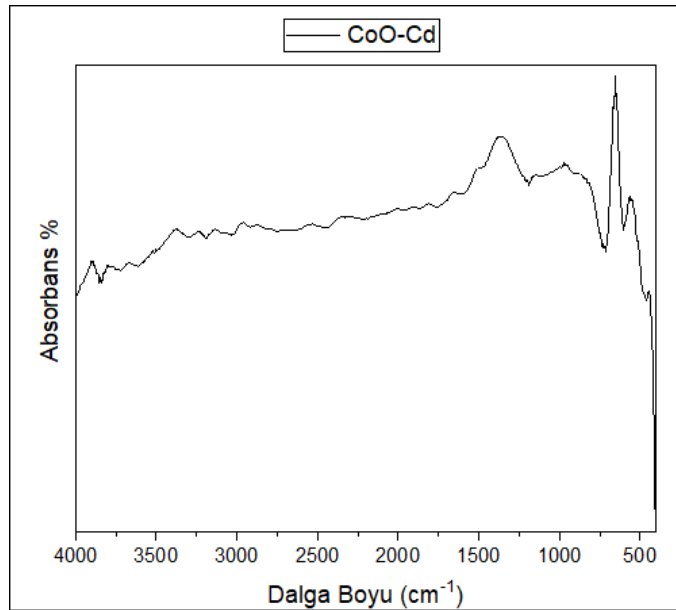


Şekil 58. CoO/SnO fotoelektrotunun FTIR grafiği

3380 ve 1600 cm^{-1} 'de görülen bantlar, geniş yüzey alanı nedeniyle nano yapı malzemelerde O-H bandına karşılık gelmektedir. 561 ve 660 cm^{-1} 'de görülen pikler ise Co-O titreşimine karşılık gelmektedir. CoO/SnO yapısının FTIR spektrumunda, Sn-O ve Co-O bağlarının bükülme ve gerilme modları 561 ve 660 cm^{-1} 'de meydana gelmektedir (Kazazi *et al.* 2021). Sn-O ve Co-O bağlarının bükülme ve gerilme bağları CoO'ya ait karakteristik pikler ile aynı bölgelerde ortaya çıkmaktadır (Dubey *et al.* 2018).

CoO/CdO fotoelektrotunun FTIR analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/CdO'nun 4000-400 cm^{-1} dalga boyundaki FTIR spektrumu Şekil 59'da verilmiştir.



Şekil 59. CoO/CdO fotoelektrotunun FTIR grafiği

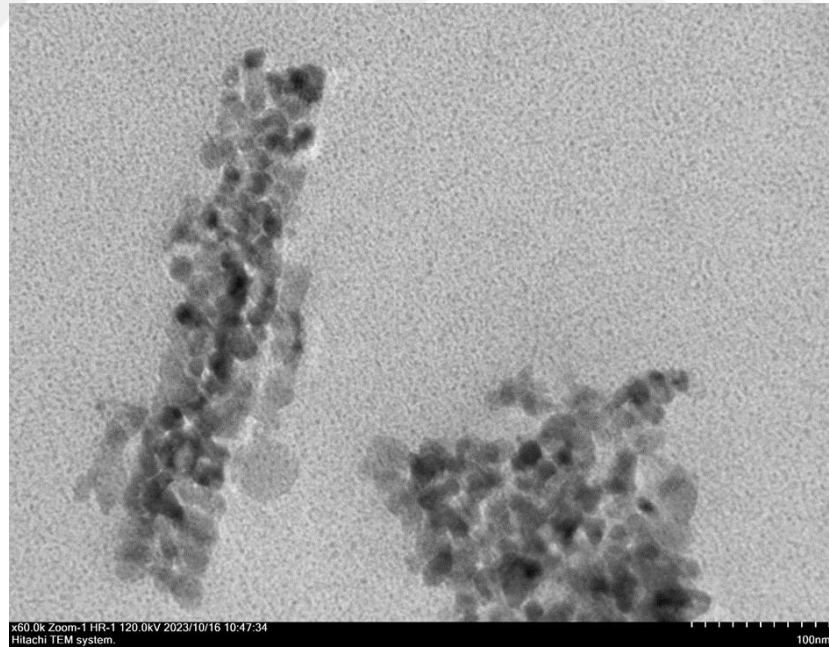
3505 cm^{-1} 'de ki bant soğurma bandı olup yapıdaki O-H gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3009 cm^{-1} 'deki tepe noktası C-H simetrik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1587 cm^{-1} 'deki zirve C-O'nun simetrik gerilmesi ile ilişkilidir. Saf CdO'nun sallanma titreşimine karşılık gelen tepe noktası 1345 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1021 cm^{-1} 'deki zirve, adsorbe edilmiş CO_2 'nin C-O gerilme titreşimlerine atanır. 400-700 cm^{-1} aralığındaki karakteristik bantlar Cd-O bağlarının gerilmesine karşılık gelmektedir (El Agammy *et al.* 2023). FT-IR spektrumunda görülen bantlar kadminyum oksit ve kobalt oksit bağlarının varlığına işaret etmektedir. C=C titreşim bandı 1622 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşimi 1042 cm^{-1} 'de ve O-H bükülme titreşimi ise 1339 cm^{-1} 'de pik vermektedir (Chen *et al.* 2020).

Fotoelektrotların geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonuçları

Sentezlenen CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotların morfolojik özellikleri ve çap dağılım analizleri TEM kullanılarak incelenmiştir.

CoO fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO'nun TEM görüntüsü Şekil 60'da verilmiştir.



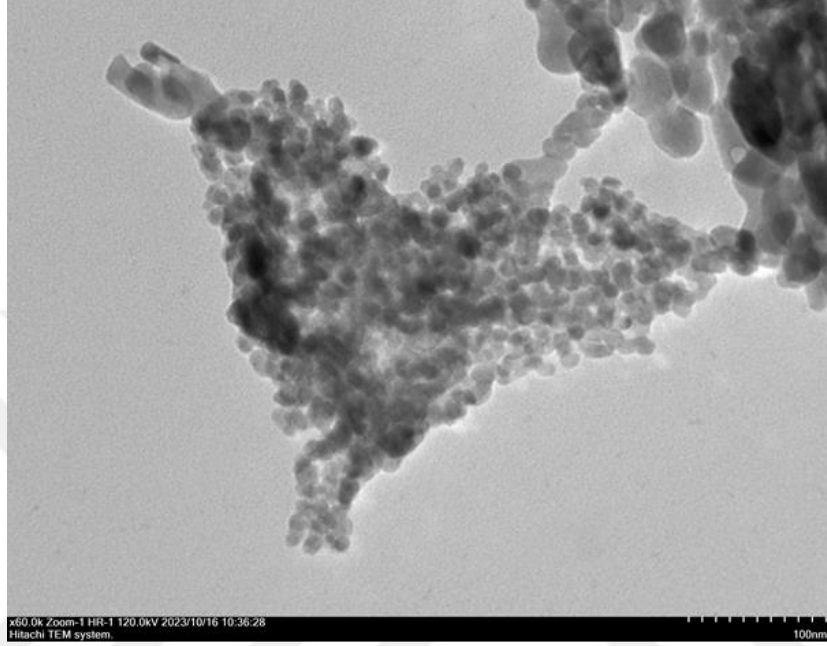
Şekil 60. CoO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

Ortalama çapının 2-6 nm olduğu olduğu tahmin edilen CoO yapısı oldukça düzgün bir dağılıma sahip olup krizantem çiçek benzeri yapıda olduğu TEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Şekil 60'da görülen CoO nanopartiküllerinin TEM görüntüsünde, sentezlenen numunenin tek bir morfolojiye ve nanopartiküllerin gruplar halinde bir araya toplandığı

görülmektedir. Sentez sırasında çözeltinin homojen olarak dağıldığı ve hazırlama sırasında nanopartiküllerin toplandığı düşünülmektedir.

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/Bi₂O₃'ün TEM görüntüsü Şekil 61'de verilmiştir.

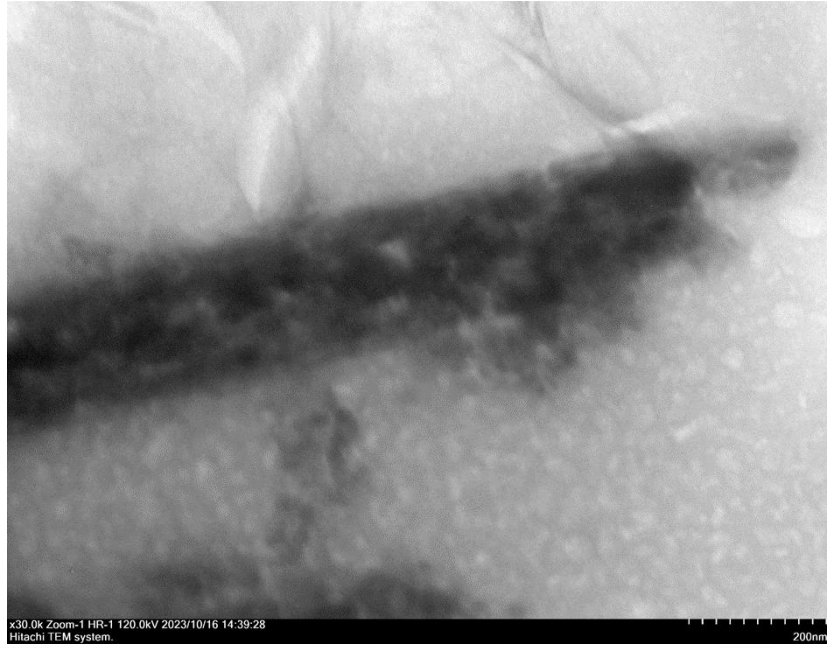


Şekil 61. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

Krizantem çiçek benzeri CoO/Bi₂O₃'ün şeklinin ve boyutunun homojen dağılıma yakın olduğu ve düz parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. TEM görüntülerinden yüksek oranda kristalleşmenin olduğu görülmektedir. Parçacık boyutu ortalama 8-10 nm civarında olduğu belirlenmiştir. CoO/Bi₂O₃ yapısının TEM görüntüsü ve kırınım pikleri hem CoO hem de Bi₂O₃ oksit fazlarının varlığını doğrulamıştır (Ivanova-Kolcheva *et al.* 2020).

CoO/ZnO fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/ZnO'nun TEM görüntüsü Şekil 62'de verilmiştir.

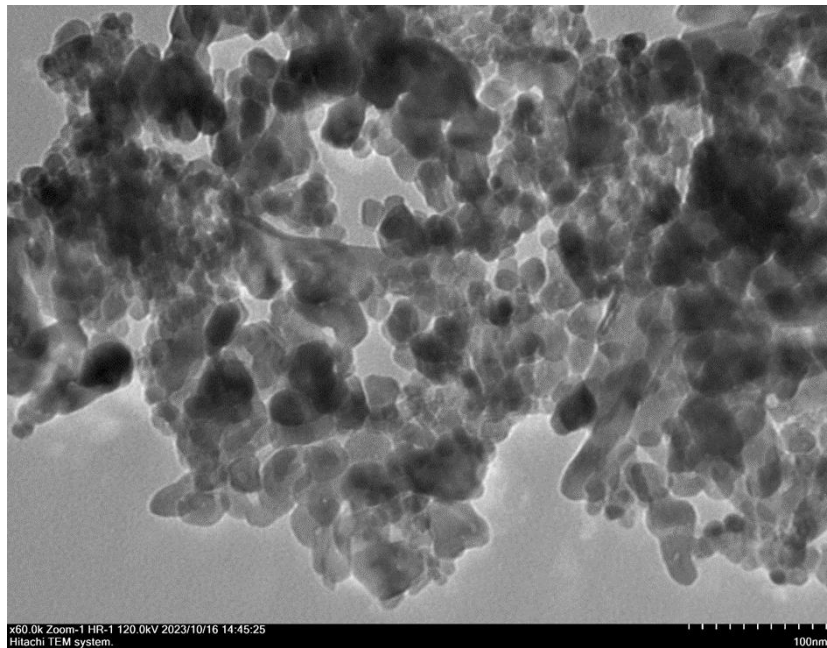


Şekil 62. CoO/ZnO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

CoO/ZnO yapısının düzensiz ve küresel yapıda olduğu görülmektedir. Bunun yanısıra gri renkli olan kenarlarda bir miktar karanlığın görülmesi bazı kürelerin topaklandığına işaret etmektedir. Geniş spesifik yüzey alanına sahip ZnO'nun CoO üzerine katkılanması topaklanmayı ciddi bir şekilde engelledi. Küçük parçacık boyutu fotokatalitik aktivite için avantajlı olup geniş bir yüzey alanı oluşturmaktadır (Kadi *et al.* 2022).

CoO/NiO fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/NiO'nun TEM görüntüsü Şekil 63'te verilmiştir.

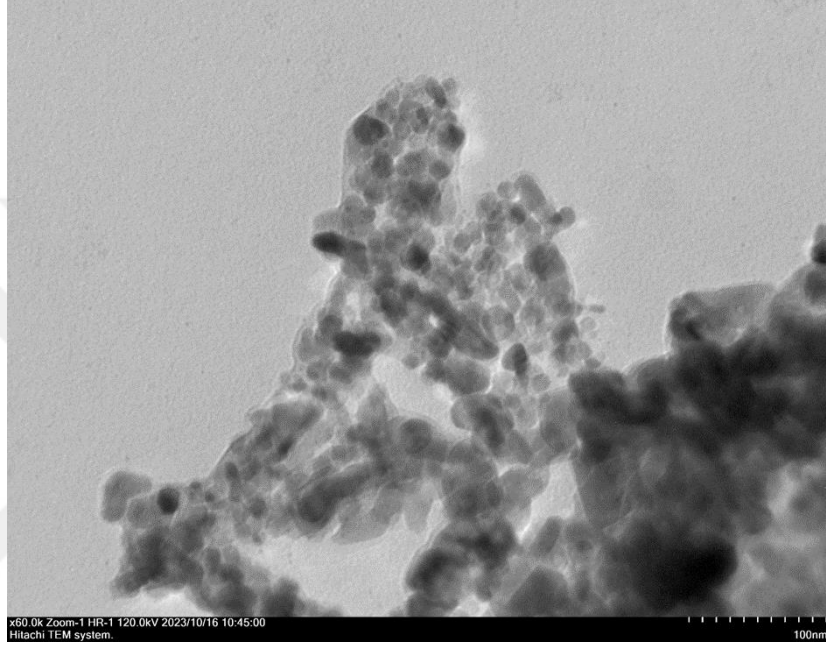


Şekil 63. CoO/NiO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

CoO/NiO'nun TEM görüntüsünde, yapıların mükemmel yapı sergilemediği görülmektedir. Bundan dolayı metal katkılama işleminde gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Parçaçık boyutu ortalama 7-9 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Bu gözenekler spesifik yüzey alanı oluştururken katalitik aktivitenin de artmasına neden olmaktadır (Pan *et al.* 2021).

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/Ag₂O'nun TEM görüntüsü Şekil 64'te verilmiştir.

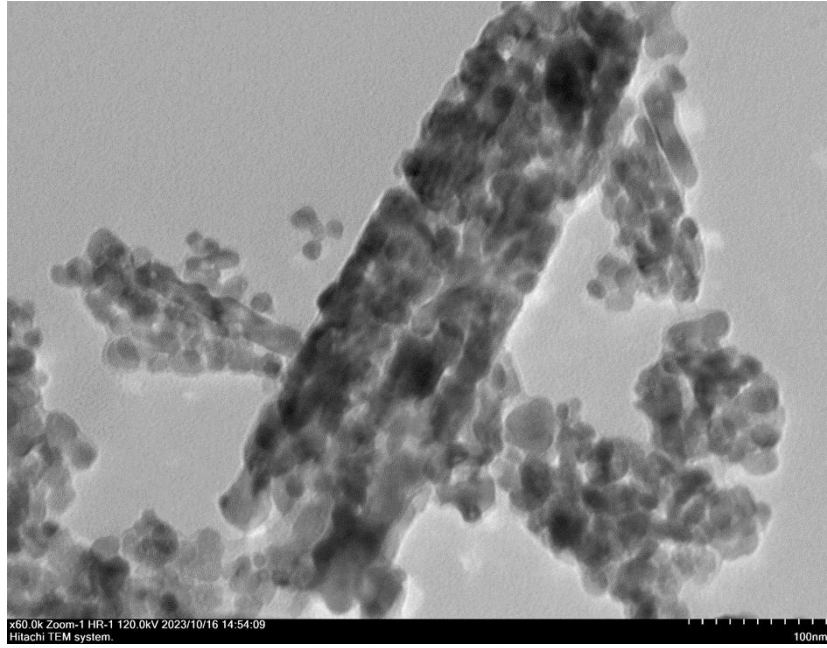


Şekil 64. CoO/Ag₂O fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

CoO/Ag₂O'nun TEM görüntüsünde, krizantem çiçek benzeri CoO yapısına katkılanan Ag₂O nanopartiküllerinin 10-12 nm çaplarına sahip olduğu ve TEM görüntüsünde bu nanopartiküllerin CoO krizantem çiçeğinin yapraklarına sıkı bir şekilde tutunduğu görülmektedir. Görüntüler CoO/Ag₂O yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır (Yang *et al.* 2020).

CoO/SnO fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/SnO'nun TEM görüntüsü Şekil 65'te verilmiştir.

