



**NİS DEKORE EDİLMİŞ In_2O_3 /ERGO
FOTOELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ
UYGULAMALARI**

Mertcan SEZGİN

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN
Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı
2025

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**NİS DEKORE EDİLMİŞ In_2O_3 /ERGO FOTOELEKTROTLARIN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ
UYGULAMALARI**

(Electrochemical Synthesis, Characterization and Energy Applications of NiS Decorated
 In_2O_3 /ERGO Photoelectrodes)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mertcan SEZGİN

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Erzurum
Ocak, 2025

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Mertcan SEZGİN tarafından hazırlanan “ **NiS Dekore Edilmiş In₂O₃ /ERGO Fotoelektrotların Elektrokimyasal Sentezi, Karakterizasyonu ve Enerji Uygulamaları**” başlıklı çalışması 07 / 01 / 2025 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Nanobilim ve nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Neslihan ÇELEBİ

Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Ü. Bingül KURT URHAN

Iğdır Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

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

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

Aslı ıslak imzalıdır

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Enstitü Müdürü

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

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN danışmanlığında sunulan “ **NiS Dekore Edilmiş In₂O₃/ERGO Fotoelektrotların Elektrokimyasal Sentezi, Karakterizasyonu ve Enerji Uygulamaları**” 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	3	30
Kuramsal Temeller	8	30
Materyal ve Metot	7	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	2	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	6	25

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

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Mertcan SEZGİN	Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN
7.1.2025	7.1.2025
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

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

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

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

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana danışmanlık yapan, değerli katkılar sağlayan, çalışmalarım süresince engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, yol gösteren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmaların gerçekleşmesi için laboratuvar imkânlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na, Nanobilim ve Nanomühendislik bilim dalındaki hocalarıma ve Fen Bilimleri Enstitüsü'nde görev yapan personele teşekkür ederim.

Mertcan SEZGİN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİS DEKORE EDİLMİŞ In_2O_3 /ERGO FOTOELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ UYGULAMALARI

Mertcan SEZGİN

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Amaç: Gerçekleştirilen tez çalışmasında tek-kapta ve tek-potansiyelde elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) elektrot yüzeyinde indiyum oksit/elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (In_2O_3 /ERGO) nanokompozitlerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Sonrasında, sentezlenen In_2O_3 /ERGO nanokompozitlerinin yüzeylerinin yine elektrokimyasal teknik kullanılarak NiS nanoparçacıkları ile dekore edilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3$ /ERGO elektrotların fotoelektrot olarak kullanımı da araştırılmıştır.

Yöntem: In_2O_3 /ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanmasında $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ve grafen oksit (GO) içeren elektrolit ortamı kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrodu olarak ITO elektrot seçilmiştir. -1,3 V sabit potansiyel 30 dakika süre ile uygulanarak hazırlanan nanokompozitlerin oksit formuna tamamen dönüşebilmesi amacıyla 500 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. In_2O_3 /ERGO nanokompozitlerinin yüzeyinin NiS ile dekore edilmesi için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Hazırlanan $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3$ /ERGO elektrotların yapısal karakterizasyonu Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelendi. Morfolojik karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskopisi ile gerçekleştirildi. Fotoelektrot olarak kullanımı ise fotoakım ölçümlerine göre değerlendirilmiştir.

Bulgular: Hazırlanan $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3$ /ERGO fotoelektrodunun fotoakım yoğunluğu pH'sı 7 olan 0,1 M fosfat tamponu içerisinde 0,2 mA cm⁻² olarak ölçüldü. Bu fotoakım yoğunluğu NiS dekore edilmemiş elektrodun yaklaşık 1,5 katı değerdedir.

Sonuçlar: $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3$ /ERGO elektrodu yüksek fotoakım yoğunluğu sergilemiştir. Bu durum üretilen modifiye yüzeylerin güneş pilleri uygulamaları için elektrot materyali olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal sentez, fotoelektrot, indirgenmiş grafen oksit, indiyum oksit.

Ocak 2025, 65 Sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ENERGY APPLICATIONS OF NIS DECORATED $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ PHOTOELECTRODES

Mertcan SEZGİN

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Purpose: In the thesis study, it was aimed to produce indium oxide/electrochemically reduced graphene oxide ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$) nanocomposites on the surface of an indium tin oxide (ITO) electrode using a one-pot and single-potential electrochemical synthesis method. Afterwards, it was aimed to decorate the surfaces of the synthesized $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanocomposites with NiS nanoparticles using an electrochemical technique. The use of the prepared $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ electrodes as photoelectrodes was also investigated.

Method: In the preparation of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanocomposites using the electrochemical technique, an electrolyte medium containing $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ and graphene oxide (GO) was used. The ITO electrode was selected as the working electrode for electrochemical experiments. Heat treatment was applied at 500°C to completely transform the prepared nanocomposites into oxide form by applying a constant potential of -1.3 V for 30 min. Cyclic voltammetry (CV) technique was used to decorate the surface of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanocomposites with NiS. The structural characterization of the prepared $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ electrodes was investigated using Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy techniques. Morphological characterization was carried out by scanning electron microscopy. Its use as a photoelectrode was evaluated according to photocurrent measurements.

Findings: The prepared $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ photoelectrode's photocurrent density was measured as 0.2 mA cm^{-2} in 0.1 M phosphate buffer solution, approximately 1.5 times that of the undecorated NiS electrode.

Conclusions: The $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ electrode exhibited high photocurrent density, which indicates that the modified surfaces produced can be used as electrode materials for solar cell applications.

Keywords: Electrochemical synthesis, photoelectrode, reduced graphene oxide, indium oxide.

January 2025, 65 Pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	3
Fotoelektrokimyasal Hücreler.....	4
İndiyum Oksit (In_2O_3)	6
Nikel Sülfür (NiS).....	12
Grafen bazlı malzemeler ve ERGO	13
Elektrokimyasal Sentez ve Avantajları	15
Elektrokimyasal sentez yöntemlerinin avantajları	15
Fotoelektrotların enerji uygulamalarındaki avantajları ve gelecek perspektifleri.....	16
MATERYAL VE METOD	18
Materyaller	18
Elektrokimyasal hücreler ve elektrotlar	18
Kimyasallar	20
Tavlama işlemi	21
Dönüşümlü voltametri.....	22
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	23
X-ışını kırınımı.....	24
X-ışını fotoelektron spektroskopisi	26
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	28
Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi	29
Raman spektroskopisi	30
UV-vis absorpsiyon spektroskopisi	33
Fotoakım ölçümleri	34

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	36
In ₂ O ₃ /ERGO Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Depozisyonu ve Karakterizasyonu	36
In ₂ O ₃ /ERGO Nanokompozitlerinin NiS nanoparçacıkları ile Dekorasyonu ve Karakterizasyonu	42
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
KAYNAKÇA	50
ÖZGEÇMİŞ.....	53



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Tez Kapsamında Deneylerde Kullanılan Kimyasalların Listesi ve Kullanım

Amaçları.....	21
---------------	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Fotoelektrokimyasal hücre şekli	4
Şekil 2. In_2O_3 kristal yapısı	7
Şekil 3. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozit ve nanopartiküllerinin XRD spektrumu.....	7
Şekil 4. RGO'nun TEM görüntüsü (A), saf In_2O_3 Nanopartiküllerin TEM görüntüsü (B), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerin TEM görüntüsü (C) ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ Nanokompozitlerin seçilmiş alan elektron kırınım (SAED) deseni (D).	8
Şekil 5. Saf In_2O_3 NP'lerin SEM görüntüsü (A), saf In_2O_3 NP'lerin EDX spektrumları (B), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NC'lerin SEM görüntüsü (C) ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NC'lerin EDX spektrumları (D).....	9
Şekil 6. Saf $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin Raman analizi.....	10
Şekil 7. Saf In_2O_3 NP'lerin ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NP'lerin UV-Vis spektrumları (A) ve bant aralığı enerji hesaplamaları (B).....	11
Şekil 10. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapıları.....	14
Şekil 11. Ag/AgCl referans elektrodu	20
Şekil 12. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar	20
Şekil 13. Protherm marka termal tavlama fırınının fotoğrafı	22
Şekil 14. (a) LSV ve CV teknikleri için elektrot potansiyeli-zaman grafiği. (b) Anodik ve katodik pik barındıran tipik bir dönüşümlü voltamogram.	23
Şekil 15. (a) Örnek bir EIS eşdeğer elektrik devresi. (b) Tipik bir Nyquist diyagramı	24
Şekil 16. X-ışını kırınımı tekniğinin şematik gösterimi	25
Şekil 17. X-ışınlarının katettiği mesafeler ve X-ışını kırınımının oluşumu	26
Şekil 18. (a) X-ışını fotoelektron spektroskopisinin şematik gösterimi. (b) Bazı elementlerin örnek XPS genel spektrumları	27
Şekil 19. Fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi	27
Şekil 20. SEM cihazı bileşenleri	29
Şekil 21. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 22. CCl_4 'ün Raman spektrumu	31
Şekil 23. Raman saçılımına ait enerji diyagramı.....	32
Şekil 24. UV-vis cihazının şematik gösterimi.....	34
Şekil 25. Fotoakım ölçümünün şematik gösterimi.....	35

Şekil 26. ITO elektrodun In^{+3} ve GO çözeltileri (1:1 oranda) içerisinde 100 mV/s tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı	37
Şekil 27. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin XRD deseni	38
Şekil 28. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin Raman spektrumu	38
Şekil 29. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin XPS spektrumu. $\text{In}3d$ (a), $\text{O}1s$ (b) ve $\text{C}1s$ (c) çekirdek seviyelerine ait XPS spektrumları	40
Şekil 30. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin FESEM görüntüleri ve EDS spektrumları	42
Şekil31. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin Ni^{+2} ve tiyoüre elektrolitinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.	42
Şekil 33. NiS dekore edilmiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin FESEM görüntüsü ve EDS spektrumu.....	45
Şekil 34. NiS dekore edilmiş ve edilmemiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin EIS spektrumları	45
Şekil 35. NiS dekore edilmiş ve edilmemiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin UV spektrumları	46
Şekil 35. NiS dekore edilmiş ve edilmemiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin fotoakım cevapları	47

GİRİŞ

Sanayi devrimi itibariyle hızla artan enerji ihtiyacı genel olarak fosil yakıtlarla karşılanmakta iken, fosil yakıtların çevre kirliliğine sebep olması, yenilenebilir olmaması, pahalı olması, işlenebilmesi için yüksek iş gücü gerektirmesi ve son olarak tükenmeye mahkum olması nedeniyle dünya genelinde enerji ihtiyacı doğmuştur. Bununla birlikte, dünya genelindeki teknolojik, ekonomik ve sanayi sektöründeki gelişmeler, dünyadaki nüfusun ve toplumun ihtiyaçlarının zamanla değişmesiyle birlikte dünyadaki enerji ihtiyaç ve talebinin de giderek artmasına neden olmaktadır. Günümüze kadar enerji talebinin önemli bir bölümü, fosil yakıtlar olan petrol, doğal gaz ve kömürden karşılanmaktadır. Günden güne artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılan fosil yakıt rezervleri sürekli olarak azalmaktadır. Enerji ihtiyacının hızla artması, fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar ve bu kaynakların tükenebilirliği, temiz ve sınırsız enerji kaynaklarına olan gereksinimi artırmıştır. Artan enerji talebini karşılamak için alternatif ve temiz enerji kaynaklarının aranması, son yıllarda güneş enerjisine olan ilgiyi artırmıştır. Güneş, temiz ve sürdürülebilir bir kaynak olarak bu alanda en çok dikkat çeken enerji üretim yöntemlerinden biridir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği arasında, güneş enerjisi, sınırsız potansiyeli ve çevresel etkilerden arındırılmış yapısıyla geleceğin enerji sistemlerinin temelini oluşturma potansiyeline sahiptir. Dünya genelinde tüketilen enerjinin büyük bir kısmının ileriki dönemlerde güneş, rüzgar, vb. gibi temiz enerji kaynaklarından üretileceği ve söz konusu kaynaklar içerisinde de güneş ışınlarından sağlanan enerjinin diğerlerine oranla daha yüksek olacağı düşünülmektedir. Yenilenebilir, temiz enerjiye ulaşma ve bunu kullanma yöntemleri arasında, en ilgi çekicilerden birisi olan, sınırsız ve temiz kullanım potansiyeline sahip, güneşten gelen ışığı kullanarak elektrik üreten fotovoltaik enerji teknolojisidir. Fotovoltaik hücreler kullanılarak güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi, sürekli artan enerji ihtiyacının karşılanması probleminin çözümü olarak öngörülmektedir.