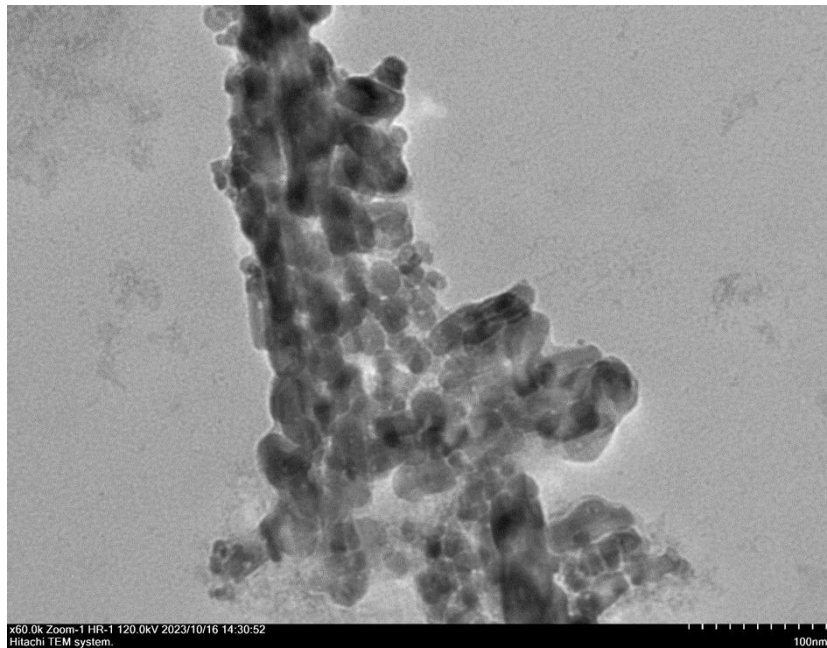


Şekil 65. CoO/SnO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

CoO/SnO yapısının TEM görüntüsünde, %5 katkı SnO nanopartiküllerinin iyi kristalleşme gösterdiği ve CoO'nun yapraklarında küresel formda tutunduğu görülmektedir. CoO/SnO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 10-12 μm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Saf CoO ile karşılaştırıldığında CoO/SnO'nun yapraklarının daha kalın olduğu ve yapının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır.

CoO/CdO fotoelektrotunun TEM analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/CdO'nun TEM görüntüsü Şekil 66'da verilmiştir.



Şekil 66. CoO/CdO fotoelektrotuna ait TEM görüntüsü

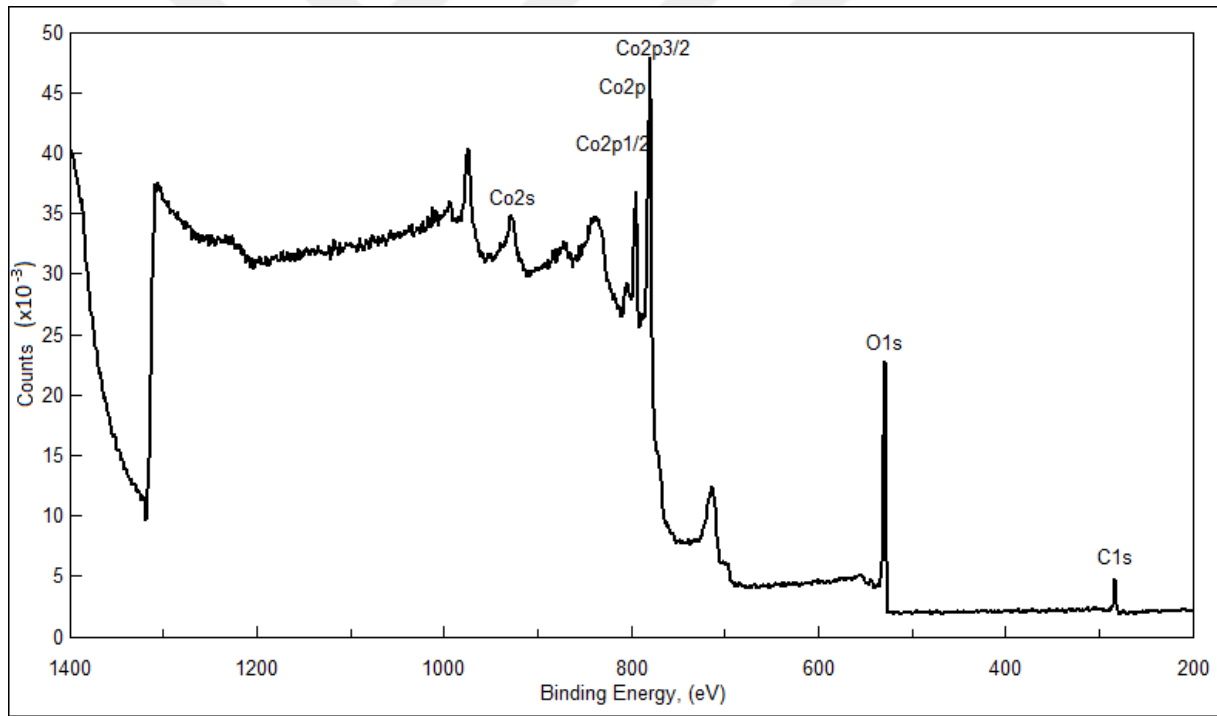
CoO/CdO yapısının TEM görüntüsünde, krizantem çiçek benzeri CoO'nun yapraklarına tutunan küresel şekilli CdO nanoparçacıklarının morfolojisi görülmektedir. Bunların yanısıra TEM görüntülerinde, krizantem çiçeklerin pürüzlü yaprakları CdO nanopartiküllerini yüzeyinde tutundurmak için oldukça iyi olduğu anlaşılmaktadır. Parçacık boyutu ortalama 8-12 nm civarında olduğu belirlenmiştir. CdO ile kaplı CoO yaprakları krizantem katmanlar bakımından zengin ve yoğun olmaktadır (Rahman *et al.* 2021).

Fotoelektrotların X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi sonuçları

Sentezlenen CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotların bağ yapıları XPS kullanılarak incelenmiştir.

CoO fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO fotoelektrotunun XPS spektrumu Şekil 67'de verilmiştir.

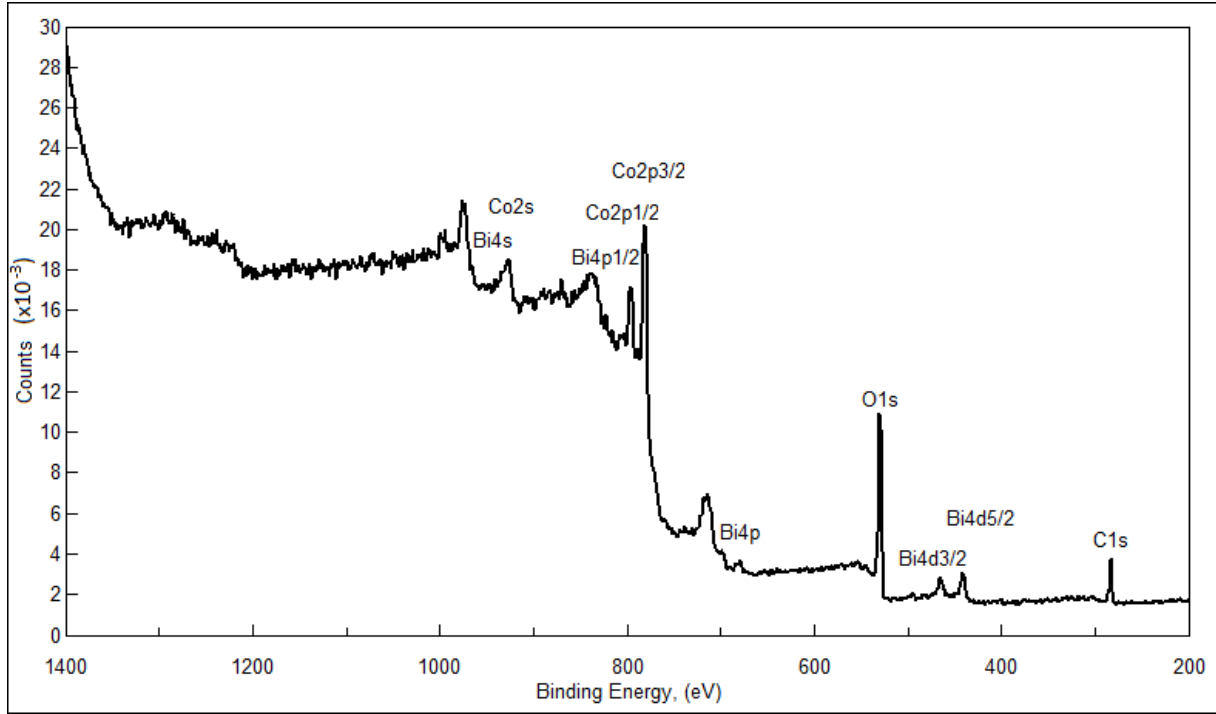


Şekil 67. CoO fotoelektrotuna ait XPS grafiği

Sentezlenmiş numunelerdeki bileşenleri ve elementlerin değerlik durumlarını incelemek için XPS gerçekleştirildi. Krizantem çiçek benzeri kübik yapılu CoO'nun XPS spektrumunda gösterildiği gibi, Co⁺² iyonlarını temsil eden 779,2965 eV'da Co2p Co2p_{3/2} ve 793,6026 Co2p_{1/2} orbitallerine denk gelen bir ana tepe noktası meydana geldi. Ayrıca 925,8935 eV'da Co2s ve 716,1084 eV'da Co orbitallerine denk gelen bir ana tepe noktası meydana geldi. 983,729 eV'da O ve 532,6122 eV'da O1s orbitallerine denk gelen pikler mevcuttur.

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun XPS spektrumu Şekil 68'de verilmiştir.

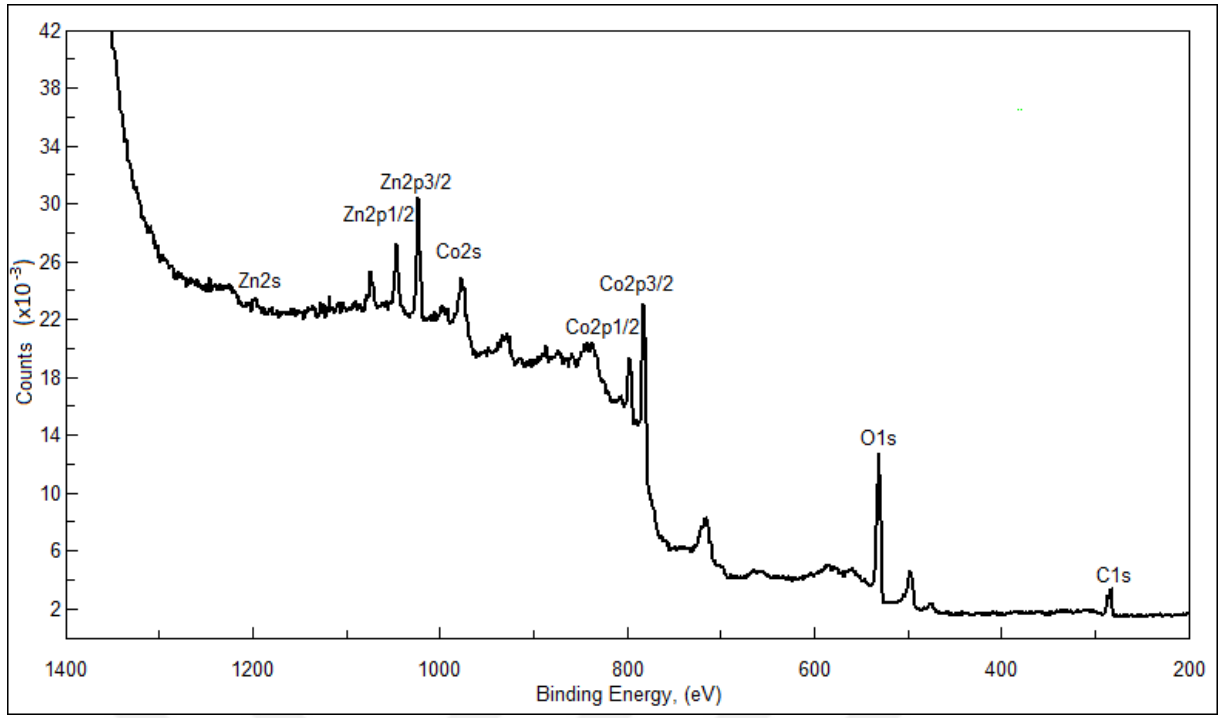


Şekil 68. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotuna ait XPS grafiği

CoO/Bi₂O₃ yapısının XPS spektrumundaki C1s, Co2s ve O1s tepe noktaları 283,5246, 925,8935 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. CoO/Bi₂O₃'ün Co2p_{3/2}'si 778,6759 ve Co2p_{1/2}'si 794,4492 eV'de görülen iki tepe noktasına karşılık gelmektedir. CoO/Bi₂O₃'ün Bi4s, Bi4p, Bi4p_{1/2}, Bi4d_{3/2} ve Bi4d_{5/2} tepe noktaları sırasıyla 939,0379 eV, 679,8298 eV, 806,5421 eV, 464,2612 eV ve 439,5497 eV'a karşılık gelmektedir. CoO/Bi₂O₃'ün Co 2p_{1/2} ve Co 2p_{3/2} tepe noktaları incelendiğinde, saf CoO'nun Co 2p pikine göre daha düşük bağlanma enerjisine kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni ise, CoO yapısındaki Co-O bağının Bi-Co etkileşmesi sonucu zayıflamasındandır (Li et al. 2020).

CoO/ZnO fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/ZnO fotoelektrotunun XPS spektrumu Şekil 69'da verilmiştir.

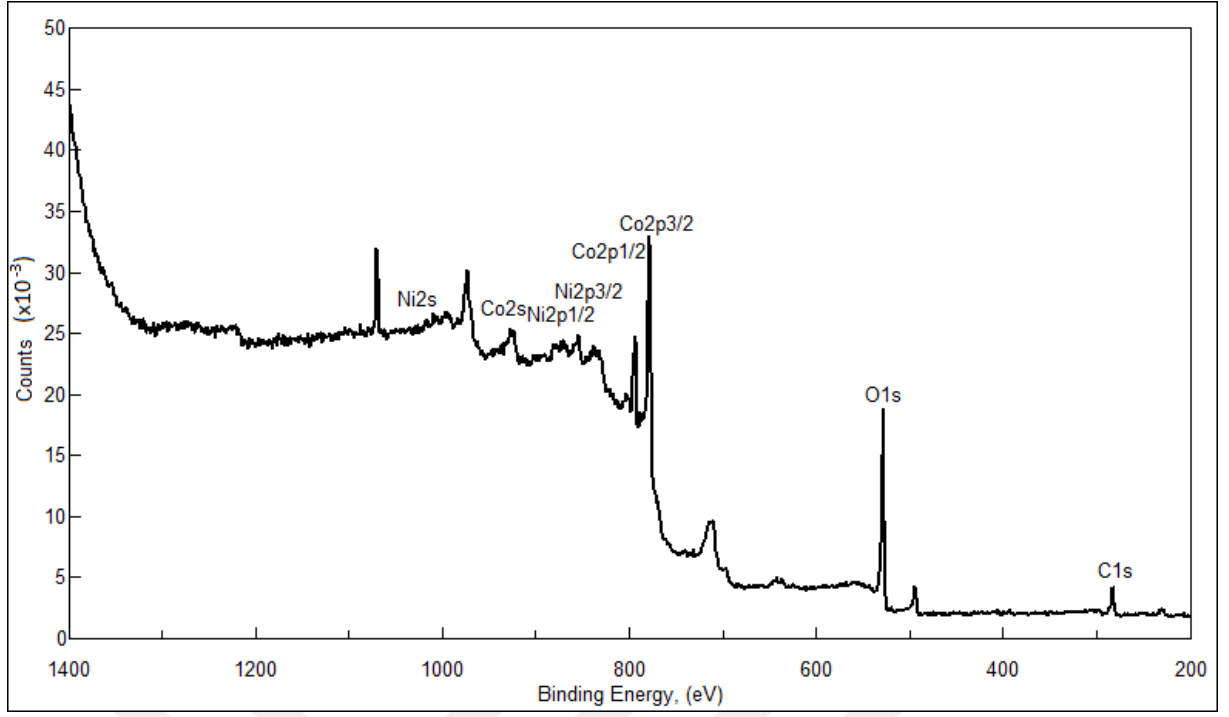


Şekil 69. CoO/ZnO fotoelektrotuna ait XPS grafiği

CoO/ZnO yapısının XPS spektrumunda Co, O, Zn elementlerinin varlığını gösteren spektrumlar görülmektedir. CoO/ ZnO yapısının XPS spektrumundaki C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Co^{+2} iyonlarını temsil eden Co2p, Co2p_{3/2} 779,2965 eV’da ve Co2p_{1/2} 793,6026 eV’da bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Zn2p_{3/2}, Zn2p 1021,6388 eV’da ve Zn 2p_{1/2} eV’da ise 1044,8698 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmekte ve Zn 2p’nin iki temel zirvesini göstermektedir (Yan *et al.* 2020).

CoO/NiO fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/NiO’nun XPS spektrumu Şekil 70’te verilmiştir.