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan fotovoltaik sistemler, enerji teknolojilerinin temel taşlarından biridir. Fotovoltaik sistemlerdeki dönüşüm verimliliği, kullanılan malzemelerin optik, elektriksel ve kimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Fotovoltaik hücrelerde yer alan fotoanotlar, güneş ışığını absorbe ederek enerji dönüşüm sürecini başlatır. Bu süreçte, geniş bant aralığına sahip yarı iletken oksit malzemeler önemli bir rol oynar. Geniş bant aralığı (~3.7 eV) ve kimyasal stabilitesi ile dikkat çeken indiyum oksit (In_2O_3), fotovoltaik uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir malzemedir. İndiyum

oksit, optik şeffaflığı ve geniş yüzey alanı sayesinde güneş enerjisi sistemlerinin verimliliğini artırmak için uygun bir seçenektir. Bununla birlikte, bu malzemenin yüzey modifikasyonu ve grafen bazlı malzemelerle birleştirilmesi, enerji dönüşüm performansını daha da geliştirme potansiyeline sahiptir.

Literatürde değişik morfolojileri olan In_2O_3 nanoyapılar kimyasal buhar depozisyonu (Tuzluca vd., 2017), hidrotermal sentez (Padmanathan vd., 2016), termal buharlaştırma ve karbo-termal indirgeme (Huang vd., 2007) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu sentez yöntemlerine kıyasla bu çalışmada kullanılacak yöntem olan elektrokimyasal yöntem; çözelti bileşimi, elektrot materyalinin değiştirilmesi, depozisyon süresi ve potansiyeli gibi çeşitli değişkenlerin kalibre edilmesiyle yapı ve birim kontrolüne imkan sağladığı için diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında öne çıkmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal yöntemler, düşük maliyeti, çevre dostu özellikleri ve sentez koşullarının kontrol edilebilir olması nedeniyle nanomalzeme üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle üretilen nanoyapılar, enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılarak hem performans hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli katkılar sağlamaktadır.

Grafen bazlı malzemelerden biri olan elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO), yüksek yüzey alanı, mekanik dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik özellikleriyle nanokompozit yapılar için vazgeçilmez bir bileşen olmuştur. ERGO'nun In_2O_3 ile birleşimi, hibrit nanoyapılarda daha yüksek enerji dönüşüm verimliliği elde edilmesine olanak sağlar.

NiS, yüksek redoks aktivitesi ve iletkenliği ile dikkat çeken bir malzemedir. Yüzey dekorasyonu için uygun olan bu malzeme, fotokimyasal ve elektrokimyasal uygulamalarda enerji verimliliğini artıran bir bileşen olarak öne çıkmaktadır. NiS ile dekore edilen In_2O_3 /ERGO hibrit nanoyapılar, hem enerji depolama hem de dönüşüm sistemlerinde daha yüksek performans sunmaktadır.

Bu tez kapsamında, geniş bant aralığına ve etkin yüzey yapısına sahip NiS dekore edilmiş In_2O_3 /ERGO nanoyapılarının indiyum kalay oksit kaplı cam elektrot (ITO) yüzeylerinde elektrokimyasal sentezi, kimyasal yapıları ve enerji uygulamaları incelenecektir. Bu malzemelerin geliştirilmesi, gelecekte enerji dönüşüm sistemleri için hem ekonomik hem de çevresel açıdan sürdürülebilir çözümler sunmaktadır.

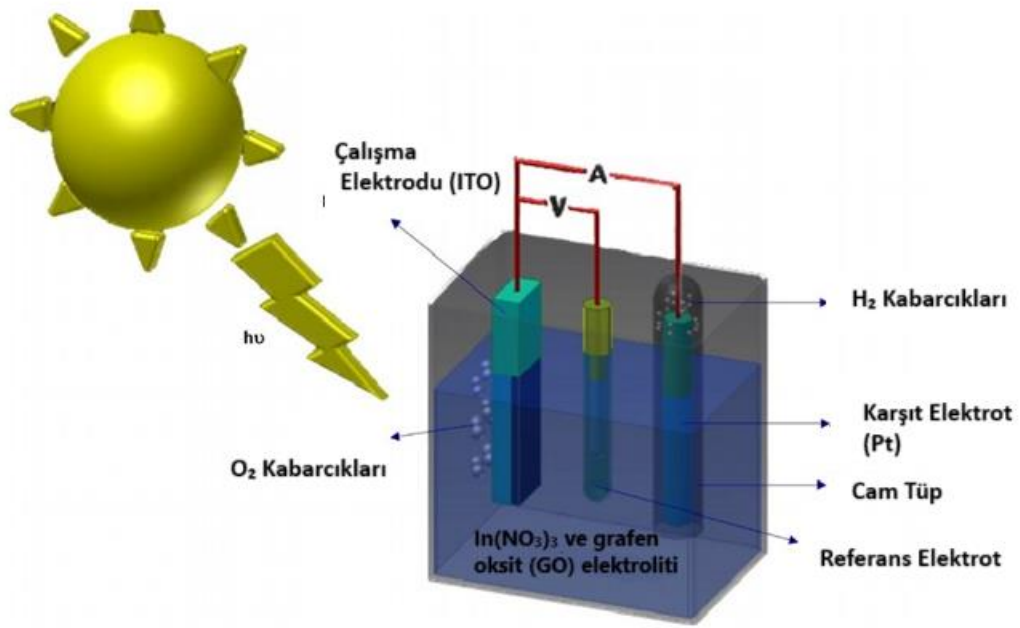
KURAMSAL TEMELLER

Dünya üzerinde teknolojinin ve insan nüfusunun zaman ile beraber giderek artmasından dolayı, enerji gereksinimini karşılamak için yeni enerji kaynakları arayışı başlamıştır. Güneş enerjisi ile elektrik üretimi, güneşin temiz ve sınırsız bir kaynak olmasından dolayı dünya genelinin enerji ihtiyacını karşılayacak güce sahip bir yöntemdir. Yenilenebilir olmasından dolayı gerekli enerjiyi üretmede en güçlü adaylardan birisidir. Bu bağlamda güneş enerjisinin önemi her geçen gün artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin arttığı son yıllarda, silikon güneş pillerine kıyasla ucuz üretim maliyeti ve nispeten yüksek dönüşüm verimi sayesinde, boyaya duyarlı güneş pilleri (BDGP), silikon güneş pillerine rakip olarak sık sık karşımıza çıkmaktadır. Geniş bant enerji aralığına sahip II–VI grubu yarıiletkenler ile diğer bazı metal oksit yapılar, BDGP'ler, sensörler ve nanojeneratörler gibi potansiyel uygulama alanları nedeniyle ilgi çekmektedir. BDGP'lerde en yaygın olarak titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi metal oksit yapılar kullanılmaktadır. Bu tip güneş pillerinde dönüşüm verimini etkileyen önemli faktörler arasında fotoanotun kimyasal bileşimi ve morfolojik özellikleri söylenebilir. Fotoanot elektrodu olarak seçilecek metal oksidin geniş bir bant aralığına sahip olması tercih edilir. Ek olarak; elektrolit çözeltisi içerisinde fotokimyasal olarak kararlı olması da istenilir. Kuantum parçacık duyarlı güneş pilleri (QDSSC'ler) için TiO_2 ve ZnO literatürde en çok çalışılan fotoanotlardır. İndiyum oksit (In_2O_3), TiO_2 ve ZnO 'e alternatif olarak kullanılabilecek geniş bant aralığına ($E_g \approx 3.7$ eV) ve olağanüstü optiksel özelliklere sahiptir (Liu vd., 2005). In_2O_3 süperkapasitörler (Chen vd., 2009), şeffaf ince film transistörler (Shen vd., 2011), alan etkili transistörler (FET) (Zou vd., 2013), panel ekranlar (Jia vd., 2003), ışık yayan diyotlar (LED) (Chen vd., 2011) ve gaz sensörü uygulamaları (Kim vd., 2015) gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. In_2O_3 gelişmiş elektriksel özellikleri ve geniş spesifik yüzey alanı ile enerji depolama alanında giderek daha fazla araştırılmaktadır. Literatürde farklı morfolojilere sahip In_2O_3 nanoyapılar kimyasal buhar depozisyonu (Padmanathan vd., 2017), hidrotermal sentez (Padmanathan vd., 2016), termal buharlaştırma ve karbotermal indirgeme (Huang vd., 2007) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu sentez yöntemlerine kıyasla elektrokimyasal yöntem; depozisyon süresinin, depozisyon potansiyelinin, çözelti bileşiminin ve elektrot yapısının değiştirilmesi gibi çeşitli parametrelerin ayarlanmasıyla, yapı ve boyut kontrolüne imkan verdiği için diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Özellikle substrat yüzeyinde doğrudan malzeme oluşumuna olanak tanır. Elektrokimyasal yöntemde ağır, pahalı

kimyasallar ve yüksek sıcaklık veya yüksek basınç ortamına ihtiyaç duyulmaması da ticarileşme anlamında ekonomik maliyeti düşürmektedir.