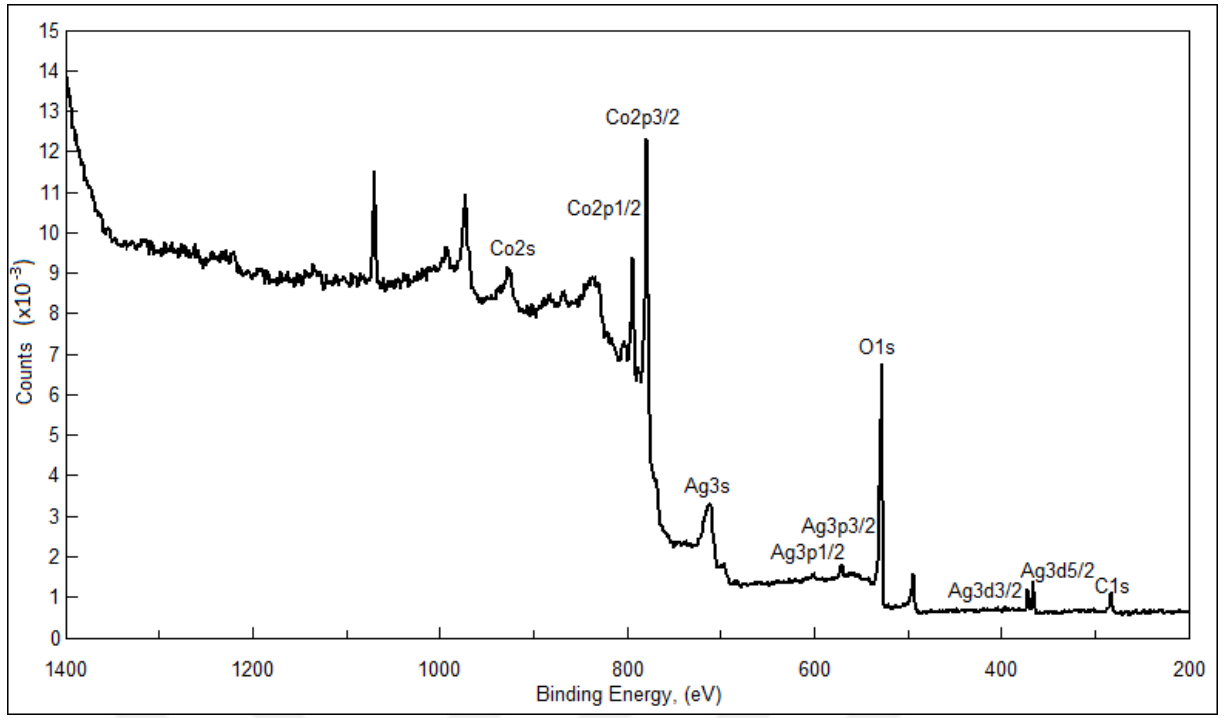


Şekil 70. CoO/NiO fotoelektrotuna ait XPS grafiği

CoO/NiO yapısının XPS spektrumundaki C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. CoO/NiO'nun XPS spektrumunda, 779,2965 ve 793,5520 eV'de görülen iki tepe Co2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye atfedilmektedir. XPS spektrumunda görülen pikler oktahedral bölgede bulunan Co⁺²'ye atfedilmektedir. Ni 2p spektrumuna ait olan Ni 2p_{3/2}, Ni2p 855,9651 eV'da ve Ni 2p_{1/2} pikleri 871,7384 eV şeklinde iki pik olacak şekilde ayrıldı. Ayrıca 1008,4405 eV'da Ni2s atfedilmektedir. Spektrumlardan anlaşılabacağı üzere CoO/NiO yapısı başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Singh *et al.* 2020).

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/Ag₂O'nun XPS spektrumu Şekil 71'de verilmiştir.

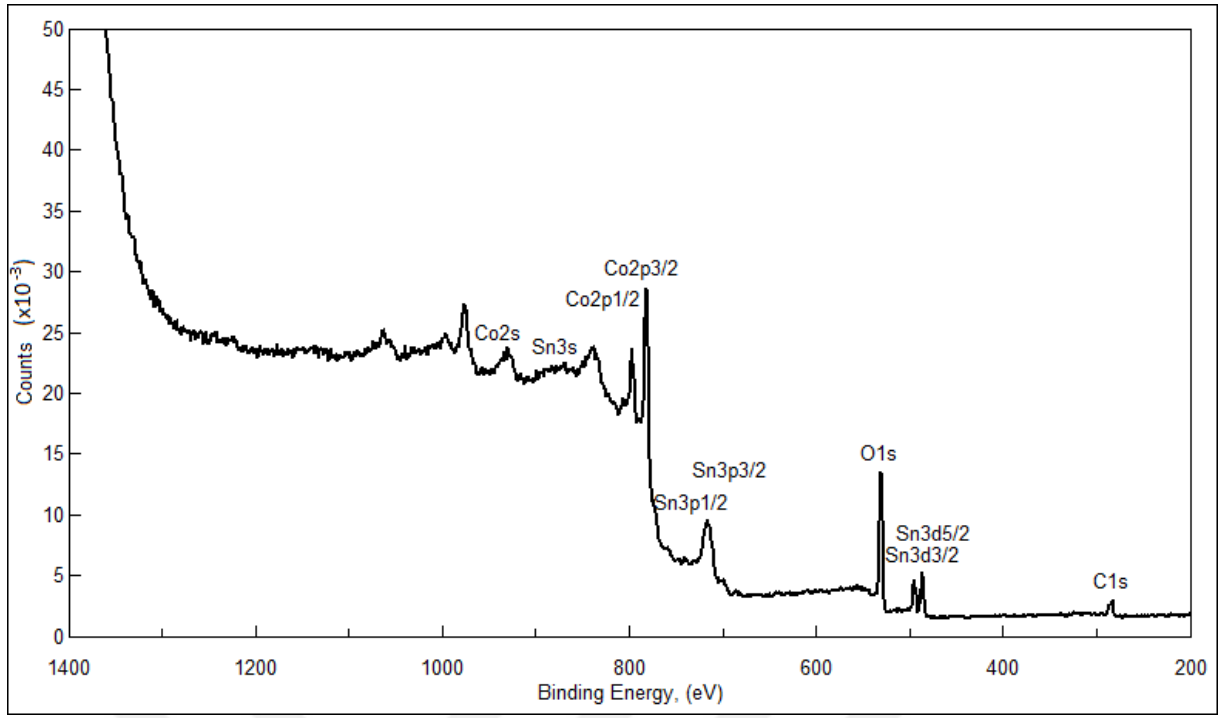


Şekil 71. CoO/Ag₂O fotoelektrotuna ait XPS grafiği

CoO/ Ag₂O yapısının XPS spektrumundaki C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. CoO/Ag₂O'nun XPS spektrumu Co, Ag ve O elementlerinin varlığını doğruladı. Co 2p_{3/2} ve Co2p_{1/2}'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 779,2965 ve 793,6026 eV'dir. Ag⁺'nın elektronik durumuna bakıldığında Ag 3d_{3/2} ve Ag 3d_{5/2}'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri 572,0455 ve 368,0440 eV'dur. Bu bağlanma enerjilerine karşılık gelen pikler sırasıyla Co-O, Ag-O ve yüzeye adsorbe edilen hidroksil ve su moleküllerine atfedilmektedir. XPS sonuçlarına göre, Ag₂O nanoparçacıkları krizantem çiçek benzeri CoO yapısı üzerinde başarılı bir şekilde tutunduğu anlaşılmıştır (Chen *et al.* 2018).

CoO/SnO fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/SnO'nun XPS spektrumu Şekil 72'de verilmiştir.

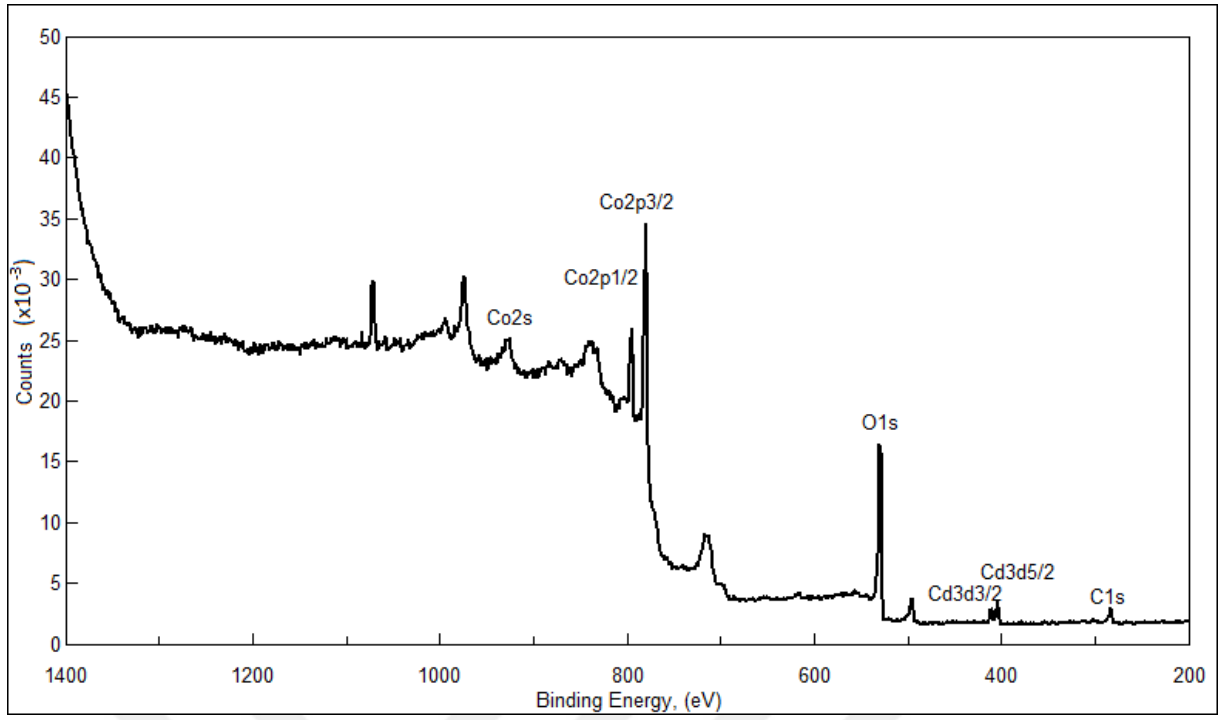


Şekil 72. CoO/SnO fotoelektrotuna ait XPS grafiği

CoO/SnO'nun XPS spektrumu Co, O ve Sn elementlerinin varlığını doğruladı. CoO/SnO yapısının XPS spektrumundaki C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Co 2p spektrumunda bulunan Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 779,2965 ve 793,6026 eV olup Co⁺²'nin varlığını doğrulamaktadır. Sn 3d spektrumuna göre, Sn3d_{3/2} ve Sn3d_{5/2} piklerine karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 484,7665 ve 494,7563 eV'dir. XPS sonuçlarına göre, SnO nanoparçacıklarının CoO çiçeğinin yapraklarına tutunduğu anlaşılmıştır (Zuo *et al.* 2022).

CoO/CdO fotoelektrotunun XPS analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/CdO'nun XPS spektrumu Şekil 73'te verilmiştir.



Şekil 73. CoO/CdO fotoelektrotuna ait XPS grafiği

CoO/CdO yapısının XPS spektrumundaki C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. CoO/CdO'nun XPS spektrumunda Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri 779,2965 ve 793,6026 eV 'dur. Cd 3d spektrumuna göre, Cd 3d_{3/2} ve Cd 3d_{5/2} piklerine karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 411,6835 ve 404,3226 eV'dir. Cd 3d_{5/2} piki ise sırasıyla 406,02 ve 405,47 eV'lik bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir (Henríquez *et al.* 2023). XPS sonuçlarına göre, CdO nanoparçacıklarının CoO çiçeğinin yapraklarına tutunduğu anlaşılmıştır.

Fotoelektrotların UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi sonuçları

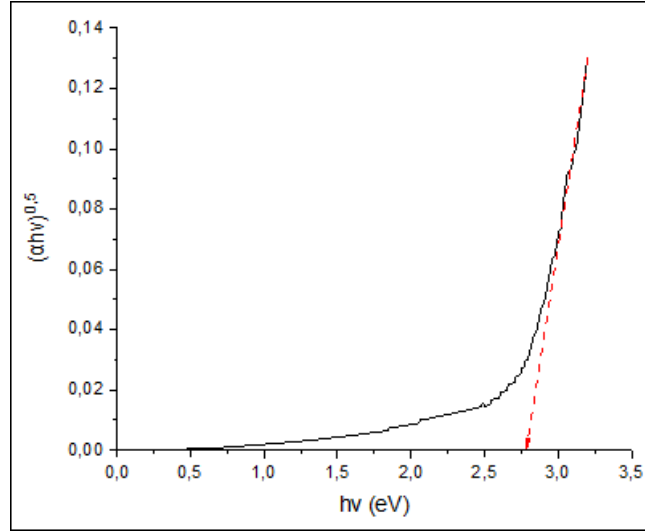
Sentezlenen CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotlarının optik özellikleri ve bant aralığı enerjisi UV-Vis absorpsiyon spektrometresi ile incelendi. Tauc denklemi kullanılarak fotoelektrotların foton absorpsiyonu belirlendi.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (26)$$

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.

CoO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO'nun Tauc grafiği Şekil 74'te verilmiştir.

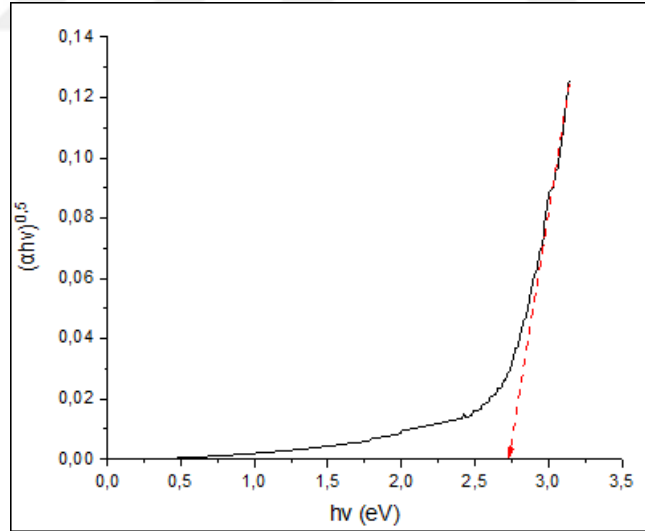


Şekil 74. CoO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

Krizantem çiçek benzeri CoO'nun optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. Tauc denklemi kullanılarak krizantem çiçek benzeri CoO'ya ait bant boşluğu 2,78 eV olarak bulunmuştur (Wang *et al.* 2021).

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/Bi₂O₃'ün Tauc grafiği Şekil 75'te verilmiştir.

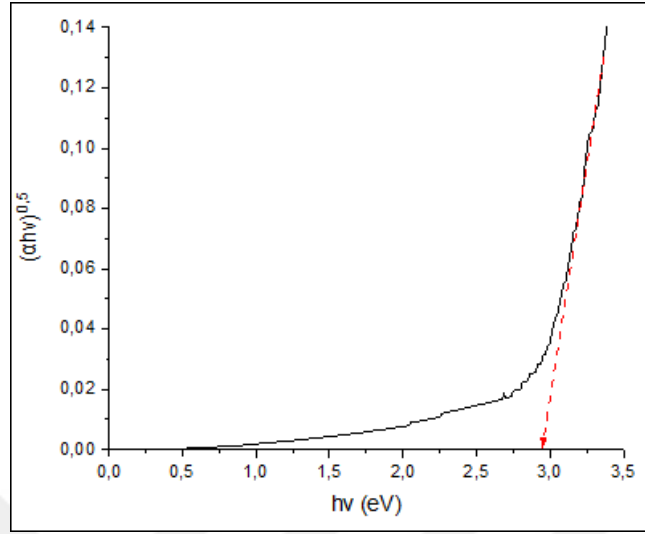


Şekil 75. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

CoO/Bi₂O₃'ün optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. CoO/Bi₂O₃'ün UV-Vis spektrumunda krizantem çiçek benzeri CoO'nun yapraklarına tutturulan Bi₂O₃ nanoparçacıkları ile birlikte bu yapının yoğun görünür ışık toplama kapasitesi sergilediği gözlemlendi. Tauc denklemi kullanılarak CoO/Bi₂O₃'e ait bant boşluğu 2,74 eV olarak bulundu. Görünür veya UV ışığa duyarlı fotokatalitik sistemler için saf CoO'a göre CoO/Bi₂O₃ yapısı daha iyi aktivite göstermiştir (Liu *et al.* 2021).

CoO/ZnO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/ZnO'nun Tauc grafiği Şekil 76'da verilmiştir.

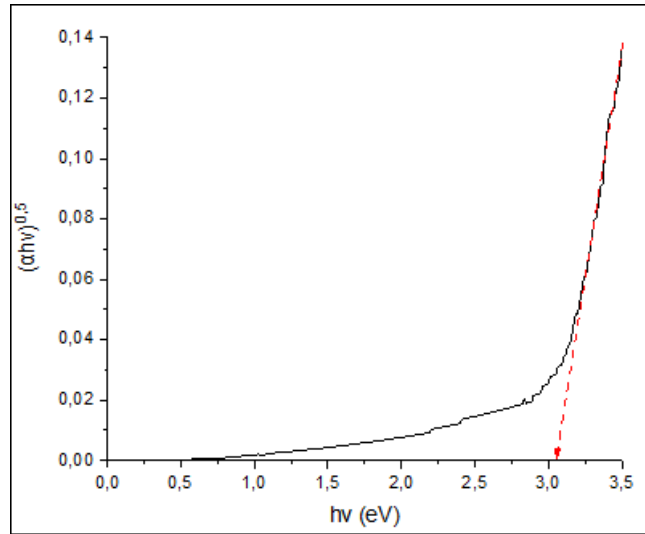


Şekil 76. CoO/ZnO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

CoO/ZnO'nun optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. CoO/ZnO yapısının ışık emme kabiliyetinin saf CoO'ya göre daha uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Tauc denklemine göre, CoO/ZnO'nun bant boşluğu 2,94 eV olarak bulundu. Bundan dolayı organik boyaların gideriminde etkili bir fotokatalizör olarak kullanılabilir. (Saeed *et al.* 2021).

CoO/NiO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/NiO'nun Tauc grafiği Şekil 77'de verilmiştir.