Fotoelektrokimyasal Hücreler

Fotoelektrokimyasal hücreler, güneş enerjisini doğrudan kimyasal enerjiye dönüştüren sistemlerdir. Bu hücreler, fotokatalitik reaksiyonları kullanarak çevresel kirliliği azaltabilir, enerji üretimini sürdürülebilir hale getirebilir ve yenilenebilir enerji üretiminde önemli bir rol oynayabilir. Fotoelektrokimyasal hücrelerin temel işlevi, ışık enerjisinin kimyasal reaksiyonlara dönüştürülmesi, özellikle suyun fotolizi gibi proseslerde hidrojen gazının üretimidir (Şekil 1). Fotokataliz ve elektrokataliz süreçlerini birleştiren bu hücreler, hidrojen üretimi, karbon dioksit indirgeme ve diğer enerji dönüşümleri gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara sahiptir.



Şekil 1. Fotoelektrokimyasal hücre şekli

Fotoelektrokimyasal hücreler, fotovoltaiik hücrelerden farklı olarak yalnızca elektrik üretmekle kalmaz, aynı zamanda enerji depolama ve dönüşüm için kimyasal reaksiyonları da katalize eder. Fotoelektrokimyasal hücrelerin avantajları, düşük maliyetli ve çevre dostu enerji üretimi sağlamaları, aynı zamanda sürdürülebilir enerji çözümleri sunmalarıdır. Fotokataliz, ışık enerjisinin bir materyalin yüzeyinde kimyasal reaksiyonları tetiklemesi sürecidir. Elektrokataliz ise, elektrot üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ifade eder. Fotoelektrokimyasal hücrelerde, bir fotokatalitik elektrot ışık enerjisini alır ve kimyasal

reaksiyonları başlatır. İkinci elektrot, bu reaksiyonun tamamlanması için gerekli olan elektron transferini gerçekleştirir.

Bir fotoelektrokimyasal hücrede, iki temel bileşen bulunur: **fotoelektrot** ve **karşı elektrot**. Fotoelektrot, ışığı emerek enerjiye dönüştüren elektrot olup, genellikle fotokatalitik bir materyalden yapılır. Bu elektrot, ışık enerjisinin elektrona dönüştürülmesiyle bir elektrik akımı oluşturur. Karşı elektrot ise bu elektrik akımını tamamlar ve genellikle oksidasyon veya indirgeme reaksiyonlarına ev sahipliği yapar. Fotoelektrotlar, genellikle yarı iletken özellik gösteren materyallerden yapılır ve bu materyaller, ışıkla etkileşime girerek yüksek verimlilikle elektron ve delik (pozitif yük taşıyan boşluk) üretir. Üretilen elektronlar, elektrot üzerinde oksidasyon-reduksiyon reaksiyonlarını başlatırken, delikler karşı elektrotla reaksiyona girer.

Bir fotokatalitik materyal, güneş ışığına maruz kaldığında, ışık fotonları yarı iletkende bulunan elektronları serbest bırakır. Bu serbest elektronlar, karşı elektrot üzerinden oksidasyon reaksiyonlarına katılabilirken, ortaya çıkan delikler karşı elektrot üzerinde indirgeme reaksiyonlarını başlatır. Bu süreç, **fotokimyasal reaksiyonlar** olarak adlandırılır ve fotoelektrotların fotokatalitik etkinliğine bağlı olarak verimli bir şekilde gerçekleşir. Fotokataliz reaksiyonları, ışık enerjisinin kimyasal bağları kırarak yeni bileşikler oluşturmasını sağlar. Fotoelektrotlar, **fotokatalitik özelliklere** sahip olmalı, yani ışık enerjisini alarak kimyasal reaksiyonları tetikleyebilmelidir. Ayrıca, bu elektrotların **elektrokatalitik özellikleri**, reaksiyonları hızlandırmak ve verimliliği artırmak için gereklidir. Fotoelektrotlar, yüksek elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip olmalıdır, böylece elektronların hızlı ve verimli bir şekilde taşınması sağlanır. Fotoelektrotlar, ışık enerjisini kimyasal reaksiyonları başlatmak için kullanırlar. Özellikle **suyun fotolizi** (su moleküllerinin hidrojen ve oksijene ayrılması) gibi reaksiyonlar, fotoelektrotların en yaygın uygulama alanlarındandır. Bu reaksiyonun verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için fotoelektrotların yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olması gerekir. Fotoelektrot, ışık enerjisini emdikten sonra, serbest elektronlar suyun indirgenmesi reaksiyonuna (hidrojen üretimi) katılırken, delikler oksidasyon reaksiyonuna (oksijen üretimi) katılır. Bu reaksiyonlar, hidrojen ve oksijen gazlarının üretimine olanak tanır.

Fotovoltaik sistemlerin verimliliği, kullanılan malzemelerin optik, kimyasal ve elektriksel özelliklerine bağlıdır. Geniş bant aralığına sahip yarı iletken oksitler, güneş ışığını etkili bir şekilde emerek enerji dönüşümünde kritik rol oynar. Tuzluca vd. (2017), güneş enerjisi uygulamalarında kullanılan nanomalzemelerin geniş yüzey alanı ve optik özellikleri nedeniyle enerji dönüşüm süreçlerinde etkin olduğunu göstermiştir.

Fotoelektrotlar, aynı zamanda yük dengelemesi sağlar. Işık enerjisiyle serbest bırakılan elektronlar, negatif yük taşıyan elektron akışını oluşturur. Bu elektronlar, fotokatalitik reaksiyonlarla birlikte, elektrot üzerinde enerji üretim ve kimyasal bağların kırılmasına yol açar. Fotoelektrot, bu süreçlerin etkin bir şekilde sürdürülmesini sağlar ve kimyasal enerji üretimini optimize eder.

Fotoelektrotların verimliliği, kullanılan malzemelerin özelliklerine ve yapılarına büyük ölçüde bağlıdır. Fotoelektrot olarak kullanılan materyallerin, ışık emme, elektron taşıma kapasiteleri ve kimyasal reaksiyonları başlatabilme yetenekleri üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemelerin seçiminde önemli kriterler oluşturur.

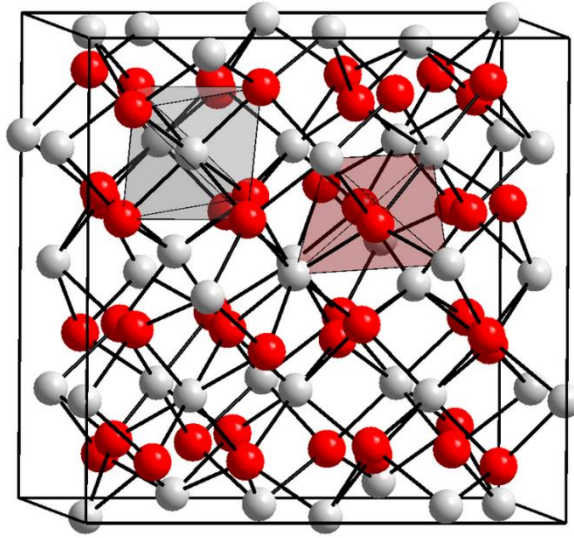
Fotoelektrotlar, sadece enerji üretiminde değil, aynı zamanda enerjiyi depolama sistemlerinde de kullanılabilir. Güneş enerjisiyle hidrojen üretimi ve bunun enerji depolama aracı olarak kullanılması, gelecekteki enerji sistemlerinde önemli bir yer tutacaktır. In_2O_3 /ERGO fotoelektrotları, enerjinin verimli bir şekilde depolanmasına katkı sağlayabilir. Bu malzemeler, fotovoltaiik hücrelerle entegre edilerek, enerji üretimi ve depolama süreçlerinde rol alabilir. Hidrojen gazı, verimli bir enerji taşıyıcısı olduğundan, bu fotoelektrotlar sayesinde güneş enerjisinin depolanması ve gerektiğinde tekrar kullanılması mümkündür.

Fotoelektrotlar, fotoelektrokimyasal hücrelerin en kritik bileşenleridir, ışık enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülürken, elektrokatalitik ve fotokatalitik tepkimelerin verimli şekilde gerçekleştirilmesinde önemli rol oynarlar. Fotoelektrotların verimliliği, kullanılan malzemelerin özelliklerine, ışık emme kapasitesine, elektron taşıma hızına ve stabilizeye bağlıdır. NiS, In_2O_3 , grafen ve WS_2 gibi materyaller, fotoelektrot olarak geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır (Referanslar: Design of $\text{NiS@Ni}_3\text{S}_2/\text{CdS}$ heterostructure with intimate contact interface for sensitive photoelectrochemical detection of lincomycin ; An effective strategy to enhance the photocatalytic performance by forming NiS/rGO heterojunction nanocomposites). Bu materyallerin geliştirilmesi ve optimizasyonu, fotoelektrokimyasal hücrelerin daha verimli hale gelmesini sağlayarak, yenilenebilir enerji üretiminde önemli bir adım atılmasını mümkün kılacaktır.

İndiyum Oksit (In_2O_3)

İndiyum oksit (In_2O_3) yüksek elektriksel iletkenliği ve iyi optik özellikleri ile bilinen kristal yapıli bir materyaldir (Şekil 2). In_2O_3 , fotokatalitik uygulamalarda ve güneş hücrelerinde etkin bir şekilde kullanılır. Su fotolizi ve hidrojen üretimi süreçlerinde

fotokatalitik etkinliği oldukça yüksektir. In_2O_3 , geniş bant aralığı (~ 3.7 eV) ve kimyasal stabilitesi nedeniyle fotovoltatik sistemlerde sıklıkla kullanılan bir yarıiletken dir.



şekil 2. In_2O_3 kristal yapısı

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş In_2O_3 nanoyapılar, yüksek yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik özellikleri ile enerji dönüşüm uygulamalarında dikkat çeker. Padmanathan vd. (2016), hidrotermal yöntemle sentezlenen In_2O_3 nanoyapılarının güneş ışığını daha verimli kullandığını göstermiştir. Huang vd. (2007), In_2O_3 nanoyapılarının enerji depolama cihazlarındaki performansını incelemiştir. İndiyum oksit, özellikle fotokatalitik oksidasyon ve enerji depolama uygulamalarında büyük potansiyele sahiptir. In_2O_3 'in fotokatalitik özelliklerini şekillendiren faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Yüzey Etkileşimleri ve Elektron Transferi: In_2O_3 iyi bir elektriksel iletkenlik sağlar, bu da fotokatalitik reaksiyonlar için oldukça faydalıdır. Ayrıca, şeffaf iletken bir malzeme olduğundan, ışık geçişine izin verir ve ışığın fotokatalitik reaksiyonlar için kullanılmasını sağlar.

Stabilite ve Reaktivite: In_2O_3 , fotokatalitik reaksiyonlar sırasında yüksek stabilite gösterir ve oksidasyon reaksiyonları için etkili olabilir.

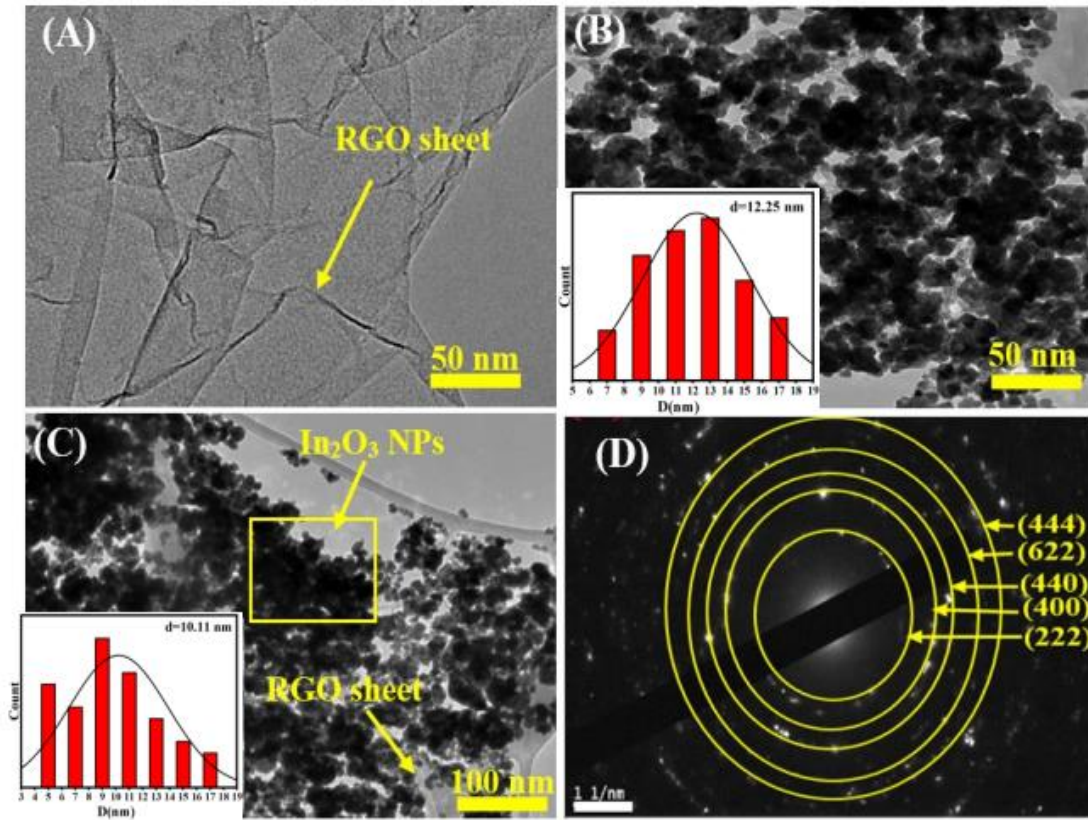
Katalitik zellikler: In_2O_3 'in yüzeyindeki aktif bölgeler, oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırabilir. Bu, özellikle karbon dioksit redüksiyonu ve oksijen evrimi gibi uygulamalarda etkilidir.

şekil 3. In_2O_3 /RGO nanokompozit ve nanopartiküllerinin XRD spektrumu (Aldawood vd., 2023)

Şekil 3. A-B'de mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozit ve nanopartikül numunelerinin kristal yapısı ve faz kompozisyonu Alaizeri vd., (2023) tarafından analiz edilmiştir. XRD sepktrogram sonuçları, Ortalama kristal boyutlarının RGO katkısı ile azaldığı, In_2O_3 nanopartiküllerinin RGO yüzeyine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir (Alaizeri vd.2023).

Grafen bazlı indiyum oksit nanopartikülleri (In_2O_3 NP'leri), litaretürde, yüksek verimli süperkapasitörler, gaz algılama sensörleri, enerji depolama aygıtları, biyo tıp ve su iyileştirme gibi uygulamalar için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

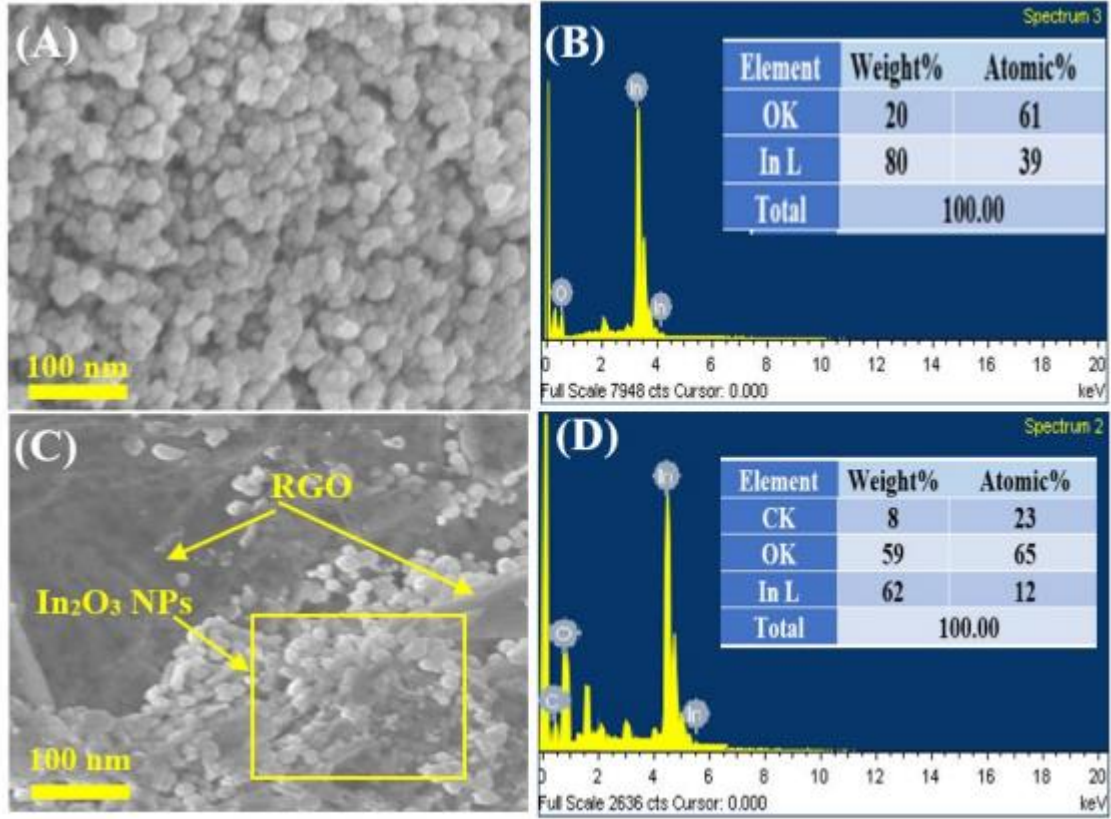
Aynı araştırma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerin morfolojilerini ve parçacık boyutlarını karakterize etmek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi uygulanmıştır (Alaizeri vd., 2023).



Şekil 4. RGO'nun TEM görüntüsü (A), saf In_2O_3 Nanopartiküllerin TEM görüntüsü (B), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerin TEM görüntüsü (C) ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ Nanokompozitlerin seçilmiş alan elektron kırınım (SAED) deseni (D).

Şekil 4.A-D'de RGO, saf In_2O_3 nanopartiküllerinin ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin TEM görüntüleri ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SEAD) deseni sunulmaktadır. Şekil 4.A'da RGO'nun TEM görüntüsünde kırışıklıklar ve kıvrımlar içeren ince ve şeffaf tabakalar olarak gösterildiği görülebilir. Wang ve grubunun yaptığı çalışmada (2022) saf In_2O_3 NP'lerin TEM görüntüsünün (Şekil 4.B), daha önceki bir çalışmada

bulunduğu gibi küresel olarak düzgün bir şekilde dağıldığını gözlemlemişlerdir. Şekil 4.C'de gösterildiği gibi, In_2O_3 NP'ler, RGO ve In_2O_3 NP'ler arasındaki etkileşim sayesinde homojen bir dağılımla RGO tabakalarının yüzeyinde oluşmuştur. TEM görüntülerinin sonucu, In_2O_3 NP'lerin yeni $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NC'ler olarak RGO tabakasının yüzey alanına başarıyla tutturulduğunu ortaya koymuştur.

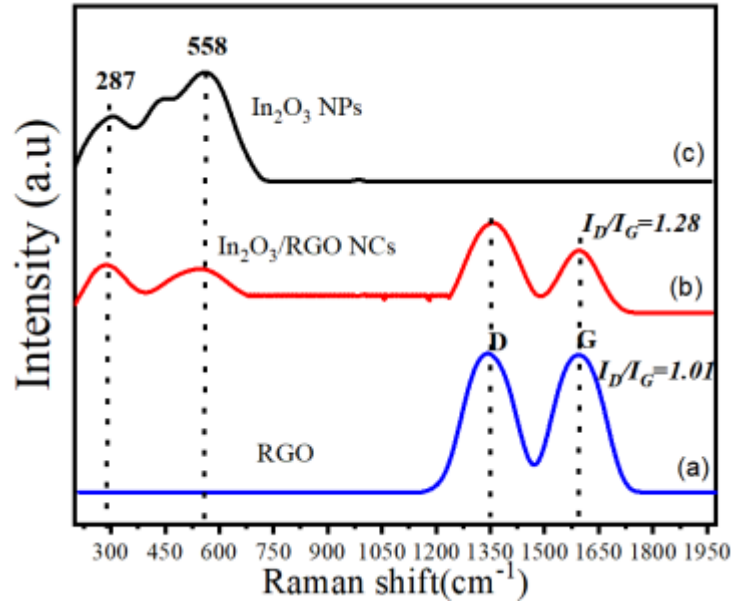


Şekil 5. Saf In_2O_3 NP'lerin SEM görüntüsü (A), saf In_2O_3 NP'lerin EDX spektrumları (B), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NC'lerin SEM görüntüsü (C) ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NC'lerin EDX spektrumları (D)

Yine aynı grubun yaptığı çalışmada, Şekil 5.A-D saf In_2O_3 NP'lerin ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NC'lerin EDX spektrumları ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.A'da görüldüğü üzere, saf In_2O_3 NP'leri küresel şekillendirilmiş ve düzgün biçimde dağıtılmıştır. EDX spektrumunda (Şekil 5.B), saf In_2O_3 NP'lerde, oksijen (O) ve indiyum (In) elementlerinin herhangi safsızlık olmaksızın halihazırda olduğunu göstermektedir. Şekil 5.C'de ise In_2O_3 nanopartiküllerinin RGO yüzey alanına saçıldığı ve bağlandığı gözlemlenmektedir. Benzer şekilde, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ Nanokompozitlerindeki element bileşimleri In, O ve C olarak doğrulanmıştır. Bununla birlikte, Şekil 5.A-D, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinde In, C ve O elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığını ve bu durumun elde edilen EDX sonuçlarıyla tutarlı olduğunu göstermektedir.