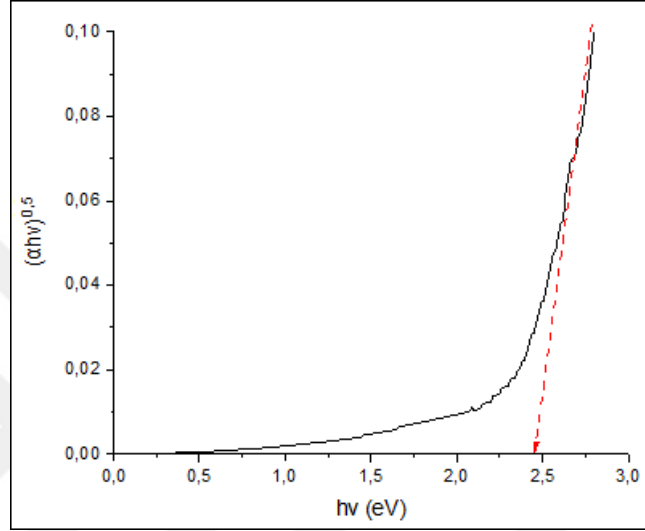


Şekil 77. CoO/NiO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

CoO/NiO'nun optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. Tauc denklemine göre, CoO/NiO'nun bant boşluğu 3,05 eV olarak belirlendi. NiO nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO'ya tutturulduğunda saf CoO'ya göre bant aralığının arttığı belirlenmiştir (Gupta and Ahmed 2020).

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/Ag₂O'nun Tauc grafiği Şekil 78'de verilmiştir.

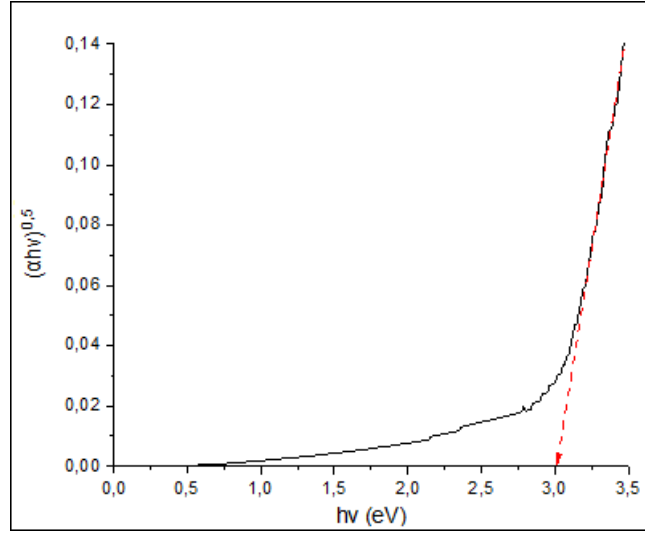


Şekil 78. CoO/Ag₂O fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

CoO/Ag₂O'nun optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. CoO/Ag₂O yapısı bu dalga boyu aralığında güçlü ışık absorbsiyonu sergiler ve bu da olağanüstü fotokatalitik aktivite sergilemesini sağlar. Tauc denklemine göre, CoO/Ag₂O'nun bant boşluğu 2,45 eV olarak belirlendi. Saf CoO ile karşılaştırıldığında bant boşluğunun azaldığı ve Ag₂O nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO'ya bağlandığı anlaşılmaktadır (Jafari et al. 2017).

CoO/SnO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/SnO'nun Tauc grafiği Şekil 79'da verilmiştir.

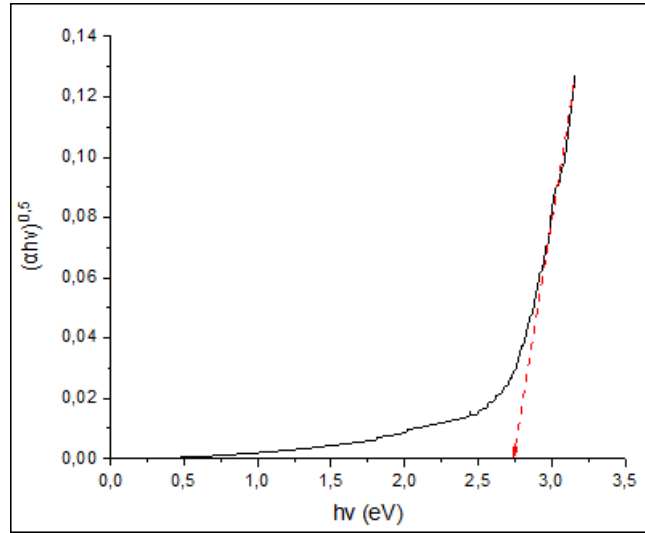


Şekil 79. CoO/SnO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

CoO/SnO'nun optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. Krizantem çiçek benzeri CoO'nun yapraklarına tutunan SnO nanoparçacıkları 270 nm dalga boyunda UV ışık altında en yüksek absorbansını gösterdi (Lungu *et al.* 2021). Tauc denklemine göre CoO/SnO'nun bant boşluğu 3,01 eV olarak belirlenmiştir.

CoO/CdO fotoelektrotunun UV-Vis absorbsiyon spektrometre analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan CoO/CdO'nun Tauc grafikleri Şekil 80'de verilmiştir.



Şekil 80. CoO/CdO fotoelektrotuna ait Tauc grafiği

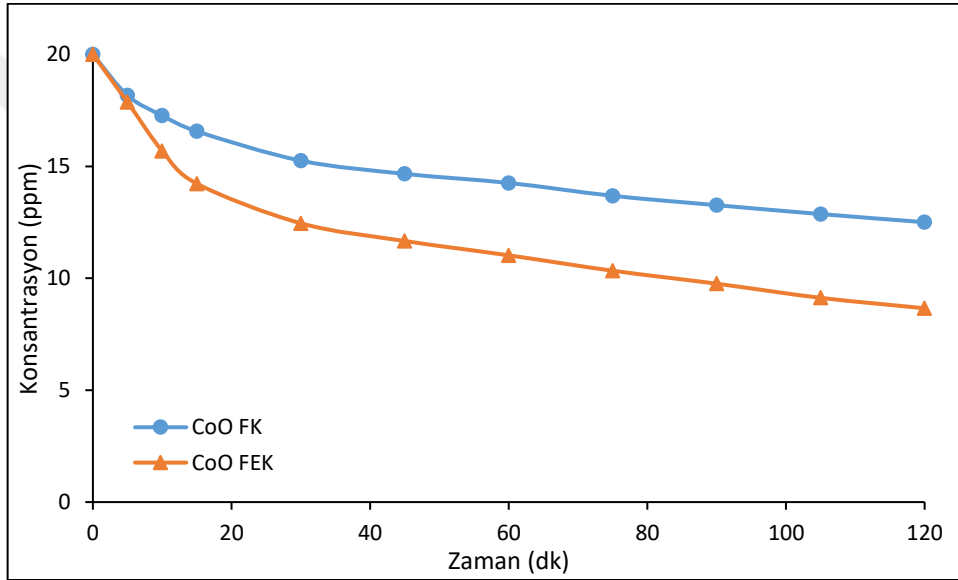
CoO/CdO'nun optik özelliklerini incelemek için 300-800 nm dalga boyu kullanıldı. Tauc denklemine göre CoO/CdO'nun bant boşluğu 2,74 eV olarak belirlendi. Sentezlenen CoO/CdO'nun saf CoO'ya göre daha iyi fotokatalitik aktivite göstereceği anlaşılmaktadır.

Fotoelektrotların Fotoelektrokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotlarının metil orange boyar maddesi üzerindeki FEK aktivitesini incelemek için denemeler 0,1M Na₂SO₄ ve 20 ppm metil orange içeren 400 ml çözelti, 44W/m²'lik ışık şiddeti, 0,6V'luk çalışma voltajı ve 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, fotokatalitik çalışmalar için denemeler 20 ppm metil orange içeren 400 ml çözelti, 44W/m²'lik ışık şiddeti ve 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

CoO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen krizantem çiçek benzeri CoO'nun FEK aktivitesini değerlendirdirme sonuçları grafiği Şekil 81'de verilmiştir.

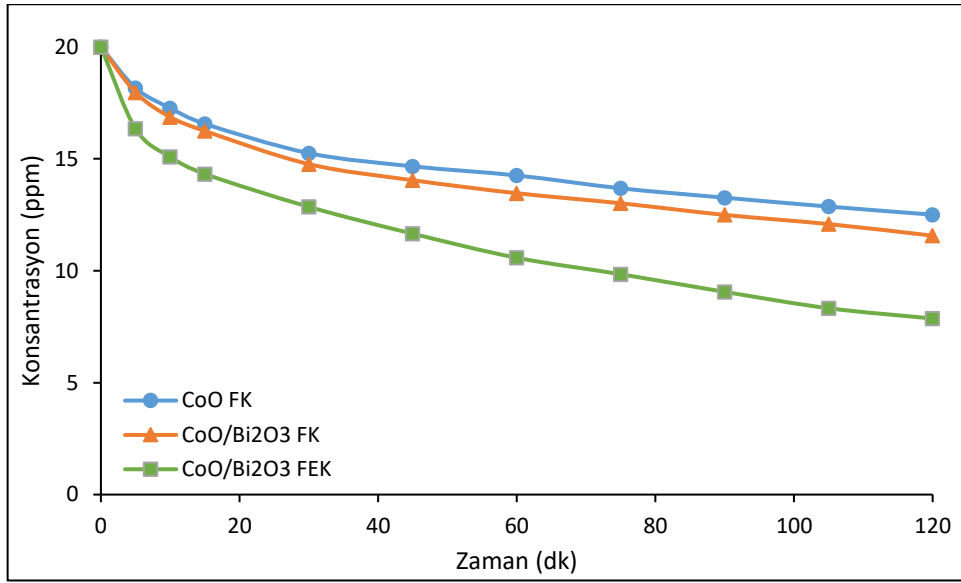


Şekil 81. CoO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

Şekil 81'de 120 dakikalık süre içerisinde CoO fotoelektrotunun metil orange boyar maddesinin %37,48'lik kısmını giderdiği görülmektedir. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 56,71'lik kısmının giderimini sağlamıştır. Krizantem çiçek benzeri CoO yapısının fotokatalitik verimliliği oldukça düşük olmaktadır. Bunun nedeni ise, CoO'nun düşük metil orange adsorpsiyonuna sahip olmasıdır.

CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/Bi₂O₃'ün fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için UV ışınlama altında Metil orange boyar maddesi üzerindeki bozunma grafiği Şekil 82'de verilmiştir.

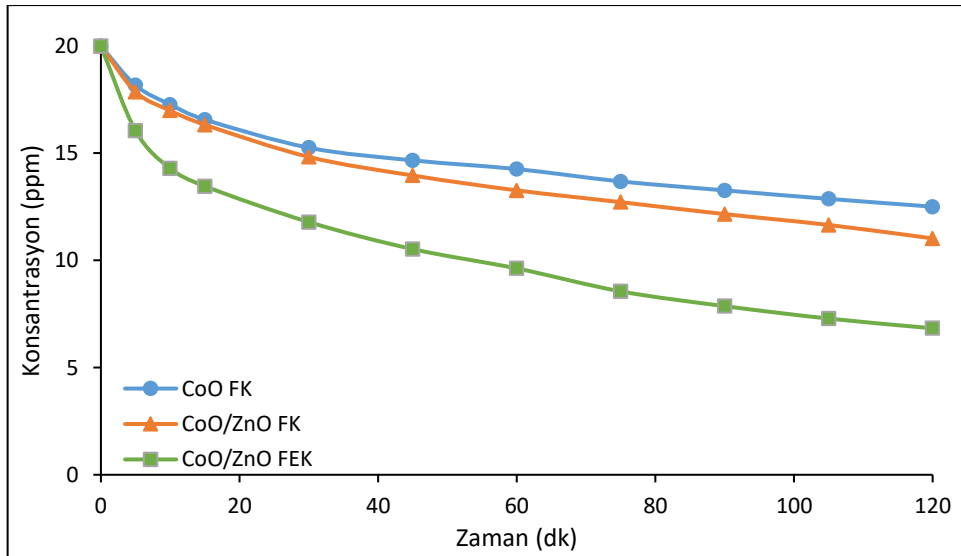


Şekil 82. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

Şekil 82’de 120 dakikalık süre içerisinde CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun metil orange boyar maddesinin %42,16’lık kısmını giderdiği görülmektedir. CoO/Bi₂O₃ Saf CoO’ya göre daha iyi fotokatalitik verimlilik göstermiştir. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 60,68’lik kısmının giderimini sağlamıştır. Literatürde yapılan bizmut kaplamalı çalışmalarla karşılaştırıldığında CoO/Bi₂O₃ yapısının fotokatalitik giderme için umut vaat ettiği görülmektedir (Hong *et al.* 2018).

CoO/ZnO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/ZnO’nun fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için UV ışınlama altında metil orange boyar maddesi üzerindeki bozunma grafiği Şekil 83’te verilmiştir.

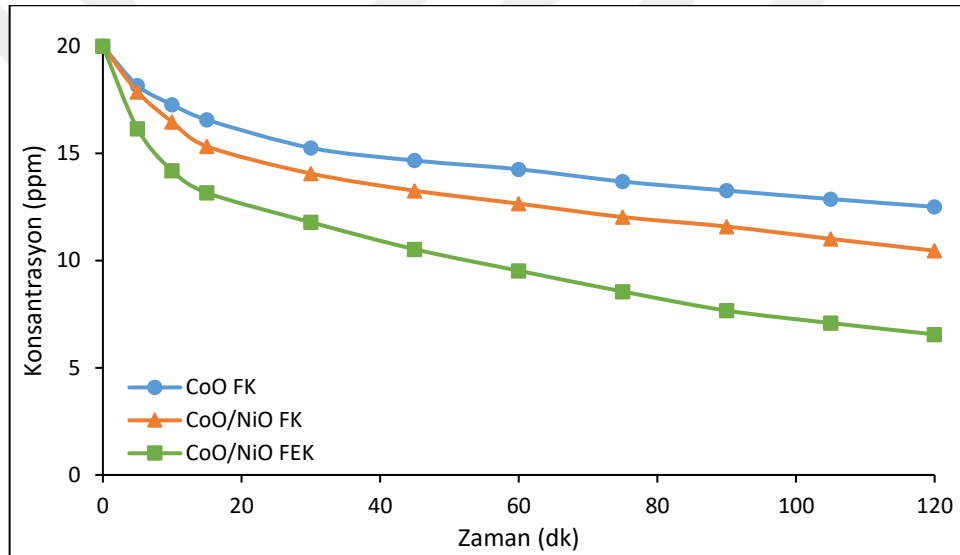


Şekil 83. CoO/ZnO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

Şekil 83'te 120 dakikalık süre içerisinde CoO/ZnO fotoelektrotunun metil orange boyar maddesinin %44,88'lik kısmını giderdiği görülmektedir. UV ışık aydınlatması altında bir yarıiletken olan ZnO nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO'nun yapraklarına tutundurulması ile fotokatalitik aktivite için daha etkin bir yüzey olduğundan saf CoO'ya göre daha iyi fotokatalitik aktivite sergiledi. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 65,84'lik kısmının giderimini sağlamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda, ışıma süresinin artması ile birlikte giderimin arttığıda görülmüştür (Adimule *et al.* 2022).

CoO/NiO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/NiO'nun fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için UV ışınlatma altında metil orange boyar maddesi üzerindeki bozunma grafiği Şekil 84'te verilmiştir.

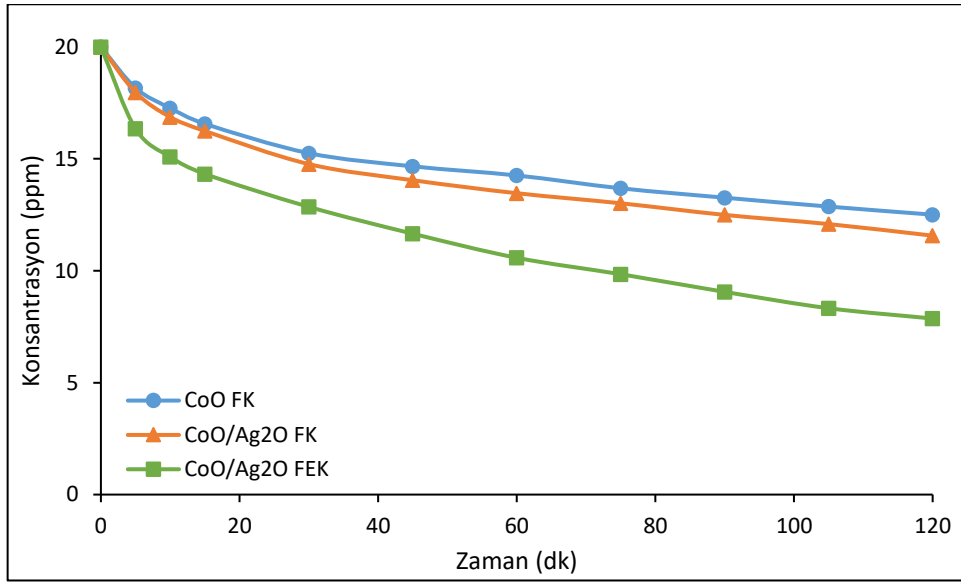


Şekil 84. CoO/NiO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

Şekil 84'te 120 dakikalık süre içerisinde CoO/ NiO fotoelektrotunun metil orange boyar maddesinin %47,71'lik kısmını giderdiği görülmektedir. UV ışık aydınlatması altında bir yarıiletken olan NiO nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO'nun yapraklarına tutundurulması ile fotokatalitik aktivite için daha etkin bir yüzey olduğundan saf CoO'ya göre daha iyi fotokatalitik aktivite sergiledi. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 67,66'lük kısmının giderimini sağlamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda, ışıma süresinin artması ile birlikte giderimin arttığıda görülmüştür.

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/Ag₂O'nun fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için UV ışınlatma altında metil orange boyar maddesi üzerindeki bozunma grafiği Şekil 85'te verilmiştir.