Raman spektroskopisi, sentezlenen numunelerin titreşimsel özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir. Şekil 6.A-C'de, RGO, saflaştırılmış In_2O_3

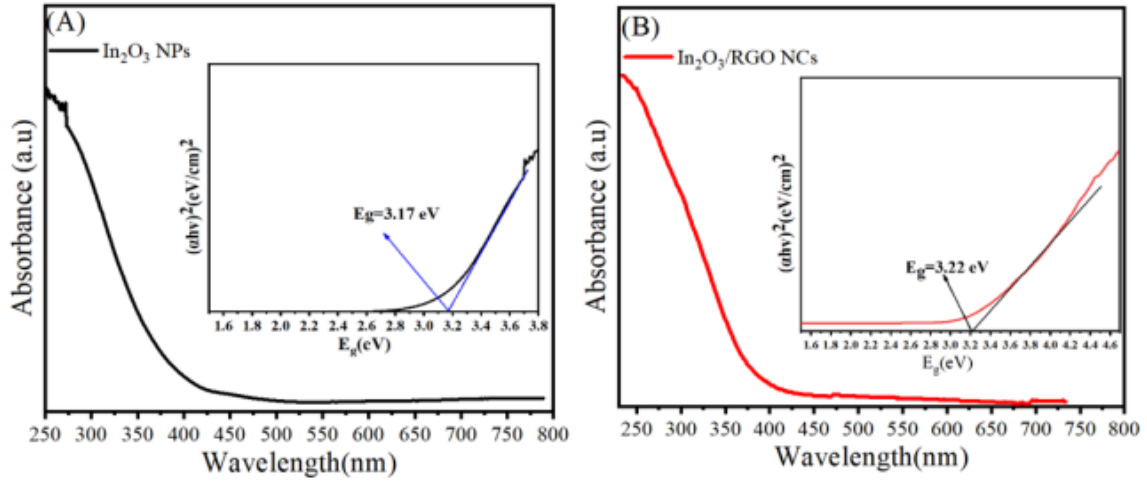
nanopartikülleri ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin Raman spektrumları sunulmuştur (Alaizeri vd., 2023). Şekil 6.a'da, RGO'nun Raman spektrumunun D-bandı (1350 cm^{-1}) ve G-bandı (1595 cm^{-1}) olmak üzere iki farklı pik gösterdiği gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, D-bandı, grafen yapısındaki kusurlar veya bozukluklarla bağlantılıyken, G-bandı sp^2 hibridize karbon atomlarının E_{2g} titreşim modunu temsil etmektedir, D-bandı ve G-bandı yoğunluklarının oranı (I_D/I_G), grafen yapısındaki düzensizliğin seviyesini yansıtmaktadır. In_2O_3 nanopartiküllerinin Raman spektrumlarında (Şekil 6.c), In_2O_3 'ün E_g moduna denk gelen 558 cm^{-1} civarlarında keskin, ani ve belirgin bir pik gözlemlenmiştir. Ayrıca, In_2O_3 nanopartiküllerinin Raman spektrumlarında, E_{2g} moduna bağlı olarak 287 cm^{-1} 'de ek bir pik de gözlemlenmiştir. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ Nanokompozitlerin Raman spektrumları (Şekil 6.b) RGO ve In_2O_3 nanopartiküllerin bir kombinasyonunu göstermektedir. Saflaştırılmış In_2O_3 nanopartiküller ile karşılaştırıldığında, RGO'nun G-bandı ve D-bandı pikleri spektrumlarda hala gözlemlenmektedir. Önemli bir diğer husus ise, bahse konu pikler, bu tez çalışmasında olduğu gibi, In_2O_3 nanopartiküllerinin Raman spektrumlarıyla ilişkilendirilmiştir. Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlar, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerin RGO ve In_2O_3 nanopartiküller arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 6. Saf $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin Raman analizi

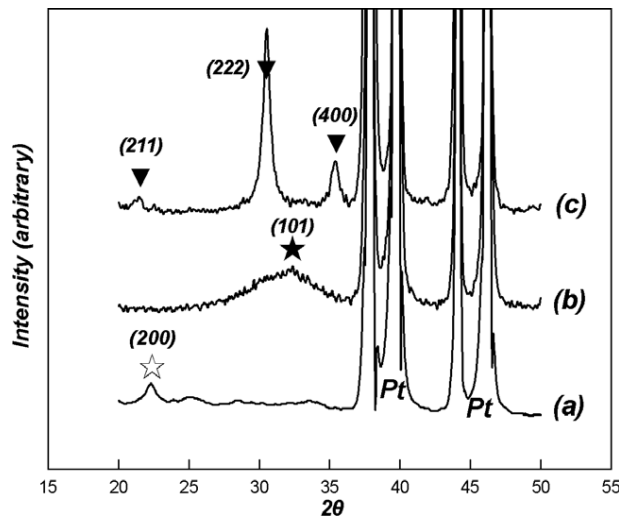
Literatürde (Alaizeri vd., 2023) UV analizi hazırlanan numunelerin optik absorpsiyonunun incelenmesi UV-Vis spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.A ve 7.B, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin ve saflaştırılmış In_2O_3 nanopartiküllerinin absorpsiyon grafiklerini göstermektedir. Saf In_2O_3 nanopartiküllerinin UV-Vis spektrumları (Şekil 7.A) 392 nm 'de belirgin bir absorpsiyon kenarı sunarken, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$

nanokompozitlerinin absorpsiyon pikleri (Şekil 7.B) 405 nm'de gözlemlenmiştir. Bu değerler, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerin absorpsiyon kenarının saf In_2O_3 nanopartiküllerin kıyasla daha yüksek bir dalga boyuna kaydığını göstermiştir. Dolayısıyla, bu fenomen, farklı araştırmacılar tarafından bildirildiği gibi saf In_2O_3 nanopartiküllerde RGO'nun varlığına bağlı olarak $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ 'nun bant aralığı enerjisinde bir azalma olduğunu göstermektedir UV-Vis sonuçları, RGO katkısının fotokatalitik ve biyotıp uygulamaları için In_2O_3 'ün optik özelliklerini geliştirmede rol oynadığını göstermiştir.



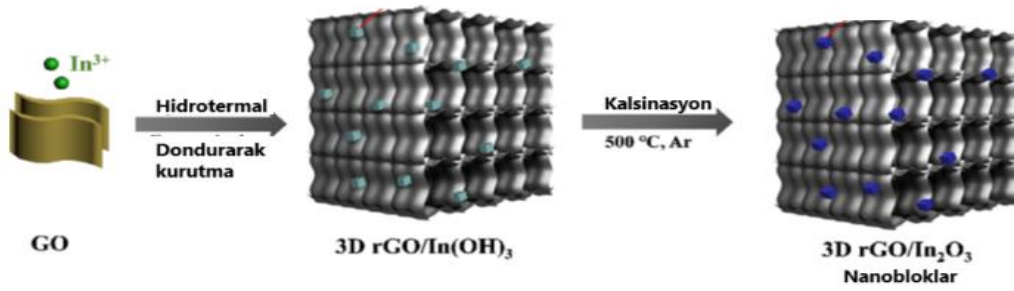
Şekil 7. Saf In_2O_3 NP'lerin ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ NP'lerin UV-Vis spektrumları (A) ve bant aralığı enerji hesaplamaları (B)

In_2O_3 'ün elektrokimyasal sentezine yönelik ilk çalışmalardan birisi Ho vd (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, elektrolit olarak 0,01 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren sulu çözelti kullanılmıştır. Pt elektrot yüzeyinde -1 V sabit potansiyelde 600 saniye süre ile elektrokimyasal depozisyon gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak hazırlanan In_2O_3 'ün 300°C-500°C arasında ısıtıldığında In_2O_3 yapısına tamamen dönüştüğünü göstermişlerdir. Ek olarak; In_2O_3 kaplı filmin yüzey morfolojisinin nano-boyutta homojen bir dağılım gösterdiğini ve film kalınlığının yaklaşık 100 nm olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 8. Sentezlenen In_2O_3 filminin (a), 300°C 'de tavlanan filmin (b) ve 500°C 'de tavlanan filmin (c) XRD spektrumları. ☆ $\text{In}(\text{OH})_3$ ★ InOOH ve ▼ In_2O_3 fazlarını göstermektedir (Ho et al. 2006)

Ma ve çalışma grubu (2019) üç boyutlu indirgenmiş grafen oksit aerogel destekli In_2O_3 nanoküreler (3D rGO/ In_2O_3) içeren nanokompozitlerini hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentez prosedürü ve elde edilen üç boyutlu yapı Şekil 9'da şematizeolarak sunulmuştur. Morfolojik karakterizasyon sonucu, mezogözenekli In_2O_3 nanokürelerinin, yaklaşık 115 nm ortalama çapa sahip olduğunu ve 6 nm ortalama gözenek boyutuna sahip iyi tutulan 3D rGO ağı üzerinde dağıldığını göstermiştir. Bu durum hazırlanan 3D rGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin gaz sensörü olarak yüksek performans sergilemesinin bir sonucu olarak ifade edilmiştir. (Ma vd. 2019). (Referans: Trimethylamine detection of 3D rGO/mesoporous In_2O_3 nanocomposites at room temperature)



Şekil 9. 3D rGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin sentez prosedürü (Z. Ma vd 2019)

Nikel Sülfür (NiS)

NiS, düşük maliyetli ve çevre dostu bir fotoelektrot malzemesidir. Hem fotokatalitik hem de elektrokatalitik etkinlik sergileyen NiS, hidrojen üretiminde etkin bir rol oynar. NiS, yüksek stabiliteye ve geniş bir ışık spektrumu aralığına sahiptir, bu da onu güneş enerjisinden daha verimli yararlanan bir malzeme haline getirir. NiS, düşük maliyeti, yüksek redoks aktivitesi ve iletkenliği nedeniyle enerji dönüşüm sistemlerinde önemli bir malzemedir. Elektrokimyasal sentez yöntemleri, NiS'in yüzeylere hassas bir şekilde kaplanmasını sağlar. NiS, özellikle hidrojen üretimi ve suyun ayrıştırılması gibi fotokatalitik süreçlerde dikkat çeker. NiS'in fotokatalitik potansiyeli, birkaç faktöre dayanır:

Elektron transferi: NiS, iyi bir yarı iletken özellik gösterir ve fotokatalitik reaksiyonlar sırasında elektron ve delik taşımını etkin bir şekilde gerçekleştirebilir.

Stabilite: NiS, su ayrıştırma reaksiyonları için yüksek stabilite sergileyebilir, bu da onu hidrojen üretiminde kullanışlı hale getirir.

Absorpsiyon Özellikleri: NiS, ışığı iyi şekilde emebilir, bu da fotokatalitik etkinliğini artırabilir.

NiS'in fotokatalizle ilişkili en yaygın uygulamaları, **su ayrıştırma** ve **hidrojen üretimi** gibi enerji depolama teknolojilerinde yer alır. Li vd. (2019), hidrotermal yöntemle sentezlenen NiS yapılarının fotovoltaik sistemlerde yüksek performans sunduğunu belirtmişlerdir. Tran vd. (2018), NiS nanoparçacıklarının elektrokimyasal sentezle yüzeylere kaplanması enerji dönüşüm uygulamalarında kritik bir avantaj sağladığını göstermiştir.