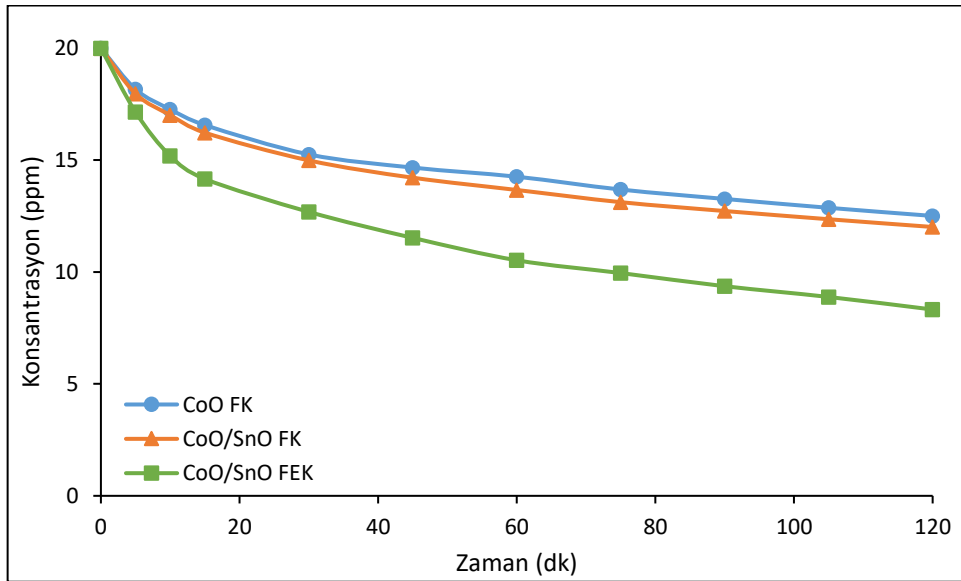


Şekil 85. CoO/Ag₂O fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

Şekil 85'te 120 dakikalık süre içerisinde CoO/Ag₂O fotoelektrotunun Metil orange boyar maddesinin %48,73'lük kısmını giderdiği görülmektedir. UV ışık aydınlatması altında bir yarıiletken olan Ag₂O nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO'nun yapraklarına tutundurulması ile fotokatalitik aktivite için daha etkin bir yüzey olduğundan saf CoO'ya göre daha iyi fotokatalitik aktivite sergiledi. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 68,34'lük kısmının giderimini sağlamıştır.

CoO/SnO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/SnO'nun fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için UV ışınlatma altında metil orange boyar maddesi üzerindeki bozunma grafiği Şekil 86'da verilmiştir.

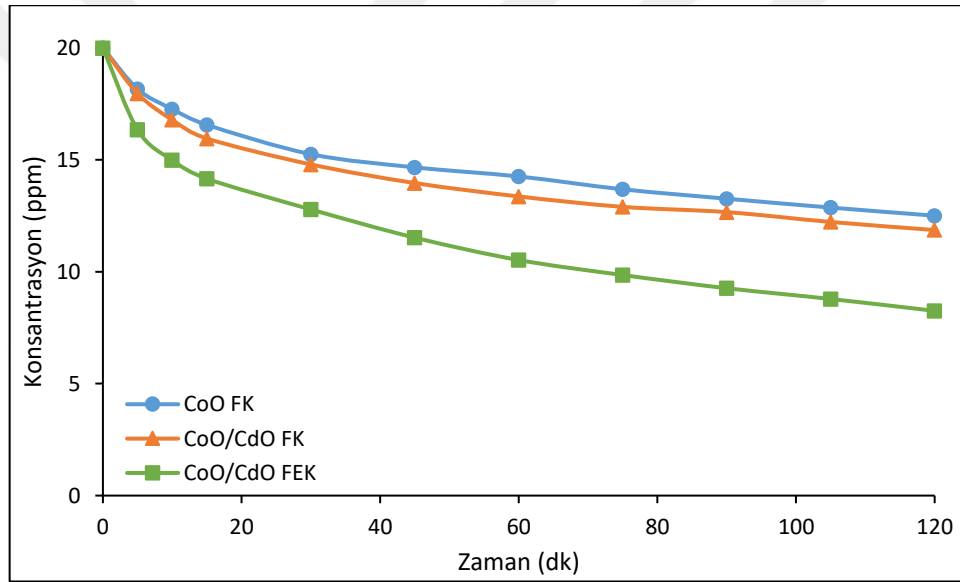


Şekil 86. CoO/SnO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

Şekil 86’da 120 dakikalık süre içerisinde CoO/SnO fotoelektrotunun metil orange boyar maddesinin %39,94’lük kısmını giderdiği görülmektedir. UV ışık aydınlatması altında bir yarıiletken olan SnO nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO’nun yapraklarına tutundurulması ile fotokatalitik aktivite için daha etkin bir yüzey olduğundan saf CoO’ya göre daha iyi fotokatalitik aktivite sergiledi. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 58,39’lük kısmının giderimini sağlamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda, ışıma süresinin artması ile birlikte giderimin arttığıda görülmüştür.

CoO/CdO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/CdO’nun fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için UV ışınlama altında metil orange boyar maddesi üzerindeki bozunma grafiği Şekil 87’de verilmiştir.



Şekil 87. CoO/CdO fotoelektrotunun metil orange üzerindeki bozunma grafiği

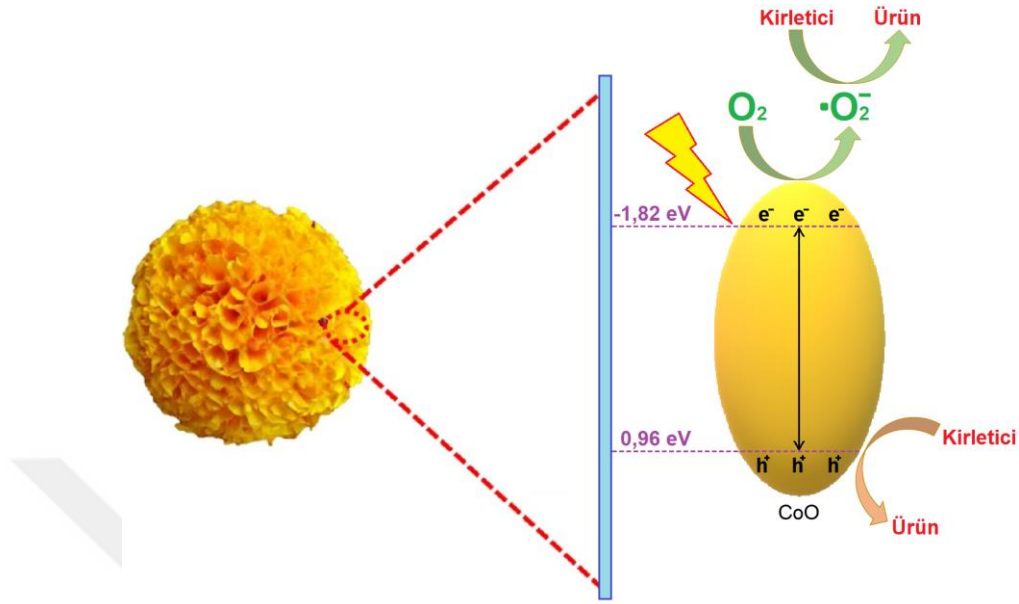
Şekil 87’de 120 dakikalık süre içerisinde CoO/CdO fotoelektrotunun metil orange boyar maddesinin %40,68’lük kısmını giderdiği görülmektedir. UV ışık aydınlatması altında bir yarıiletken olan CdO nanoparçacıklarının krizantem çiçek benzeri CoO’nun yapraklarına tutundurulması ile fotokatalitik aktivite için daha etkin bir yüzey olduğundan saf CoO’ya göre daha iyi fotokatalitik aktivite sergiledi. Aynı şartlarda fotoelektrokatalitik ortamda % 62,03’lük kısmının giderimini sağlamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda, ışıma süresinin artması ile birlikte giderimin arttığıda görülmüştür (Zeid *et al.* 2023).

Fotoelektrotların e^-/h^+ Çiftlerinin Olası Ayrılma Mekanizmasının İncelenmesi

CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotlarının elektron-boşluk çiftlerinin olası ayrılma mekanizmaları araştırılmıştır.

CoO fotoelektrotunun olası e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

CoO fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 88'de şematik olarak gösterilmektedir.



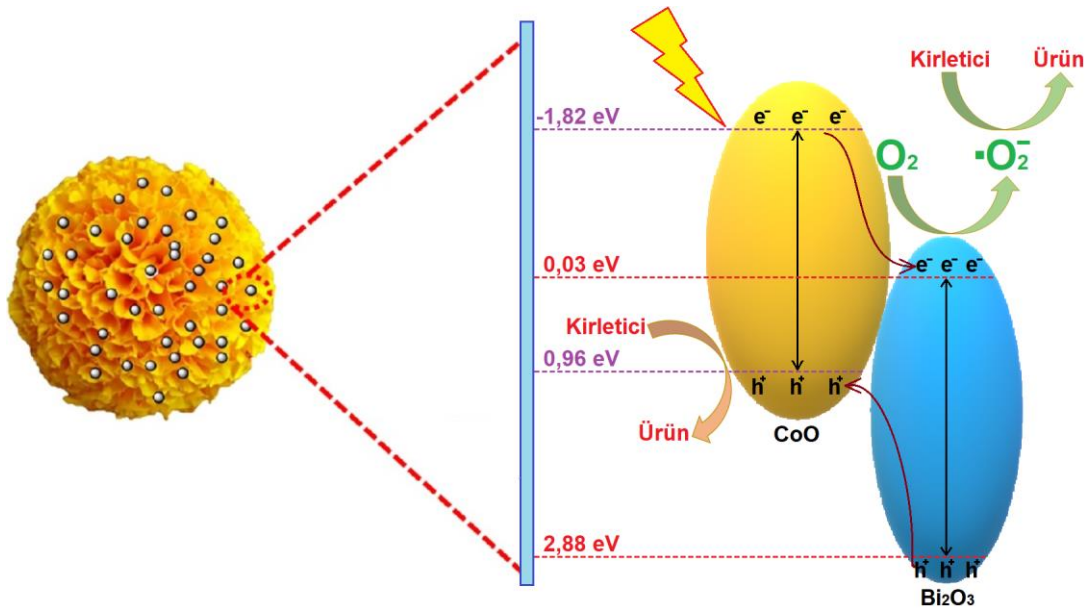
Şekil 88. CoO fotoelektrotunun olası elektron e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

Kobalt oksit genellikle bir elektron alıcı olarak davranır, yani elektronları kabul eder ve iletim bandına katkıda bulunur. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde kobalt oksit genellikle elektron transfer mekanizmasında elektronların taşınmasında rol oynar. CoO tetrahedral bölgelerde Co^{+2} iyonlarının ve oktahedral bölgelerde Co^{+3} iyonlarının bulunduğu karmaşık bir spinel yapıya sahiptir. Literatür çalışmaları incelendiğinde Şekil 88'de gösterilen ışınlama sırasında meydana gelen olası yük aktarımı yolunun olduğunu da öne sürülmüştür (Chellathurai *et al.* 2015). Işınlama altında CoO'nun DB bulunan elektronların İB uyarıldığı ve parçalama reaksiyonlarını gerçekleştirdiği belirlenmiştir. CoO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (27)-(31)'de verilmiştir.



CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun olası e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

CoO fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 89'da şematik olarak gösterilmektedir.



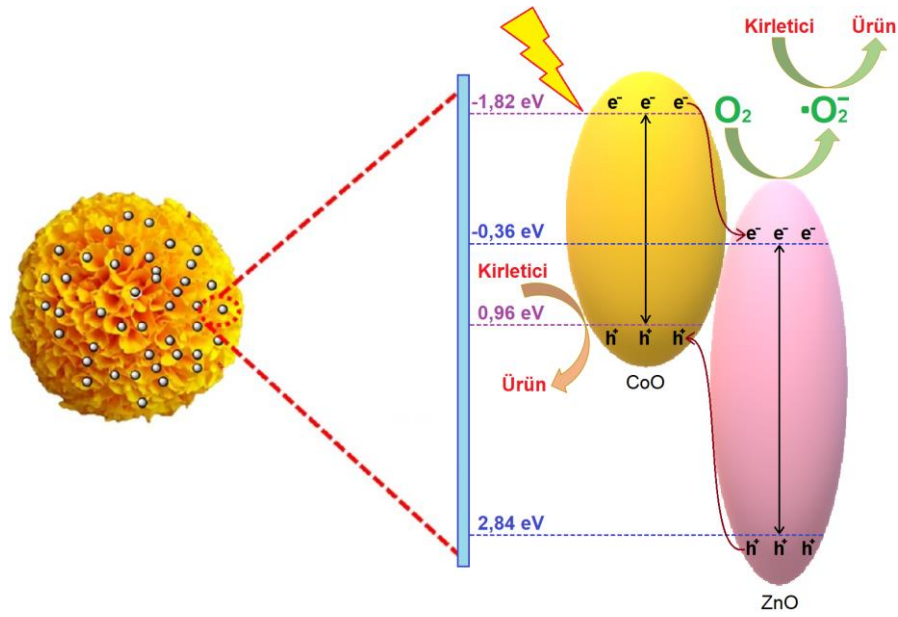
Şekil 89. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun olası elektron e⁻/h⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması

p-tipi ve n-tipi yarı iletkenlerin Fermi seviyeleri sırasıyla DB ve İB'ye yakındır. Fermi seviyesi dengesini sağlamak için Bi₂O₃ ve CoO'nin enerji bantları sırasıyla aşağı ve yukarı hareket etmektedir. Teorik olarak, iki bileşen arasındaki yük aktarımının bir heteroeklem oluşturduğunu ve böylece bir iç elektrik alanı oluştuğu gösterilmiştir. Görünür ışık altında yalnızca CoO'nun değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına uyarılabilir. Değerlik bandında ki h⁺ bırakılırken Bi₂O₃ görünür ışık tarafından uyarılma yeteneğinden dolayı temel durumda kalır. Elektriksel alandan dolayı e⁻'lar CoO'dan Bi₂O₃'nin İB'sine taşınırken, h⁺, CoO'ni DB'sinde kalarak e⁻/h⁺ verimli olarak ayrışmasına imkân vermektedir. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (32)-(39)'de verilmiştir.



CoO/ZnO fotoelektrotunun olası e⁻/h⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması

CoO/ZnO fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 90'da şematik olarak gösterilmektedir.



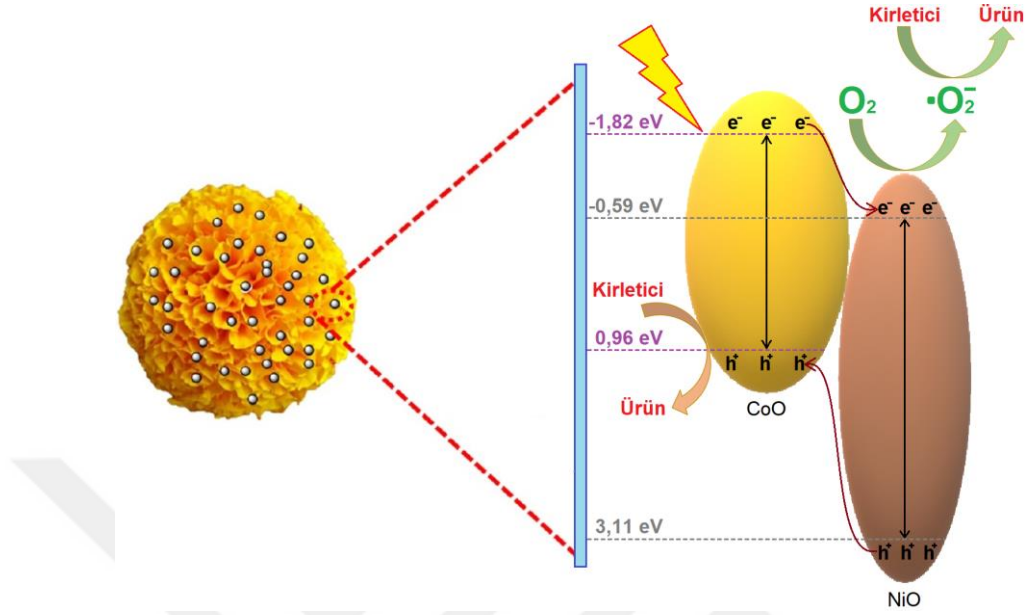
Şekil 90. CoO/ZnO fotoelektrotunun olası elektron e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

Şekil 90'da gösterildiği gibi, p-n heterojonksiyonun oluşumu ve görünür ışık duyarlılığı, CoO/ZnO'nun yüksek fotokatalitik aktivitesinin başlıca nedenlerin biridir. Temas halinde, hem CoO hem de ZnO için hesaplanan değerlik bandı (E_{VB}) pozisyonları sırasıyla +0.96 ve +2,84 eV'dir. Ancak, CoO ve ZnO'nun iletken bantları (E_{CB}), sırasıyla -1,82 ve -0.36 eV'de bulunmaktadır. ZnO'nun Fermi enerjisinin (E_F) CoO'nun E_{IB} 'sine çok yakın olduğu fark edilir. Bu nedenle, heterojonksiyon temasından sonra, ZnO'nun E_F 'si, CoO'nun enerji bantlarıyla termal dengeye ulaşmak üzere aşağı doğru hareket eder ve ışık aydınlatmasından sonra fotoindüklenmiş yükler için bir göç yolu oluşturur. CoO'nun E_{CB} 'sinde ki uyarılmış e^- 'ler heteroeklem arayüzeyinden hızlı bir şekilde ZnO'ya geçebilir. Aktarılan e^- 'ler ve CoO DB'sinde kalan h^+ 'lar oksitleyici türler üretmektedir. CoO/ZnO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (40)-(47)'de verilmiştir



CoO/NiO fotoelektrotunun olası e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

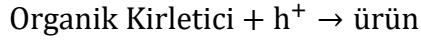
CoO/NiO fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 91'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 91. CoO/NiO fotoelektrotunun olası elektron e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

Şekil 91'de gösterildiği gibi, p-n heterojonksiyonun oluşumu ve görünür ışık duyarlılığı, CoO/NiO'nun yüksek fotokatalitik aktivitesinin başlıca nedenlerin biridir. Temas halinde, hem CoO hem de NiO için hesaplanan değerlik bandı (E_{VB}) pozisyonları sırasıyla +0,96 ve +3,11 eV'dir. Ancak, CoO ve NiO'nun iletken bantları (E_{CB}), sırasıyla -1,82 ve -0,59 eV'de bulunmaktadır. NiO'nun Fermi enerjisinin (E_F) CoO'nun E_{VB} 'sine çok yakın olduğu fark edilir. Bu nedenle, heterojonksiyon temasından sonra, NiO'nun E_F 'si, CoO'nun enerji bantlarıyla termal dengeye ulaşmak üzere aşağı doğru hareket eder ve ışık aydınlatmasından sonra fotoindüklenmiş yükler için bir göç yolu oluşturur. CoO'nun E_{CB} 'sinde ki uyarılmış e^- 'ler heteroeklem arayüzeyinden hızlı bir şekilde NiO'a geçebilir. Aktarılan e^- 'ler ve CoO DB'sinde kalan h^+ 'lar oksitleyici türler üretmektedir. CoO/NiO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (48)-(55)'de verilmiştir.