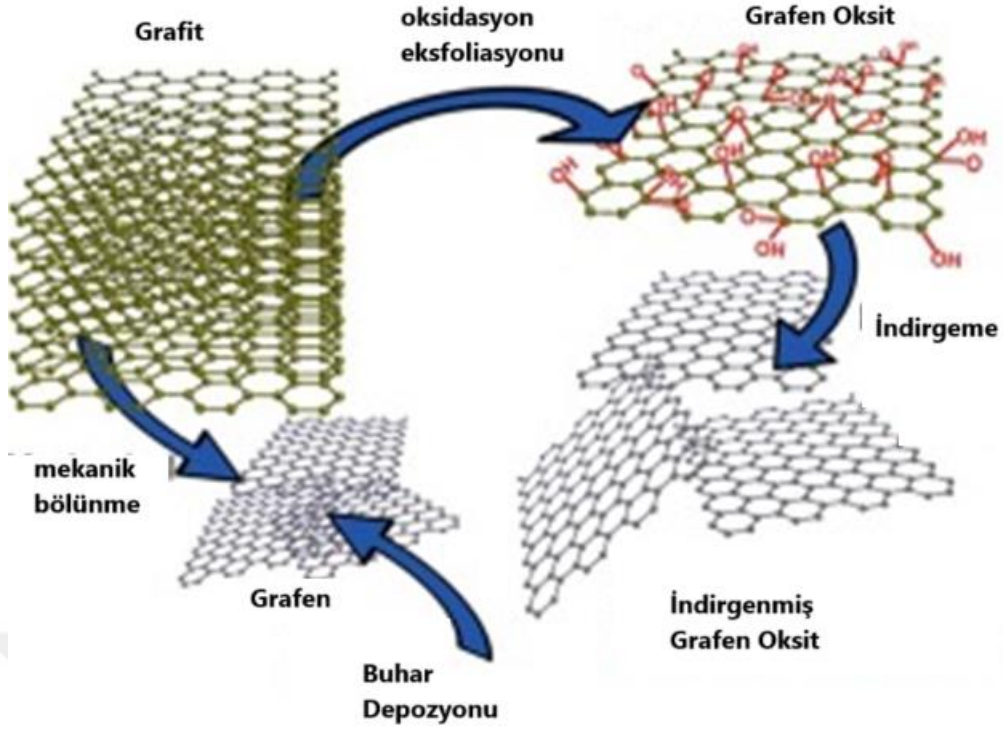
NiS'in sentezi, çoğunlukla buhar biriktirme (CVD), elektrokimyasal veya kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleriyle yapılır. Bu yöntemler, nikel sülfür (NiS) ince filmlerinin yüzeyde belirli bir kalınlıkla birikmesini sağlar.

Ni₃S₂, NiS₂, NiS ve Ni₃S₄ gibi farklı fazlara sahip nikel sülfürler (NiS), elektrokimyasal çalışmalarda gelecek için umut verici elektrot malzemeleri olarak kabul edilmektedirler (Luo vd.,2017). Bunlar arasında NiS, düşük maliyeti, üstün redoks aktivitesi ve yüksek elektron iletim hızı nedeniyle faradayik elektrotlar olarak geniş çapta araştırılmıştır (Li vd., 2019). Son birkaç yılda, çeşitli morfolojilere sahip NiS yapıları, başta hidrotermal yöntem olmak üzere farklı kimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir (Tran vd., 2018). Fakat NiS yapısının elektrokimyasal olarak bir elektrot yüzeyinde hazırlanması ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça azdır. Yüzeyde hazırlanan NiS yapısının sahip olacağı üstün elektriksel ve morfolojik özellikler düşünüldüğünde, NiS modifiye yüzeylerin hazırlanması büyük önem arz etmektedir.

Grafen bazlı malzemeler ve ERGO

Grafen tabanlı malzemeler, geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve mekanik dayanıklılık gibi özelliklere sahiptir. ERGO (elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit), bu özelliklerin enerji uygulamalarında kullanılmasını sağlar.

Grafen, yüksek yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve fotokimyasal stabiliteye sahip olması nedeniyle fotoelektrotlar için tercih edilen bir materyaldir. Grafen, elektron taşıma kapasitesini artırır, bu da fotokatalitik süreçlerin verimliliğini yükseltir. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapıları Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapıları

ERGO, özellikle biyolojik uygulamalarda fotokatalitik özellikleriyle dikkat çeker. Bu malzeme doğal bileşiklerden türeyebilir ve belirli koşullar altında güçlü bir fotokatalitik etki sergileyebilir. ERGO malzemelerinin fotokatalitik özellikleri, aşağıda sunulan faktörlere dayanabilir:

Doğal Biyolojik Yapılar: ERGO, doğal yapılarla uyumlu olabilir ve çevre dostu enerji dönüşüm süreçlerinde kullanılabilir.

Işık Emme ve Elektron Transferi: ERGO materyalleri, belirli dalga boylarındaki ışığı etkili bir şekilde emebilir ve fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılabilir. Bu özellik, özellikle su arıtma ve organik madde parçalanması gibi süreçlerde etkilidir.

ERGO, fotokatalitik reaksiyonlar için doğal ve sürdürülebilir bir alternatif olarak, çevre dostu uygulamalarda özellikle tercih edilebilir. Bu malzeme genellikle **su arıtma**, **atık su arıtımı**, ve **organik kirleticilerin parçalanması** gibi alanlarda kullanılır. Luo vd. (2017), ERGO ile modifiye edilmiş yüzeylerin enerji dönüşüm verimliliğini artırdığını vurgulamıştır. Chen vd. (2009), ERGO'nun enerji depolama cihazlarında uzun döngü ömrü sağladığını göstermiştir.

NiS, In_2O_3 ve ERGO yüzeyinin birleşimi, genellikle elektrokimyasal ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılan çok önemli bir yüzey yapısının oluşturulmasına yönelik bir süreçtir. NiS'in In_2O_3 /ERGO yüzeyine dekore edilmesi, tipik olarak nanoteknolojik yöntemler ve

çeşitli yüzey işleme teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir. Bu tür bir dekorasyon, özellikle fotovoltaiik hücreler, elektrokatalizörler ve enerji depolama sistemleri gibi uygulamalarda çok büyük önem taşır.

Elektrokimyasal Sentez ve Avantajları

Elektrokimyasal yöntemler, malzeme sentezinde düşük maliyetli ve çevre dostu bir alternatif sunar. Depozisyon potansiyeli, süresi ve çözelti bileşiminin kontrol edilebilirliği, bu yöntemin avantajlarından. Elektrokimyasal sentezle üretilen nanomalzemeler, enerji dönüşüm uygulamalarında yüksek performans sunmaktadır. Elektrokimyasal sentez yöntemleri, elektrotlar ve elektriksel akımlar kullanarak kimyasal reaksiyonları gerçekleştiren, çevre dostu ve genellikle enerji verimli olan kimyasal sentez süreçleridir. Bu yöntemler, özellikle istenmeyen yan ürünlerin minimumda tutulmasını sağlar ve reaksiyonları daha kontrollü bir şekilde yapma imkanı sunar. Elektrokimyasal sentez, endüstriyel kimya, enerji depolama, çevre koruma ve biyoteknoloji gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptir.

Elektrosentez: Elektrotlar aracılığıyla, bir bileşiğin iyonlarını indirgeme veya oksitleme reaksiyonları kullanarak kimyasal bileşiklerin üretildiği bir yöntemdir. Genellikle metal, organik veya inorganik bileşiklerin sentezi için kullanılır.

Elektroliz: Elektroliz, bir çözelti içindeki iyonları hareket ettirerek bileşiklerin ayrıştırılması işlemidir. En yaygın örneklerinden biri, suyun elektrolizi ile hidrojen ve oksijen gazlarının elde edilmesidir.

Galvanostatik ve Potansiyostatik Yöntemler: Bu yöntemlerde belirli bir akım (galvanostatik) veya belirli bir potansiyel (potansiyostatik) uygulanarak elektrokimyasal reaksiyonlar kontrol edilir. Reaksiyonların hızları ve ürünlerin oluşumu, uygulanan parametrelere bağlı olarak değiştirilir.

Elektrokataliz: Elektrokataliz, elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiyi dönüştürmek için katalizörlerin kullanıldığı bir elektrokimyasal yöntemdir. Örneğin, yakıt hücrelerinde oksijen gazının indirgenmesi veya hidrojen gazının oksidasyonu gibi reaksiyonlar elektrokataliz ile yapılabilir.

Elektrokimyasal sentez yöntemlerinin avantajları

Çevre Dostu: Elektrokimyasal yöntemler genellikle düşük sıcaklıkta ve basınçta çalıştığı için enerji tüketimi düşer ve çevreye zararlı yan ürünlerin oluşma olasılığı azalır. Ayrıca, çözücüler ve kimyasal reaktörler yerine su ve elektrik gibi daha güvenli maddeler kullanılabilir.

Yüksek Seçicilik ve Kontrol: Elektrokimyasal reaksiyonlar, uygulanan elektriksel parametreler (voltaj, akım yoğunluğu, sıcaklık) ile dikkatlice kontrol edilebilir. Bu, daha spesifik ürünlerin elde edilmesini ve yan reaksiyonların engellenmesini sağlar.

Düşük Enerji Tüketimi: Elektrokimyasal sentez genellikle düşük sıcaklık ve basınç gerektirdiği için, geleneksel ısıt yöntemlere göre daha az enerji gerektirir. Bu da enerji maliyetlerini düşürür.

Hızlı Tepkime Süreleri: Elektrokimyasal yöntemler, bazı reaksiyonların hızını artırabilir ve daha hızlı sonuçlar alınmasını sağlar. Bu, üretim süreçlerini hızlandırarak maliyetleri düşürür.

Yenilenebilir Enerji Entegrasyonu: Güneş enerjisi, elektrokimyasal sentez, rüzgar enerjisi gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre edilebilir. Bu, sürdürülebilir kimyasal üretim süreçlerinin gelişmesine katkı sağlar.

Yüksek Safılık ve Yüksek Verimlilik: Elektrokimyasal sentez ile elde edilen ürünlerin saf olma ihtimali yüksektir, çünkü yan reaksiyonlar minimize edilir. Ayrıca, verimlilik de artırılabilir.

Karmaşık ve Değerli Kimyasalların Üretimi: Elektrokimyasal yöntemler, özellikle organik bileşiklerin ve enerji depolama cihazları (örneğin, bataryalar) için kullanılan özel kimyasalların üretimi konusunda avantaj sağlar.

Yerel Üretim İmkânı: Elektrokimyasal yöntemler, düşük ölçekli ve yerel üretim için uygundur, bu da büyük tesislere olan bağımlılığı azaltabilir.

Sonuç olarak, **NiS'in In₂O₃/ERGO yüzeyine dekore edilmesi**, özellikle enerji depolama, fotokataliz, elektrokataliz ve diğer ileri teknoloji uygulamalarında etkinliği artıran önemli bir teknolojidir, elektrokimyasal sentez yöntemleri çevre dostu, enerji verimli ve kontrollü kimyasal üretim imkanı sunarak, kimya endüstrisinde önemli bir rol oynamaktadır.