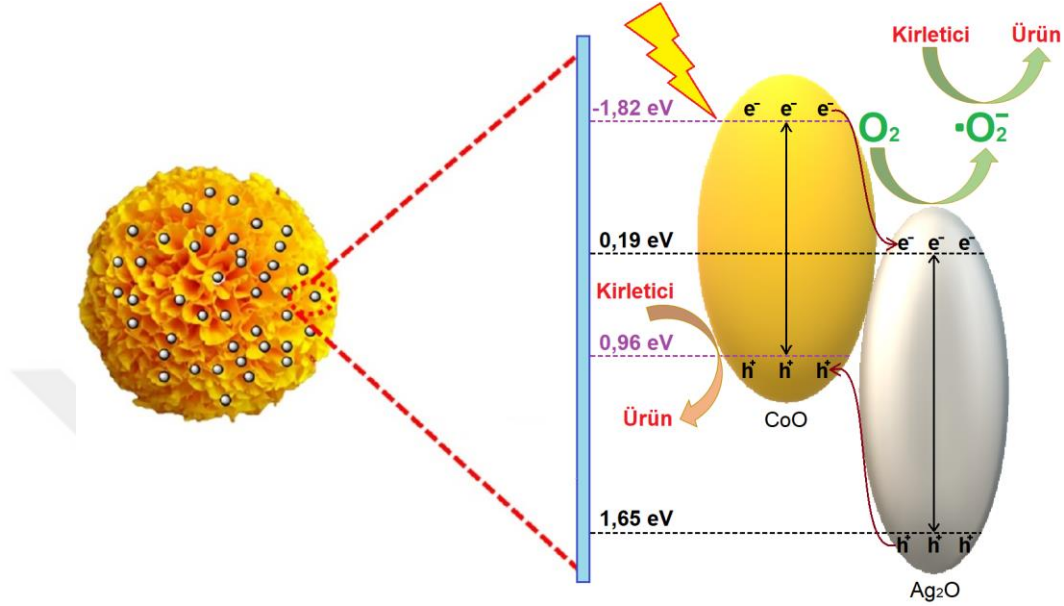




(55)

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun olası e⁻/h⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması

CoO/Ag₂O fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 92'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 92. CoO/Ag₂O fotoelektrotunun olası elektron e⁻/h⁺ çiftlerinin ayrılma mekanizması

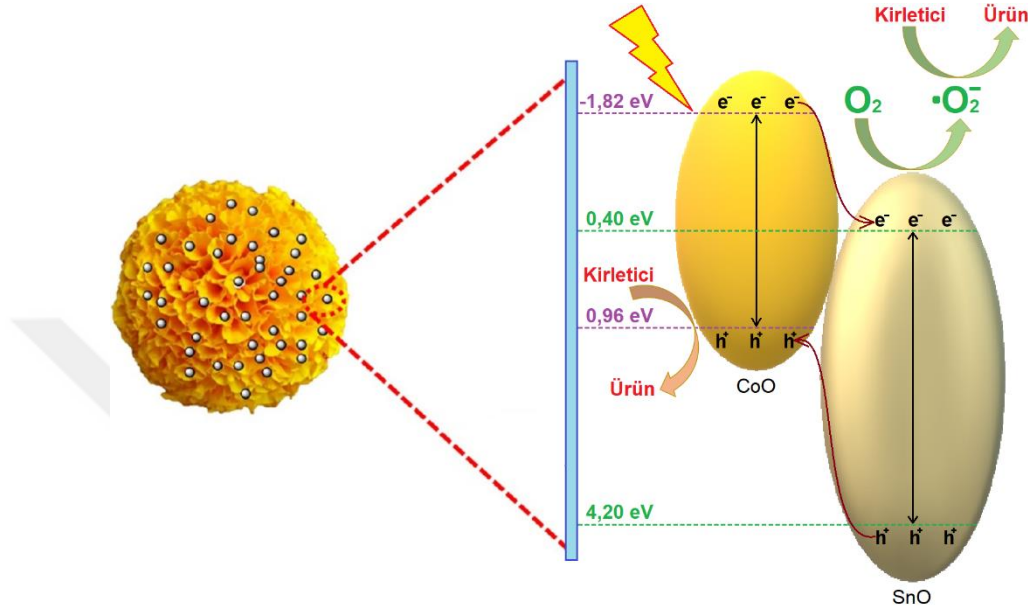
Şekil 92'de gösterildiği gibi, p-n heterojonksiyonun oluşumu ve görünür ışık duyarlılığı, CoO/Ag₂O'nun yüksek fotokatalitik aktivitesinin başlıca nedenlerin biridir. Temas halinde, hem CoO hem de Ag₂O için hesaplanan değerlik bandı (E_{VB}) pozisyonları sırasıyla +0,96 ve +1,65 eV'dir. Ancak, CoO ve Ag₂O'nun iletken bantları (E_{CB}), sırasıyla -1,82 ve +0,19 eV'de bulunmaktadır. NiO'nun Fermi enerjisinin (E_F) CoO'nun E_{IB}'sine çok yakın olduğu fark edilir. Bu nedenle, heterojonksiyon temasından sonra, Ag₂O'nun E_F'si, CoO'nun enerji bantlarıyla termal dengeye ulaşmak üzere aşağı doğru hareket eder ve ışık aydınlatmasından sonra fotoindüklenmiş yükler için bir göç yolu oluşturur. CoO'nun E_{CB}'sinde ki uyarılmış e⁻'ler heteroeklem arayüzeyinden hızlı bir şekilde Ag₂O'a geçebilir. Aktarılan e⁻'ler ve CoO DB'sinde kalan h⁺'lar oksitleyici türler üretmektedir. CoO/Ag₂O fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (56)-(63)'de verilmiştir.





CoO/SnO fotoelektrotunun olası e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

CoO/SnO fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 93'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 93. CoO/SnO fotoelektrotunun olası elektron e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

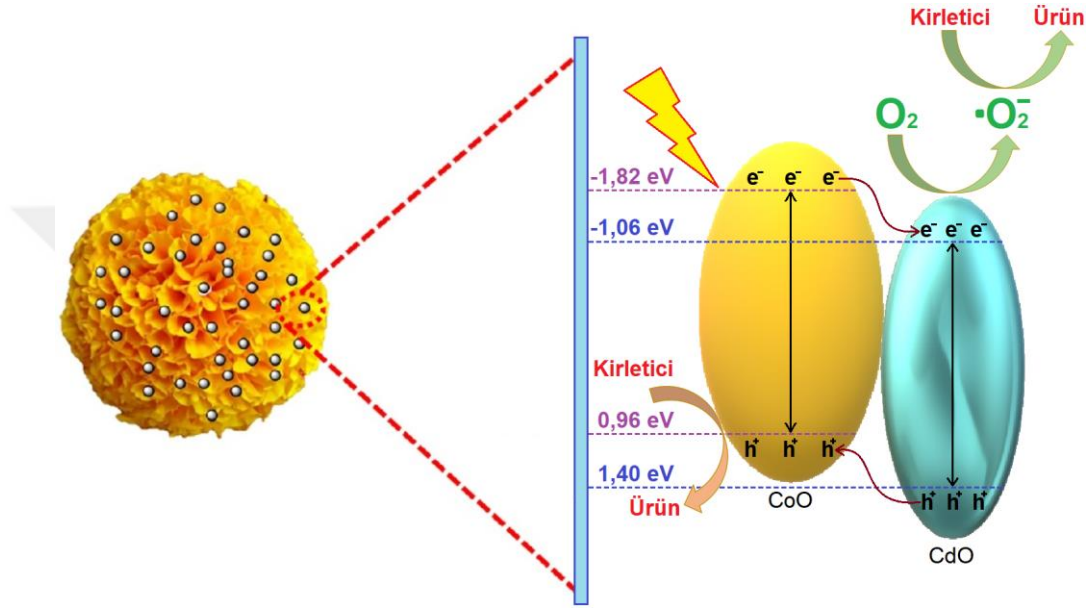
Şekil 93'te gösterildiği gibi, p-n heterojonksiyonunun oluşumu ve görünür ışık duyarlılığı, CoO/SnO'nun yüksek fotokatalitik aktivitesinin başlıca nedenlerin biridir. Temas halinde, hem CoO hem de SnO için hesaplanan değerlik bandı (E_{VB}) pozisyonları sırasıyla +0.96 ve +4.20 eV'dir. Ancak, CoO ve SnO'nun iletken bantları (E_{CB}), sırasıyla -1.82 ve +0.40 eV'de bulunmaktadır. NiO'nun Fermi enerjisinin (E_F) CoO'nun E_{IB} 'sine çok yakın olduğu fark edilir. Bu nedenle, heterojonksiyon temasından sonra, SnO'nun E_F 'si, CoO'nun enerji bantlarıyla termal dengeye ulaşmak üzere aşağı doğru hareket eder ve ışık aydınlatmasından sonra fotoindüklenmiş yükler için bir göç yolu oluşturur. CoO'nun E_{CB} 'sinde ki uyarılmış e^- ler heteroeklem arayüzeyinden hızlı bir şekilde SnO'a geçebilir. Aktarılan e^- ler ve CoO DB'sinde kalan h^+ lar oksitleyici türler üretmektedir. CoO/SnO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (64)-(71)'de verilmiştir.





CoO/CdO fotoelektrotunun olası e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

CoO/CdO fotoelektrotunun arayüzey elektron transferi için en olası mekanizma Şekil 94'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 94. CoO/CdO fotoelektrotunun olası elektron e^-/h^+ çiftlerinin ayrılma mekanizması

Şekil 94'de gösterildiği gibi, p-n heterojonksiyonun oluşumu ve görünür ışık duyarlılığı, CoO/SnO'nun yüksek fotokatalitik aktivitesinin başlıca nedenlerin biridir. Temas halinde, hem CoO hem de CdO için hesaplanan değerlik bandı (E_{VB}) pozisyonları sırasıyla +0,96 ve +1,40 eV'dir. Ancak, CoO ve CdO'nun iletken bantları (E_{CB}), sırasıyla -1,82 ve -1,06 eV'de bulunmaktadır. CdO'nun Fermi enerjisinin (E_F) CoO'nun E_{IB} 'sine çok yakın olduğu fark edilir. Bu nedenle, heterojonksiyon temasından sonra, CdO'nun E_F 'si, CoO'nun enerji bantlarıyla termal dengeye ulaşmak üzere aşağı doğru hareket eder ve ışık aydınlatmasından sonra fotoindüklenmiş yükler için bir göç yolu oluşturur. CoO'nun E_{CB} 'sinde ki uyarılmış e^- 'ler heteroeklem arayüzeyinden hızlı bir şekilde CdO'a geçebilir. Aktarılan e^- 'ler ve CoO DB'sinde kalan h^+ 'lar oksitleyici türler üretmektedir. CoO/CdO fotoelektrotunun fotoelektrokatalitik giderim mekanizması denklem (72)-(79)'de verilmiştir.





SONUÇLAR

CoO, CoO/NiO, CoO/Ag₂O, CoO/CdO, CoO/SnO, CoO/Bi₂O₃ ve CoO/ZnO fotoelektrotlarının metil orange boyar maddesi üzerindeki FEK aktivitesini incelemek için katalizör miktarı 100 mg, sıcaklık 25°C, boya konsantrasyonu 20 ppm, çözelti hacmi 400 ml, ışık şiddeti 44W/m²'de sabit tutulmuştur. Sentezlenmiş fotoelektrotların karakterizasyonu için SEM-EDS, TEM, XRD, FTIR, XPS ve UV-Vis spektrometresi kullanıldı.

Yapılan TEM ve SEM analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO fotoelektrotunun ortalama çapının 6 µm olduğu ve krizantem çiçek benzeri bir morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. CoO çiçeği 2-6 nm çaplı nanopartiküllerden oluştuğu sıkı şekilde istiflenmiş mikropalakalardan oluşmaktadır. Çözeltinin homojen olarak dağıldığı ve hazırlama sırasında nanopartiküllerin topaklandığı anlaşılmaktadır. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.
- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen krizantem çiçek benzeri krizantem yapılı CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun yapraklarının CoO'nun yapraklarından daha kalın olduğu ve bunun nedeni olarak da Bi₂O₃ nanopartiküllerinin CoO'nun yapraklarına tutunduğunu söyleyebiliriz. TEM görüntülerinden CoO/Bi₂O₃ yapısının homojen dağılıma yakın düz parçacıklardan oluştuğu belirlendi. CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 8-10 µm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen, bizmut ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.
- Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/ZnO fotoelektrotunda çubuk şeklinde krizantem çiçek benzeri yapıların ortaya çıktığı görüldü. Nano çubukların boyutları farklı olmasına rağmen aynı görünüme sahip oldukları ve çubuklar üzerindeki ZnO nanopartiküllerinin homojen olarak dağıldığı anlaşıldı. TEM analizlerinden CoO üzerine katılan ZnO nanopartiküllerinin topaklanmayı engellediği belirlendi. CoO/ZnO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 8-10 µm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen, çinko ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.
- Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/NiO fotoelektrotunda krizantem çiçek benzeri yapıların görüldüğü ve bu krizantem çiçeklerinde 7-9 µm genişliğinde olduğu belirlendi. CoO/NiO fotoelektrotunun SEM görüntülerinde görülen laminer

yapılar bir araya gelerek krizantem çiçek benzeri yapıları oluşturmaktadır. TEM görüntülerinden metal katkılamanın gözenekli yapıların oluşmasına neden olduğu belirlendi. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen, nikel ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.

- Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/Ag₂O fotoelektrotunun kümelenmiş kristal yapılara ve küresel morfolojiye sahip olduğu görüldü. CoO/Ag₂O'nun sahip olduğu morfoloji FEK aktivitesinin de etkinliğini artırmaktadır. TEM görüntülerinden CoO/Ag₂O fotoelektrotunun 8-10 nm çapına sahip olduğu belirlendi. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen, gümüş ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.
- Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/SnO fotoelektrotunun küresel formda olduğu ve büyük ve küçük çaplı SnO nanopartiküllerin CoO yüzeyinde bir araya gelerek topaklandığı görülmektedir. Krizantem çiçek benzeri krizantem yapılı CoO/SnO fotoelektrotunun yapraklarının 10-12 µm genişliğinde olduğu belirlendi. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen, kalay ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.
- Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CoO/CdO fotoelektrotunun çubuksu yapılar halinde olduğu ve krizantem çiçek benzeri yapıları meydana getirdiği görülmektedir. CoO çiçeğinin yapraklarına tutunan CdO nanopartikülleri düzgün tane boyut dağılımına sahip olduğu SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. CoO/CdO fotoelektrotunun krizantem çiçeksi yapısı incelendiğinde 6-8 µm genişliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Yapılan EDS analiz sonuçları, sentezlenmiş olan fotoelektrotun içerisindeki oksijen, kadminyum ve kobalt varlığını kanıtlamıştır.

Yapılan XRD analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 36,4°, 42,3°, 61,4°, 73,6°, 77,5° açılara denk gelen (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerindeki pikler saf CoO'ya denk gelmektedir. 300°C'de kalsine edilen CoO nanopartiküllerinin kübik yapıda olduğu belirlendi. Sentezlenen CoO fotoelektrotunun (JCPDS No:48-1719) kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir.
- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/Bi₂O₃'ün kırınım piklerinin saf CoO'nun kırınım pikleri ile bire bir eşleştiği ve (JCPDS No: 76-1730) ile uyumlu olduğu görülmektedir. CoO fotoelektrotunun XRD pikleri ile eşleşmeyen piklerin Bi₂O₃'e ait karakteristik pikler olduğu belirlendi.

- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/ZnO'nun kırınım piklerinin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık geldiği ve kübik CoO fazı ile (JCPDS No:48-1719) uyumlu olduğu belirlendi. (111), (100), (002), (102), (110), (103) ve (222) düzlemlerinin ise altıgen ZnO fazına (JCPDS No:36-1451) karşılık geldiği belirlendi. CoO/ZnO fazına ait piklerin CoO'ya ait piklerden daha yoğun olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarına göre, CoO yüzeyinin ZnO nanopartikülleri ile kaplandığı belirlendi.
- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/NiO'nun kırınım piklerinin CoO ve NiO'nun kristal yapısına ait olduğu yapılan analizler sonucunda belirlendi. Bu kırınım piklerinin NiO (JCPDS No.47-1049), CoO (JCPDS No:48-1719) kartları ile uyumlu olduğu anlaşıldı.
- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/Ag₂O'nun kırınım piklerinin 36°, 44°, 59°, 65° ve 77° (311), (222), (400), (511), (440) ve (533) düzlemlerine karşılık gelen kırınım noktaları kübik faz yapısına sahip CoO fotoelektrotuna ait olup, 38°, 44°, 64° ve 77° açılara karşılık gelen tepe noktalarının ise gümüş partiküllerine ait olup (JCPDS No: 87-0720) kart numarası ile uyumlu olduğu görülmektedir.
- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/SnO'nun kırınım piklerinin kübik yapıya sahip CoO nanopartikülleri ile birebir eşleştiği ve (JCPDS No: 48- 1719) kartları ile uyumlu olduğu görülmektedir. CoO'nun yapraklarına tutunan SnO'nun yapının boyutlarında küçülmeye neden olduğu kırınım piklerinin yoğunluğundan anlaşılmaktadır.
- Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen CoO/CdO'nun kırınım piklerinin 32,9°, 38,2°, 55,2°, 65,8°, 69,2° ve 82° açılara ve (111), (200), (220), (311), (222) ve (400) düzlemlerine karşılık gelen pikler olduğu ve CdO kristal yapısının oluştuğunu göstermektedir. Bu piklerin (JCPDS No:78-0653) kart numarası ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Yapılan FTIR analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- CoO fotoelektrotunun FTIR analizinde, 3442 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹'de görülen piklerin yüzeyde adsorbe edilen suya ve hidroksil gruplarının O-H gerilmesine ve bükülmesine karşılık geldiği belirlendi. 1050 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantları CoO'nun germe bandına karşılık gelmektedir.
- CoO/Bi₂O₃'ün FTIR analizinde, kübik yapılu krizantem çiçek benzeri CoO fotoelektrotunun varlığını doğruladı. 573 ve 665 cm⁻¹'de görülen iki farklı pikin Co-

O bağlarının gerilme titreşimine bağlı olduğu ve 847 cm^{-1} 'deki Bi-O bağlarının titreşiminin ise, Bi_2O_3 'ün varlığını doğruladı. 2990 ve 1330 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon pikleri, hidroksil grupları ve yapıya adsorbe edilen su moleküllerinin gerilme ve bükülme titreşimlerine karşılık geldiği belirlendi.