Fotoelektrotların enerji uygulamalarındaki avantajları ve gelecek perspektifleri

NiS dekorasyonu ile In₂O₃/ERGO fotoelektrotları, enerji üretimi ve depolama sistemlerinde sağlam bir performans gösterme potansiyeline sahiptir. Bu malzemeler, enerji verimliliği açısından yüksek performans sunmanın yanı sıra, çevre dostu enerji çözümleri geliştirme noktasında da önemli bir adımdır.

Avantajlar:

- Yüksek fotokatalitik verimlilik
- Dayanıklı ve uzun ömürlü malzeme özellikleri

- Düşük maliyetli ve sürdürülebilir enerji üretimi
- Çevre dostu enerji taşıyıcıları (hidrojen gazı)

Gelecek Perspektifleri: Bu malzemelerle ilgili yapılan araştırmaların, enerji uygulamalarında daha geniş bir alanda kullanımını teşvik etmesi beklenmektedir. Ayrıca, üretim süreçlerinin daha verimli hale getirilmesi ve malzeme dayanıklılığının artırılması, bu teknolojiye olan ilgiyi artıracaktır.



MATERYAL VE METOD

Materyaller

Elektrokimyasal hücreler ve elektrotlar

Elektrokimyasal hücreler, tepkime mekanizmalarına göre iki farklı türde olabilir: galvanik ve elektrolitik hücreler. Galvanik hücreler, elektrik enerjisi üretimi için kullanılırken, elektrolitik hücreler dış bir güç kaynağından elektrik alır ve enerji tüketir. Analitik kimya uygulamalarında, her iki hücre tipi de kullanılabilir. Elektrokimyasal deney koşulları oluşturularak, bir galvanik hücre ile uygun koşullarda elektrolitik hücre elde edilebilir.

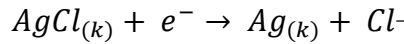
Elektrokimyasal hücreler, elektrot türlerine bağlı olarak iki ve üç elektrotlu olarak iki kategoriye ayrılır. İki elektrot bulunduran hücrelerde, elektroaktif türlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak saptanamaması, potansiyel kontrollü elektroliz yapmanın imkansız hale gelmesi ve elektrot potansiyelinin zamana bağlı olarak değişmesi, bu sistemlerin elektrokimyasal çalışmalarda kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak amacıyla, üç elektrotlu sistemler sıklıkla tercih edilmektedir. Üç elektroda sahip hücrelerde elektrotlar, çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üçe ayrılır. Bu elektrotlar, elektroaktif maddeler ve destekleyici elektrolit içeren çözeltiye daldırılır. Üç elektroda sahip sistemlerde, çalışma elektrodunun potansiyelini belirlemek için referans elektrot kullanılır. Potansiyel değişimlerine bağlı olarak sistemden geçen akım, x-y eksenlerinde görülür. Su bazlı çözelti ortamlarında inert (kimyasal reaksiyonlara girmeyen) elektrotlar kullanılarak potansiyel farklılaştırıldığında anod elektrotta oksijen çıkış reaksiyonu, katot elektrodunda ise hidrojen çıkış reaksiyonu gerçekleşebilir. Ayrıca, çalışma elektrodu yüzeyinden gaz çıkışı meydana geldiğinde, elektrot yüzeyindeki kirlikler de uzaklaştırılabilir.

Referans elektrotlar, kullanılan çözeltinin bileşenlerinden etkilenmeyen, sabit bir yarı hücre potansiyeline sahip ve potansiyel değeri kesin olarak bilinen elektrotlardır. Bu elektrotlar reaksiyonlara katılmazlar. Görevleri, çalışma elektrodunun potansiyelini doğru bir şekilde ölçmektir. Çalışma elektrodu üzerindeki elektroaktif türün yükseltgenme veya indirgenme potansiyellerinin doğru bir biçimde belirlenebilmesi için referans elektroda ihtiyaç duyulur. Ayrıca, referans elektrot kullanımı, çözeltiden kaynaklanan direnç değişimlerini engeller ve çözeltideki ya da bağlantılardaki potansiyel belirsizlikleri ortadan kaldırır.

Elektrokimya uygulamalarında birçok farklı referans elektrot kullanılabilir; bunlardan en temel olanı ise standart hidrojen referans elektrodudur (SHE). SHE, sıfır potansiyel kabul edilmiş olup, diğer elektrotların potansiyelleri bu elektrotta göre belirlenmiştir. SHE, yalnızca bir referans elektrot olarak değil, aynı zamanda pH ölçümleri için indikatör elektrot olarak da kullanılmaktadır. Ancak, SHE'un laboratuvar koşullarında hidrojen basıncının ayarlanmasındaki zorluklar ve reaktif aktivitelerinin tam olarak hazırlanmasındaki güçlükler, bu elektrodun laboratuvar uygulamalarını sınırlamaktadır. SHE'ye alternatif olarak kullanılacak referans elektrotların aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir:

- Kolay hazırlanabilmesi,
- Geriliminin sıcaklıkla değişme katsayısının düşük olması,
- Geriliminin zamana bağlı olarak değişmemesi,
- Belirli bir akım aralığında tersinir olması

SHE'ye alternatif olarak, benzer özelliklere sahip referans elektrotlar genellikle düşük çözünürlüklü tuzlarıyla kaplanmış Hg veya Ag gibi metaller kullanılarak hazırlanır. Bu elektrotlar, çözeltiye daldırıldığında, tuzun anyonlarını içeren ortamda stabil bir potansiyel sağlarlar. Laboratuvar ortamında kolayca üretilen bu elektrotlardan bazıları, doymuş kalomel referans elektrodu (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrodu (Ag/AgCl) gibi elektrotlardır. Elektrokimyasal uygulamalarda en yaygın kullanılan referans elektrot, Ag/AgCl'dir (Şekil 11) ve bu elektroda ait yarı hücre reaksiyonu şu şekildedir:



Ag/AgCl referans elektroduna ait elektrot potansiyeli, aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$E = E^0_{AgCl/Ag} - 0,059 \log a_{Cl^{-}}$$

Ag/AgCl referans elektrodu için elektrot potansiyeli ise, standart hidrojen referans elektrotuna (SHE) göre belirlenir. Bu elektrotun potansiyeli, çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişir, ancak genellikle 25°C'de, 1 M NaCl çözeltisinde yaklaşık +0.197 V olarak kabul edilir. In₂O₃ nanoyapılarının elektrokimyasal olarak sentezinde ve NiS nanopartikülleri ile elektrokimyasal dekorasyonunda yapılan deneysel çalışmalarda, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.



Şekil11. Ag/AgCl referans elektrodu

Elektrokimyasal hücrelerde, devreyi tamamlayarak akışı sağlamak amacıyla karşıt reaksiyonların olduğu elektrot, karşıt elektrot olarak adlandırılır. Bu elektrotlar genellikle Au ve Pt gibi inert metallerle yapılabilir, ancak çeşitli metal ile metal oksit yapıları da karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Tez çalışmasında yapılan elektrokimyasal deneylerde ise, tüm çalışmalarda Pt telden üretilen karşıt elektrotlar tercih edilmiştir. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar, Şekil 12’de örneklerle sunulmuştur.



Şekil 12. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar

Kimyasallar

Bu tez çalışmasında, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi, NiS nanopartikülleriyle dekorasyonu ve fotoelektrot olarak kullanılmasına yönelik yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların kullanım amaçları Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Tez Kapsamında Deneylerde Kullanılan Kimyasalların Listesi ve Kullanım Amaçları

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Markası	Kimyasalın kullanım amacı
GO Dispersiyonu	Sigma-Aldrich	In ₂ O ₃ /ERGO nanokompozitlerinin sentezi
In(NO ₃) ₃	Sigma-Aldrich	In ₂ O ₃ /ERGO nanokompozitinin sentezi
KNO ₃	Sigma-Aldrich	In ₂ O ₃ /ERGO nanokompozitinin sentezi
NiCl ₂	Sigma-Aldrich	NiS dekorasyonu
Tiyoüre	Sigma-Aldrich	NiS dekorasyonu
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Sigma-Aldrich	Elektrokimyasal karakterizasyon
KCl	Sigma-Aldrich	Destekleyici elektrolit
Na ₂ HPO ₄	Sigma-Aldrich	Fotoelektrokimyasal ölçüm
Saf su	-	Çözelti hazırlamada çözücü olarak

Tavlama işlemi

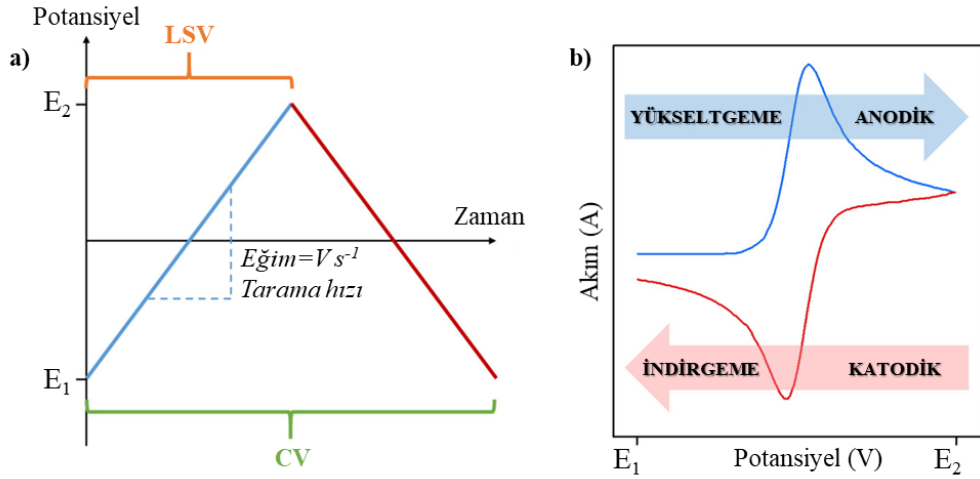
Metal oksit ve metal oksit/ERGO sentezinde, en önemli aşamalardan biri, ara sentez adımlarında meydana gelebilecek metal hidroksit bileşiklerinin ısıtma işlemi, yani tavlama yöntemiyle dönüştürülmesidir. Tavlama süreciyle, metal hidroksitler, yoğunlaşma, kristalleşme kinetiği ve dehidrasyon reaksiyonları (yapıda adsorplanan suyun uzaklaştırılması) aracılığıyla metal oksit formuna dönüşür. Eğer elde edilmek istenen metal oksit, başlangıç sentez adımlarında amorf bir yapıdaysa, tavlama işlemiyle *H₂O'nun yapıdan uzaklaştırılması sağlanarak kristal hale getirilebilir. Ayrıca, farklı polimorf yapıları bulunan metal oksit filmleri, uygun tavlama sıcaklıkları ile farklı polimorf yapılar arasında dönüşüm gösterebilir. Bu tezde gerçekleştirilen deneylerde, termal tavlama fırını olarak Prothern marka bir fırın kullanılmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. Protherm marka termal tavlama fırınının fotoğrafı

Dönüşümlü voltametri

Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen voltametri tekniği, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde, çalışma elektroduna uygulanan gerilim farkının, referans elektroduna karşı ölçülmesi ve bu gerilim farkına bağlı olarak çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında akımın ölçülmesine dayanır. Bu teknikte, kullanılan tetikleme sinyaline göre dört temel varyasyon bulunur: dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV). Bunlar arasında en yaygın kullanılan yöntem dönüşümlü voltametri (CV) olup, bu teknik, üçgen dalga fonksiyonu ile tetiklenen ve sigmoidal (S şekli) akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği bir yöntemdir. CV yönteminde, Şekil 14.a'da gösterildiği gibi, çalışma elektrodunun potansiyeli, sabit bir tarama hızında, referans elektroduna karşı zamanla bir fonksiyon olarak E1 potansiyelinden E2 potansiyeline doğru değiştirilir. E2 potansiyeline ulaşıldığında, potansiyel tarama yönü tersine çevrilir ve aynı hızla E2'den E1'e doğru geri bir tarama yapılır. Bu işlem, istenilen sayıda tekrarlanabilir ve tarama hızı, kullanılan potansiyostatın özelliklerine göre $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ ile 100000 V s^{-1} arasında ayarlanabilir. Tarama işlemi tamamlandıktan sonra, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki ölçülen akım, uygulanan potansiyel ile ilişkilendirilerek grafikleştirilir. Elde edilen bu akım-potansiyel grafiği voltamogram olarak adlandırılır. Şekil 14.b'de tipik bir dönüşümlü voltamogram örneği yer almaktadır.