- CoO/ZnO'nun FTIR analizinde, 1350 cm^{-1} 'deki pikler C-O emilimine karşılık gelmektedir. 2367 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bandı, muhtemelen sentez sırasında atmosferdeki karbondioksitten gelen karbonat pikine, 3429 cm^{-1} civarındaki geniş tepeler, hidroksil grubunun O-H gerilme moduna ve 1634 cm^{-1} 'de ki gerilme bantları ise çinko karboksilatın asimetrik gerilmesinden kaynaklandığı anlaşıldı.
- CoO/NiO'nun FTIR analizinde 3352 cm^{-1} 'de görülen geniş pik yapı içerisindeki su moleküllerinin simetrik ve asimetrik titreşimine karşılık geldiği ve FTIR spektrumunun 443 cm^{-1} ve 663 cm^{-1} civarındaki zirvesi, nikel oksijen bağının gerilme titreşimine karşılık geldiği belirlendi. 2343 cm^{-1} 'deki soğurma bandı, havadan emilen CO_2 molekülünün simetrik ve asimetrik esneme titreşim modundan kaynaklandığı tespit edildi. 550 cm^{-1} , 580 cm^{-1} , 610 ve 660 cm^{-1} aralığında gözlenen absorpsiyon bantları, Ni-O ve Co-O metal-oksijen bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık geldiği belirlendi.
- CoO/ Ag_2O 'nun FTIR analizinde, Ag_2O katkılı CoO yapısında 3443 ve 1626 cm^{-1} 'de görülen pikler yapı içindeki adsorbe edilmiş su moleküllerinin içerisindeki O-H gerilmelerine ve titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bunun yanı sıra 1117 cm^{-1} 'de görülen bant Co-OH'a karşılık gelmekte ve 620 cm^{-1} 'de ki zirve, CoO'nun spinel yapısını doğrulayan Ag-O titreşim bandına karşılık geldiği tespit edildi.
- CoO/SnO'nun FTIR analizinde, 3380 ve 1600 cm^{-1} 'de görülen bantlar, geniş yüzey alanı nedeniyle nano yapıları malzemelerde O-H bandına karşılık gelmektedir. 561 cm^{-1} ve 660 cm^{-1} 'de görülen pikler ise Co-O titreşimine karşılık gelmektedir. CoO/SnO yapısının FTIR spektrumunda, Sn-O ve Co-O bağlarının bükülme ve gerilme modları 561 cm^{-1} ve 660 cm^{-1} 'de tespit edildi.
- CoO/CdO'nun FTIR analizinde, 3505 cm^{-1} 'de ki bant soğurma bandı olup yapıdaki O-H gruplarının gerilme titreşimlerine, 3009 cm^{-1} 'deki tepe noktası C-H simetrik gerilme titreşimine, 1587 cm^{-1} 'deki zirve C-O'nun simetrik gerilmesine karşılık geldiği anlaşıldı. Saf CdO'nun sallanma titreşimine karşılık gelen tepe noktası 1345 cm^{-1} 'de, 1021 cm^{-1} 'deki zirve, adsorbe edilmiş CO_2 'nin C-O gerilme titreşimlerine

atanır. 400-700 cm^{-1} aralığındaki karakteristik bantlar Cd-O bağlarının gerilmesine atfedilmektedir.

Yapılan XPS analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- CoO fotoelektrotunun XPS analizinde, krizantem çiçek benzeri kübik yapılu CoO'nun XPS spektrumunda Co^{+2} iyonlarını temsil eden 779,2965 eV'da Co2p $\text{Co}2p_{3/2}$ ve 793,6026 $\text{Co}2p_{1/2}$ orbitallerine denk gelen bir ana tepe noktası tespit edildi. Ayrıca 925,8935 eV'da Co2s ve 716,1084 eV'da Co orbitallerine denk gelen bir ana tepe noktası meydana geldi. 983,729 eV ve 532,6122 eV'da görülen piklerin O1s orbitalline denk geldiği belirlendi.
- CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun XPS analizinde, C1s, Co2s ve O1s tepe noktaları 283,5246, 925,8935 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık geldiği belirlendi. CoO/Bi₂O₃'ün $\text{Co}2p_{3/2}$ 'si 778,6759 ve $\text{Co}2p_{1/2}$ 'si 794,4492 eV'de görülen iki tepe noktasına karşılık gelmektedir. CoO/Bi₂O₃'ün Bi4s, Bi4p, $\text{Bi}4p_{1/2}$, $\text{Bi}4d_{3/2}$ ve $\text{Bi}4d_{5/2}$ tepe noktaları sırasıyla 939,0379 eV, 679,8298 eV, 806,5421 eV, 464,2612 eV ve 439,5497 eV'a karşılık gelmektedir.
- CoO/ZnO fotoelektrotunun XPS analizinde, C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Co^{+2} iyonlarını temsil eden Co2p, $\text{Co}2p_{3/2}$ 779,2965 eV'da ve $\text{Co}2p_{1/2}$ 793,6026 eV'da bağlanma enerjisi gösterdiği belirlendi. $\text{Zn}2p_{3/2}$, Zn2p 1021,6388 eV'da ve Zn $2p_{1/2}$ eV'da ise 1044,8698 eV bağlanma enerjilerine karşılık geldiği ve Zn 2p'nin iki temel zirvesi olduğunu gösterdi.
- CoO/NiO fotoelektrotunun XPS analizinde, C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık geldiği tespit edildi. 779,2965 ve 793,5520 eV'de görülen iki tepenin $\text{Co}2p_{3/2}$ ve $\text{Co}2p_{1/2}$ 'ye ait olduğu anlaşıldı. Ni 2p spektrumuna ait olan Ni $2p_{3/2}$, Ni2p 855,9651 eV'da ve Ni $2p_{1/2}$ pikleri 871,7384 eV şeklinde iki pik olarak belirlendi.
- CoO/Ag₂O fotoelektrotunun XPS analizinde, C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık geldiği belirlendi. Co $2p_{3/2}$ ve $\text{Co}2p_{1/2}$ 'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 779,2965 ve 793,6026 eV olarak belirlendi. Ag $3d_{3/2}$ ve Ag $3d_{5/2}$ 'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri 572,0455 ve 368,0440 eV olarak belirlendi ve bu piklerin sırasıyla Co-O, Ag-O ve yüzeye adsorbe edilen hidroksil ve su moleküllerine denk geldiği belirlendi.

- CoO/SnO fotoelektrotunun XPS analizinde, C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık geldi. Co 2p spektrumunda bulunan Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 779,2965 ve 793,6026 eV olup Co⁺²'nin varlığını kanıtladı. Sn 3d spektrumuna göre, Sn3d_{3/2} ve Sn3d_{5/2} piklerine karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 484,7665 ve 494,7563 eV olarak belirlendi.
- CoO/CdO fotoelektrotunun XPS analizinde, C1s ve O1s tepe noktaları 283,5246 ve 532,2025 eV bağlanma enerjilerine karşılık geldiği belirlendi. Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye karşılık gelen bağlanma enerjileri 779,2965 ve 793,6026 eV 'dur. Cd 3d spektrumuna göre, Cd 3d_{3/2} ve Cd 3d_{5/2} piklerine karşılık gelen bağlanma enerjileri sırasıyla 411,6835 ve 404,3226 eV'dir. Cd 3d_{5/2} pikinin sırasıyla 406,02 eV ve 405,47 eV'de bulunduğu belirlendi.

UV-Vis absorpsiyon spektrometre sonuçları, Tauc denklemi kullanılarak fotoelektrotların bant aralığı enerjilerini belirledi. Yapılan UV-Vis absorpsiyon spektrometre analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- CoO fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 2,78 eV olarak bulundu.
- CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 2,74 eV olarak bulundu.
- CoO/ZnO fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 2,94 eV olarak bulundu.
- CoO/NiO fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 3,08 eV olarak bulundu.
- CoO/Ag₂O fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 2,45 eV olarak bulundu.
- CoO/SnO fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 3,01 eV olarak bulundu.
- CoO/CdO fotoelektrotunun 300-800 nm dalga boyu arasında yapılan UV-Vis analizinde bant boşluğu 2,74 eV olarak bulundu.

Bant aralığı enerjilerini CoO/Ag₂O < CoO/Bi₂O₃, CoO/CdO < CoO < CoO/Zn < CoO/SnO < CoO/NiO şeklinde sıralayabiliriz.

Yapılan FEK aktivite denemelerinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %37,48, FEK ortamda %56,71 oranında giderdi.
- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO/Bi₂O₃ fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %42,16, FEK ortamda %60,68 oranında giderdi.
- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO/ZnO fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %44,88, FEK ortamda %65,84 oranında giderdi.
- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO/NiO fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %47,71, FEK ortamda %67,66 oranında giderdi.
- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO/Ag₂O fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %48,73, FEK ortamda %68,34 oranında giderdi.
- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO/SnO fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %39,94, FEK ortamda %58,39 oranında giderdi.
- UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisinde CoO/CdO fotoelektrotu metil orange boyar maddesini fotokatalitik ortamda %40,68, FEK ortamda %62,03 oranında giderdi.

Sentezlenen fotoelektrotların UV ışık altında 120 dakikalık süre içerisindeki FEK aktiviteleri karşılaştırıldığında, CoO/Ag₂O > CoO/NiO > CoO/ZnO > CoO/CdO > CoO/Bi₂O₃ > CoO/SnO > CoO olarak belirlendi.

KAYNAKÇA

- Abdi, F.F., Han, L., Smets, A.H.M., 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(1), 2195.
- Adimule, V., Yallur, B.C. and Keri, R.J.T.i.C., 2022. Studies on synthesis, characterization of smx zno: Coo nanocomposites and its effect on photo catalytic degradation of textile dyes. 65(19-20), 1648-1658.
- Alem, A.F., Worku, A.K., Ayele, D.W., Wubieneh, T.A., Teshager, A.A., Admasu, B.T., Teshager, M.A., Asege, A.A., Ambaw, M.D. and Zeleke, M.A.J.H., 2023. Ag doped co3o4 nanoparticles for high-performance supercapacitor application. 9(2), e13286.
- Alfaifi, B., Ullah, H., Alfaifi, S., Tahir, A. and Mallick, T., 2018. Photoelectrochemical solar water splitting: From basic principles to advanced devices. *Veruscript Functional Nanomaterials*, 2, BDJOC3.
- Artero, V. and Fontecave, M., 2011. Light-driven bioinspired water splitting: Recent developments in photoelectrode materials. *Comptes Rendus Chimie*, 14(9), 799-810.
- Bai, J., Wang, K., Feng, J., Xiong, S.J.A.A.M. and Interfaces, 2015. Zno/coo and znco2o4 hierarchical bipyramid nanoframes: Morphology control, formation mechanism, and their lithium storage properties. 7(41), 22848-22857.
- Bai, S., Jiang, J., Zhang, Q. and Xiong, Y.J.C.S.R., 2015. Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. 44(10), 2893-2939.
- Bard, A., 2017. Standard potentials in aqueous solution. Routledge, pp.
- Bard, A.J. and Fox, M.A., 1995. Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts of Chemical Research*, 28(3), 141-145.
- Bashar, S.A., 1998. Study of indium tin oxide (ito) for novel optoelectronic devices.
- Becquerel, M.J.C.r.h.d.s.d.l.A.d.s., 1839. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. 9, 561-567.
- Berglund, S., Flaherty, D., Hahn, N., Bard, A. and Mullins, C., 2011. Photoelectrochemical oxidation of water using nanostructured bivo4 films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115.
- Bhattacharya, P., Joo, T., Kota, M. and Park, H.S.J.C.I., 2018. Coo nanoparticles deposited on 3d macroporous ozonized rgo networks for high rate capability and ultralong cyclability of pseudocapacitors. 44(1), 980-987.
- Bica, E., Stefan, M., Laura, M., Indrea, E., Popescu, I. and Popovici, E.-J., 2009. Characterization of some tungsten trioxide thin films obtained by dip-coating. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-SYMPOSIA*, 1, 1011-1014.
- Bolton, J.R., Strickler, S.J. and Connolly, J.S., 1985. Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water. *Nature*, 316(6028), 495-500.

- Bolton, J.R.J.S.e., 1996. Solar photoproduction of hydrogen: A review. 57(1), 37-50.
- Brillet, J., Grätzel, M. and Sivula, K., 2010. Decoupling feature size and functionality in solution-processed, porous hematite electrodes for solar water splitting. *Nano Letters*, 10(10), 4155-4160.
- Chebotareva, A.B., Untila, G.G., Kost, T.N., Jorgensen, S. and Ulyashin, A.G., 2007. Ito deposited by pyrosol for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 515(24), 8505-8510.
- Chellathurai, R., Venkatesh, R., Jothivnkatachalam, K., Nithya, A., Benjamin, B., Raj, A. and Chinnappanadar, S., 2015. Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine b and direct red using cobalt oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 41.
- Chen, X., Wang, S., Su, C., Han, Y., Zou, C., Zeng, M., Hu, N., Su, Y., Zhou, Z., Yang, Z.J.S. and Chemical, A.B., 2020. Two-dimensional cd-doped porous co₃o₄ nanosheets for enhanced room-temperature no₂ sensing performance. 305, 127393.
- Chen, Y., Zhu, G., Hojamberdiev, M., Gao, J., Zhu, R., Wang, C., Wei, X. and Liu, P.J.J.o.h.m., 2018. Three-dimensional ag₂o/bi₅o₇i p–n heterojunction photocatalyst harnessing uv–vis–nir broad spectrum for photodegradation of organic pollutants. 344, 42-54.
- Cox, C.R., Lee, J.Z., Nocera, D.G. and Buonassisi, T., 2014. Ten-percent solar-to-fuel conversion with nonprecious materials. 111(39), 14057-14061.
- Crawford, S., Thimsen, E. and Biswas, P., 2009. Impact of different electrolytes on photocatalytic water splitting. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, H346-H351.
- Dare-Edwards, M.P., Goodenough, J.B., Hamnett, A. and Trevellick, P.R.J.J.o.t.C.S., *Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1983. Electrochemistry and photoelectrochemistry of iron (iii) oxide. 79(9), 2027-2041.
- Du, P. and Eisenberg, R., 2012. Catalysts made of earth-abundant elements (co, ni, fe) for water splitting: Recent progress and future challenges. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 6012-6021.
- Dubey, S., Kumar, J., Kumar, A. and Sharma, Y.C., 2018. Facile and green synthesis of highly dispersed cobalt oxide (co₃o₄) nano powder: Characterization and screening of its eco-toxicity. *Advanced Powder Technology*, 29(11), 2583-2590.
- Duzhko, V., Timoshenko, V.Y., Koch, F. and Dittrich, T.J.P.R.B., 2001. Photovoltage in nanocrystalline porous tio 2. 64(7), 075204.
- El Agammy, E.F., Hasaneen, M., Essawy, A., Moustafa, S.M.N., Ezzat, G. and Nassar, A.M.J.P.S., 2023. Effect of nd:Yag pulsed laser on the antibacterial activity and physical properties of newly synthesized composites, cdo/co₃o₄ and ag/cdo/co₃o₄. 99.
- Farrukh, M.A., Heng, B.T. and Adnan, R., 2010. Surfactant-controlled aqueous synthesis of sno₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods. *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 537-550.
- Fujishima, A. and Honda, K.J.n., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. 238(5358), 37-38.

- Gonçalves, B.F., Martins, P.M., LaGrow, A.P., Botelho, G., Salonen, L.M., Lanceros-Méndez, S. and Kolen'ko, Y.V., 2021. Large-scale aqueous synthesis of Cu(In,Ga)Se_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *Dalton Transactions*, 50(45), 16819-16828.
- Gopinath, S., Mayakannan, M. and Vetrivel, S.J.C.I., 2022. Structural, optical, morphological properties of silver doped cobalt oxide nanoparticles by microwave irradiation method. 48(5), 6103-6115.
- Gordon, R.G., 2000. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25(8), 52-57.
- Granqvist, C.G., 2007. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17), 1529-1598.
- Gupta, J. and Ahmed, A.S.J.P.B.C.M., 2020. Interfacial exchange coupling and defects driven magnetic and optical properties of Co_3O_4 - NiO nanocomposites. 599, 412383.
- Hagfeldt, A., Lindström, H., Södergren, S. and Lindquist, S.-E.J.J.o.E.C., 1995. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO_2 films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. 381(1-2), 39-46.
- Hamberg, I. and Granqvist, C.G., 1986. Evaporated Sn -doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*, 60(11), R123-R160.
- Hamelmann, F.U., 2014. Transparent conductive oxides in thin film photovoltaics. *Journal of Physics: Conference Series*, 559(1), 012016.
- Haussener, S., Xiang, C., Spurgeon, J.M., Ardo, S., Lewis, N.S. and Weber, A.Z., 2012. Modeling, simulation, and design criteria for photoelectrochemical water-splitting systems. *Energy & Environmental Science*, 5(12), 9922-9935.
- Henríquez, R., Mestra-Acosta, A.S., Grez, P., Muñoz, E., Sessarego, G., Navarrete-Astorga, E. and Dalchiele, E.A.J.R.a., 2023. High-performance asymmetric supercapacitor based on a $\text{CdCo}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ composite supported on Ni foam—part ii: A three-electrode electrochemical study. 13(15), 10068-10081.
- Hill, J. and Choi, K.-S., 2012. Effect of electrolytes on the selectivity and stability of n-type WO_3 photoelectrodes for use in solar water oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 7612–7620.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W.J.C.r., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. 95(1), 69-96.
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L. and Wang, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-260.
- Honda, K.J.J.o.p. and Chemistry, p.A., 2004. Dawn of the evolution of photoelectrochemistry. 166(1-3), 63-68.
- Hong, Y., Li, C., Yin, B., Li, D., Zhang, Z., Mao, B., Fan, W., Gu, W. and Shi, W.J.C.E.J., 2018. Promoting visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline by an efficient and stable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ core/shell nanocomposite. 338, 137-146.

- Hu, H.-L., Wang, S., Hou, M.-S., Liu, F.-S., Wang, T.-Z., Li, T.-L., Dong, Q.-Q. and Zhang, X., 2017. Preparation of p-cofe₂o₄/n-cds by hydrothermal method and its photocatalytic hydrogen production activity. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 33, 590-601.
- Ivanova-Kolcheva, V., Sygellou, L. and Stoyanova, M.J.A.C.S., 2020. Enhanced catalytic degradation of acid orange 7 dye by peroxymonosulfate on co₃o₄ promoted by bi₂o₃. 67(2), 609-621.
- Iwase, A., Ng, Y.H., Ishiguro, Y., Kudo, A. and Amal, R.J.J.o.t.A.C.S., 2011. Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in z-scheme photocatalytic water splitting under visible light. 133(29), 11054-11057.
- Jafari, S., Nezamzadeh-Ejhieh, A.J.J.o.c. and science, i., 2017. Supporting of coupled silver halides onto clinoptilolite nanoparticles as simple method for increasing their photocatalytic activity in heterogeneous photodegradation of mixture of 4-methoxy aniline and 4-chloro-3-nitro aniline. 490, 478-487.
- Jeong, H., Jeon, T., Jang, J., Choi, W. and Park, H., 2013. Strategic modification of bivo 4 for improving photoelectrochemical water oxidation performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 9104-9112.
- Jing, D., Guo, L., Zhao, L., Zhang, X., Liu, H., Li, M., Shen, S., Liu, G., Hu, X., Zhang, X., Zhang, K., Ma, L. and Guo, P., 2010. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 7087-7097.
- Kadi, M.W., El-Hout, S.I., Shawky, A. and Mohamed, R.M.J.J.o.t.T.I.o.C.E., 2022. Enhanced mercuric ions reduction over mesoporous s-scheme lafeo₃/zno pn heterojunction photocatalysts. 138, 104476.
- Kamat, P., Tvrđy, K., Baker, D. and Radich, J., 2010. Beyond photovoltaics: Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. *Chemical reviews*, 110, 6664-6688.
- Kamat, P.V., Tvrđy, K., Baker, D.R. and Radich, E.J.J.C.r., 2010. Beyond photovoltaics: Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. 110(11), 6664-6688.
- Kazazi, M., Norouzi, M., Moradi, B.J.O. and Electronics, Q., 2021. Enhanced photocatalytic activity and magnetic properties of cnts/sn-doped co₃o₄ nanocomposite. 53(4), 167.
- Keerthana, S., Yuvakkumar, R., Kumar, P.S., Ravi, G., Vo, D.-V.N. and Velauthapillai, D.J.C., 2021. Influence of tin (sn) doping on co₃o₄ for enhanced photocatalytic dye degradation. 277, 130325.
- Khairnar, S.D. and Shrivastava, V.S., 2019. Facile synthesis of nickel oxide nanoparticles for the degradation of methylene blue and rhodamine b dye: A comparative study. *Journal of Taibah University for Science*, 13(1), 1108-1118.
- Khaselev, O., Bansal, A. and Turner, J.A., 2001. High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(2), 127-132.
- Kim, J.K., Shin, K., Cho, S.M., Lee, T.-W. and Park, J.H., 2011. Synthesis of transparent mesoporous tungsten trioxide films with enhanced photoelectrochemical response:

- Application to unassisted solar water splitting. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1465-1470.
- Kim, M.-J., 2023. A study on optimal indium tin oxide thickness as transparent conductive electrodes for near-ultraviolet light-emitting diodes. 16(13), 4718.
- Kiziltaş, H. and Tekin, T.J.C.E.C., 2017. Increasing of photocatalytic performance of tio₂ nanotubes by doping ags and cds. 204(8), 852-857.
- Koriche, N., Bouguelia, A., Aider, A. and Trari, M., 2005. Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite cualo₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 693-699.
- Kroke, E., Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., Noll, B. and Norman, A.D.J.N.J.o.C., 2002. Tri-s-triazine derivatives. Part i. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic c₃n₄ structures. 26(5), 508-512.
- Leelavati, Singh, J., Bhardwaj, P.J.J.o.S. and Magnetism, N., 2022. Transition metal (mn, ni) co-doped cdo nanoparticles: Demonstration of structural, optical, and magnetic properties. 35(6), 1575-1585.
- Lewis, B.G. and Paine, D.C., 2000. Applications and processing of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 25(8), 22-27.
- Li, H., Yu, H., Quan, X., Chen, S., Zhang, Y.J.A.a.m. and interfaces, 2016. Uncovering the key role of the fermi level of the electron mediator in a z-scheme photocatalyst by detecting the charge transfer process of wo₃-metal-gc₃n₄ (metal= cu, ag, au). 8(3), 2111-2119.
- Liang, Y.-C., You, S.-Y. and Chen, B.-Y.J.I.J.o.M.S., 2022. Crystal design and photoactivity of tio₂ nanorod template decorated with nanostructured bi₂s₃ visible light sensitizer. 23(19), 12024.
- Liu, X., Yang, Z. and Zhang, L.J.J.o.H.M., 2021. In-situ fabrication of 3d hierarchical flower-like β-bi₂o₃@ coo z-scheme heterojunction for visible-driven simultaneous degradation of multi-pollutants. 403, 123566.
- Luan, J. and Chen, J., 2012. Photocatalytic water splitting for hydrogen production with novel y₂msbo₇ (m = ga, in, gd) under visible light irradiation. 5(11), 2423-2438.
- Lungu, M.-V., Tălpeanu, D., Marin, M., Marinescu, V., Cîrstea, C.D., Pătroi, D., Sbarcea, G. and Barbu, A., 2021. Preliminary study on spark plasma sintered sno₂-based composites as potential candidates for varistor applications. 6th Int. Conf. on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'21).
- Ma, K., 2017. Photocatalytic bionanomaterials for renewable energy. University of Colorado at Boulder,
- Maeda, K.J.A.C., 2013. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. 3(7), 1486-1503.
- Marsen, B., Miller, E., Paluselli, D. and Rocheleau, R., 2007. Progress in sputtered tungsten trioxide for photoelectrode applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3110-3115.

- Mi, Q., Zhanaidarova, A., Brunschwig, B.S., Gray, H.B. and Lewis, N.S., 2012. A quantitative assessment of the competition between water and anion oxidation at WO_3 photoanodes in acidic aqueous electrolytes. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5694-5700.
- Mohamed, R.M., Ismail, A.A., Basaleh, A.S. and Bawazir, H.A., 2022. Synergistic impact of two-dimensional $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposites for improved photocatalytic performance. *Optical Materials*, 123, 111937.
- Morita, T., 2010. Piezoelectric materials synthesized by the hydrothermal method and their applications. *Materials (Basel)*, 3(12), 5236-5245.
- Murphy, A.B., Barnes, P.R.F., Randeniya, L.K., Plumb, I.C., Grey, I.E., Horne, M.D. and Glasscock, J.A., 2006. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(14), 1999-2017.
- Müller, J., Rech, B., Springer, J. and Vanecek, M., 2004. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy*, 77(6), 917-930.
- Neves, M. and Trindade, T., 2002. Chemical bath deposition of BiVO_4 . *Thin Solid Films*, 406, 93-97.
- Ollis, D.F.J.E.s. and technology, 1985. Contaminant degradation in water. 19(6), 480-484.
- Pan, H., Cao, Y., Zhang, B., Han, J., Bai, Y., Shang, X., Jiang, Z., Tian, X. and Jiang, Z.-J.J.I.J.o.H.E., 2021. Amino functionalized carbon nanotubes supported CoNi@Co-NiO core/shell nanoparticles as highly efficient bifunctional catalyst for rechargeable Zn-air batteries. 46(1), 374-388.
- Panthi, G., Park, M., Kim, H.-Y., Lee, S.-Y., Park, S.-J.J.J.o.I. and Chemistry, E., 2015. Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. 21, 26-35.
- Pelizzetti, E. and Minero, C.J.E.a., 1993. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO_2 particles. 38(1), 47-55.
- Peral, J., Domènech, X., Ollis, D.F.J.J.o.C.T., Biotechnology: International Research in Process, E. and Technology, C., 1997. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. 70(2), 117-140.
- Prévo, M.S. and Sivula, K., 2013. Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(35), 17879-17893.
- Qiao, Z., 2003. Fabrication and study of ITO thin films prepared by magnetron sputtering.
- Rahman, M., Ahmed, J., Asiri, A., Alfaifi, S. and Marwani, H., 2021. Development of methanol sensor based on sol-gel drop-coating $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanoparticles modified gold-coated μ -chip by electro-oxidation process. *Sensors* 2021, 21, 235. Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published ...
- Rongé, J., Bosserez, T., Martel, D., Nervi, C., Boarino, L., Taulelle, F., Decher, G., Bordiga, S. and Martens, J.A., 2014. Monolithic cells for solar fuels. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 7963-7981.

- Saeed, M., Adeel, M., Khan, I., Akram, N. and Muneer, M., 2021. Synthesis of pn coo-zno heterojunction for enhanced visible-light assisted photodegradation of methylene blue.
- Schröder, V., Emonts, B., Janßen, H. and Schulze, H.P., 2004. Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar. *Chemical Engineering & Technology*, 27, 847-851.
- 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.
- Seger, B., Castelli, I.E., Vesborg, P.C.K., Jacobsen, K.W., Hansen, O. and Chorkendorff, I., 2014. 2-photon tandem device for water splitting: Comparing photocathode first versus photoanode first designs. *Energy & Environmental Science*, 7(8), 2397-2413.
- Selli, E., Chiarello, G.L., Quartarone, E., Mustarelli, P., Rossetti, I. and Forni, L., 2007. A photocatalytic water splitting device for separate hydrogen and oxygen evolution. *Chemical Communications*(47), 5022-5024.
- Shao, B., Liu, X., Liu, Z., Zeng, G., Liang, Q., Liang, C., Cheng, Y., Zhang, W., Liu, Y. and Gong, S.J.C.E.J., 2019. A novel double z-scheme photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation. 368, 730-745.
- Shen, Z.-M., Luo, X.-J., Zhu, Y.-Y. and Liu, Y.-S.J.J.o.E.S., 2022. Facile co-deposition of NiO-coo-ppy composite for asymmetric supercapacitors. 51, 104475.
- Shim, M., McDaniel, H. and Oh, N.J.T.J.o.P.C.L., 2011. Prospects for strained type-ii nanorod heterostructures. 2(21), 2722-2727.
- Sinclair, T., Hunter, B., Winkler, J., Gray, H. and Mueller, A., 2014. Factors affecting bismuth vanadate photoelectrochemical performance. *Mater. Horiz.*, 2.
- Singh, S., Mukherjee, D., Dinda, S., Ghosal, S. and Chakrabarty, J.J.R.E., 2020. Synthesis of coo-nio promoted sulfated ZrO_2 super-acid oleophilic catalyst via co-precipitation impregnation route for biodiesel production. 158, 656-667.
- Sivula, K., Formal, F.L. and Grätzel, M., 2009. $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanodes for water splitting: A host scaffold, guest absorber approach. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2862-2867.
- Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T. and Tanaka, K.J.N.m., 2006. All-solid-state z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system. 5(10), 782-786.
- Thambidurai, M., Muthukumarasamy, N., Murugan, N., Agilan, S., Vasantha, S. and Balasundaraprabhu, R., 2010. Development of mathematical model for prediction and optimization of particle size in nanocrystalline CdS thin films prepared by sol-gel spin-coating method. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(6), 1338-1345.

- Thangeeswari, T., George, A.T. and Arun Kumar, A., 2016. Optical properties and ftir studies of cobalt doped zno nanoparticles by simple solution method. *Indian Journal of Science and Technology (Online)*, 9(1), 4.
- Tilley, D., Cornuz, M., Sivula, K. and Graetzel, M., 2010. Light-induced water splitting with hematite: Improved nanostructure and iridium oxide catalysis. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49, 6405-6408.
- Trasatti, S., 1972. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: Iii. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39(1), 163-184.
- Trimm, B.D., 2015. Binary and ternary nano-catalysts as cathode materials in proton exchange membrane fuel cells.pp.
- Vanmaekelbergh, D. and De Jongh, P.J.T.J.o.P.C.B., 1999. Driving force for electron transport in porous nanostructured photoelectrodes. 103(5), 747-750.
- Vinodgopal, K., Hotchandani, S. and Kamat, P.V.J.T.J.o.P.C., 1993. Electrochemically assisted photocatalysis: Titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 97(35), 9040-9044.
- Wang, S., Zhao, L., Huang, W., Zhao, H., Chen, J., Cai, Q., Jiang, X., Lu, C. and Shi, W.J.M.R.B., 2021. Solvothermal synthesis of coo/bivo₄ pn heterojunction with micro-nano spherical structure for enhanced visible light photocatalytic activity towards degradation of tetracycline. 135, 111161.
- Wang, Z., Roberts, R.R., Naterer, G.F. and Gabriel, K.S., 2012. Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16287-16301.
- Wu, H. and Zhang, Z., 2011. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered tio₂ nanotube arrays. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(12), 3202-3207.
- Xi, L., Chiam, S.Y., Mak, W.F., Tran, P.D., Barber, J., Loo, S.C.J. and Wong, L.H., 2013. A novel strategy for surface treatment on hematite photoanode for efficient water oxidation. *Chemical Science*, 4(1), 164-169.
- Yagi, M., Maruyama, S., Sone, K., Nagai, K. and Norimatsu, T., 2008. Preparation and photoelectrocatalytic activity of a nano-structured wo. *Journal of Solid State Chemistry*, 181.
- Yan, Z., Sun, Z., Yue, K., Li, A., Qian, L.J.J.o.A. and Compounds, 2020. Coo/zno nanoclusters immobilized on n-doped 3 d reduced graphene oxide for enhancing lithium storage capacity. 836, 155443.
- Yang, J., Wang, D., Han, H. and Li, C.J.A.o.c.r., 2013. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. 46(8), 1900-1909.
- Yang, L., Hu, Y., Su, M. and Zhang, L.J.L., 2020. Fabrication of dandelion-like p-p type heterostructure of ag₂o@ coo for bifunctional photoelectrocatalytic performance. 36(41), 12357-12365.

- Yang, L., Hu, Y. and Zhang, L.J.C.E.J., 2019. Architecting z-scheme $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CoO}$ with 3d chrysanthemums-like architecture for both photoelectro-oxidization and-reduction performance under visible light. 378, 122092.
- Yu, J., Wang, S., Low, J. and Xiao, W.J.P.C.C.P., 2013. Enhanced photocatalytic performance of direct z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. 15(39), 16883-16890.
- Zeid, E.F.A., Obiedallah, F.M., Abu-Sehly, A.-H., Mohamed, W.A. and Abd El-Aal, M.J.J.o.M.S., 2023. A comparative study of single and bi-doped Co_3O_4 nanocatalysts for the photodegradation of methyl orange dye. 1293, 136203.
- Zhang, X., Wang, X., Chai, J., Xue, S., Wang, R., Jiang, L., Wang, J., Zhang, Z. and Dionysiou, D.D.J.A.C.B.E., 2020. Construction of novel symmetric double z-scheme $\text{BiFeO}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ photocatalyst with enhanced solar-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin. 272, 119017.
- Zhong, M., Hisatomi, T., Kuang, Y., Zhao, J., Liu, M., Iwase, A., Jia, Q., Nishiyama, H., Minegishi, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Niishiro, R., Katayama, C., Shibano, H., Katayama, M., Kudo, A., Yamada, T. and Domen, K.J.J.o.t.A.C.S., 2015. Surface modification of $\text{CoO}(\text{x})$ loaded BiVO_4 photoanodes with ultrathin p-type NiO layers for improved solar water oxidation. 137 15, 5053-5060.
- Zhou, P., Yu, J. and Jaroniec, M.J.A.M., 2014. All-solid-state z-scheme photocatalytic systems. 26(29), 4920-4935.
- Zhurenok, A.V., Vasilchenko, D.B. and Kozlova, E.A.J.I.J.o.M.S., 2022. Comprehensive review on g- C_3N_4 -based photocatalysts for the photocatalytic hydrogen production under visible light. 24(1), 346.
- Zuo, Y., Huang, M., Sheng, W., Xu, Q., Tao, W. and Li, Z.J.I.J.o.H.E., 2022. Highly stable and methanol tolerant oxygen reduction reaction electrocatalyst $\text{Co/CoO/SnO}_2/\text{NC}$ nanocubes by one-step introduction of functional components. 47(2), 917-927.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Mehmet Koray ÇELİK
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Mecidiye Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	