Şekil 14. (a) LSV ve CV teknikleri için elektrot potansiyeli-zaman grafiği. (b) Anodik ve katotik pik barındıran tipik bir dönüşümlü voltamogram.

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle elde edilen akım ve potansiyel değerleri üzerinden niceliksel analiz yapılabilir. Elektron transferi hızı, yüzeydeki diğer etkileşimlerden daha yüksekse, reaksiyon tersinir olarak değerlendirilir. Tersinir reaksiyonlar için, Randles-Sevcik denklemi (Denklem 1) ile nicel analiz yapılır.

$$I_p = 2.686 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times C_0 \times D^{1/2} \times \nu^{1/2} \quad (1)$$

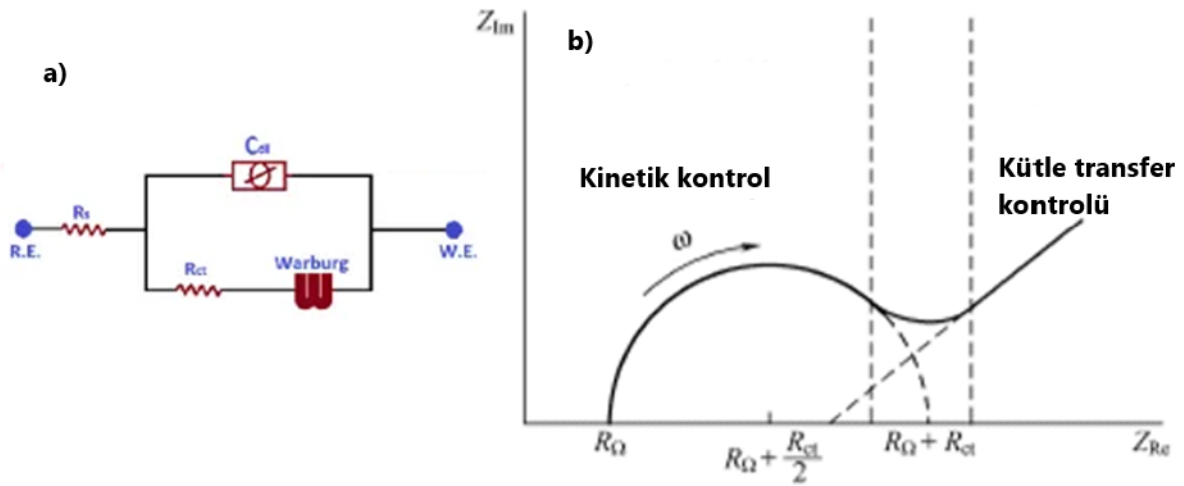
Bu denklemde, I_p (A) pik akımı, A (cm^2) elektrot yüzey alanı, C_0 (mol.L^{-1}) çözeltinin konsantrasyonu, D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) difüzyon katsayısı ve ν (V.s^{-1}) tarama hızını temsil etmektedir. Bu çalışmada, voltametri tekniği kullanılarak, ITO substratı üzerine sentezlenen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ kompoziti ve üzerine elektrokimyasal depozisyon ile eklenen NiS parçacıklarının indirgenme potansiyelleri tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir elektrokimyasal hücreye belirli bir genlik ve frekansla sinüzoidal gerilim (AC) veya akım sinyali uygulanarak, bu sinyale karşılık gelen AC genlik ve faz tepkilerinin ölçülmesini sağlayan bir tekniktir. Bu yöntemde, elektrot ile elektroaktif bileşikler arasındaki etkileşimler, genellikle elektrot ve elektrolit direnci, elektroaktif bileşiklerin yoğunluğu ve yük transfer süreçleri olarak incelenir. EIS tekniğiyle bu etkileşimler, paralel ya da seri bağlı direnç elemanları, sabit faz bileşenleri veya kapasite içeren eşdeğer bir elektrik devresiyle tanımlanabilir (Şekil 15.a). Bu özellik, EIS'i elektrokimyasal sistemlerdeki difüzyon hareketleri, kütle ve yük transfer süreçlerini analiz etmek için oldukça kullanışlı hale getirir. Eşdeğer devrede yer alan R_p direnç elemanı, elektron transferinin karşılaştığı direnci; R_u ise elektrolit, bağlantı kabloları ve hücre bileşenlerinin toplam direnç değerini temsil eder. Warburg empedansı ise W_d kapasitör

elemanıyla ifade edilir ve düşük frekanslarda bu empedans değeri kütle transferi ile ilişkilendirilir. Y_0 ile sembolize edilen sabit faz elemanı ise çift elektriksel tabaka davranışını modelleyen bir bileşendir.

EIS (Elektrokimyasal impedans spektroskopisi) kullanılarak bir elektrokimyasal sistemin kapasitansı, empedansı ve iletkenliği hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntemde, empedans ölçümleri farklı şekillerde grafiksel olarak sunulabilir. En yaygın grafiksel gösterim, Nyquist diyagramıdır. Bu diyagramda, Z_{Re} (Ω) karşısında $-Z_{Im}$ (Ω) değerleri grafiksel olarak yer alır (Şekil 15.b). Bu tür bir gösterim, sistemin elektriksel özelliklerini anlamak için yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir.



Şekil 15. (a) Örnek bir EIS eşdeğer elektrik devresi. (b) Tipik bir Nyquist diyagramı

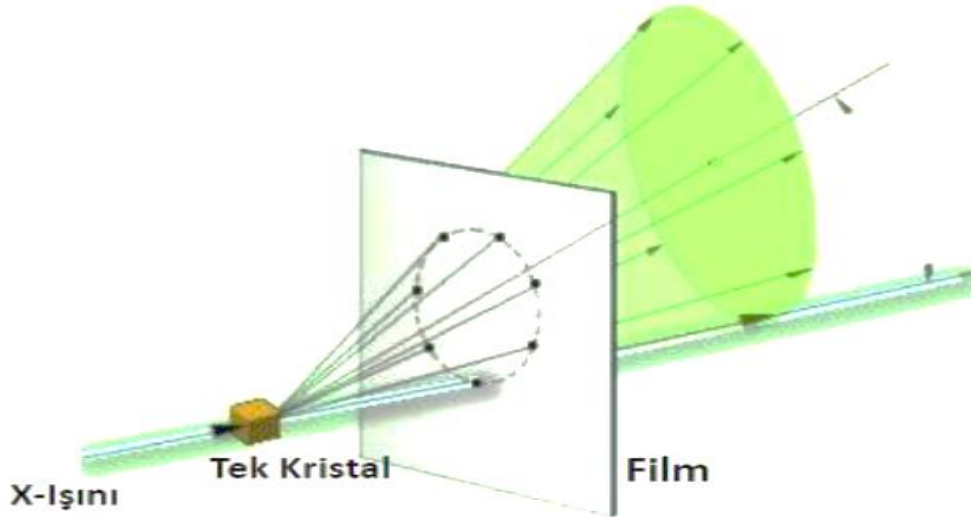
Bu tez kapsamında, In_2O_3 /ERGO nanokompozitlerinin elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşimlerdeki elektron transfer süreçlerini araştırmak için EIS tekniğinden yararlanılmıştır.

X-ışını kırınımı

Kristal yapının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan X-ışını kırınımı (XRD) tekniği, X-ışını ışınının kristal yapısında farklı açılarda kırılması prensibine dayanır. Kırınım açıları ve yoğunluklarının ölçülmesi, kristalin atomik düzlemleri arasındaki mesafeyi ve birim hücre boyutlarını tespit etmeye olanak tanır. XRD, incelenen kristal yapının kalitatif analizini yapmak için etkili ve kullanışlı bir tekniktir.

Farklı türdeki elektromanyetik X-ışınları, elektrik vektörleri aracılığıyla içinden geçtikleri malzemenin elektronlarıyla etkileşir ve bu etkileşim sonucunda X-ışınlarında saçılma meydana gelir.

Bir kristalin yüzeyine düşen X-ışınları, kristalin düzlemleri tarafından saçılır ve saçılan ışınlar, şiddetleri arttıran ve azalan girişimlere yol açar. Bu girişimin temel sebebi, saçıcı merkezler arasındaki mesafenin X-ışını dalga boyuyla benzer büyüklükte olmasıdır. Öte yandan, kristal olmayan (amorf) yapıya düşen X-ışınları, düzensiz tanecikler yüzünden saçıldığında, ışınların yol uzunlukları farklı olacağı için birbirleriyle sönmü girişim yaparlar. Bu durumda kırınım oluşmaz ve amorf yapıya ait bir kırınım piki gözlemlenmez. Şekil 16'da XRD tekniğinin temel çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 16. X-ışını kırınımı tekniğinin şematik gösterimi

XRD spektroskopisinde, uyarım kaynağı olarak 10^{-5} - 10^2 Å aralığında dalga boyuna sahip monokromatik X-ışını yayım tüpleri kullanılır. Monokromatik X-ışınlarının üretilmesi için metal katot filament (örneğin tungsten) ısıtılır ve ısı tahrikiyle filamentten elektronlar kopar. 100 kV'luk bir elektromanyetik alan kullanılarak, bu kopan elektronlar hızlandırılır. Hızlandırılmış elektronlar, bir anot (örneğin bakır) hedefe çarptığında, yüksek enerjilerini aniden kaybederler ve X-ışınları bölgesinde sürekli emisyon yaparlar. Aşağıdaki eşitlik (Denklem 2), bu emisyonla yayılan enerjinin hesaplanmasında kullanılır:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

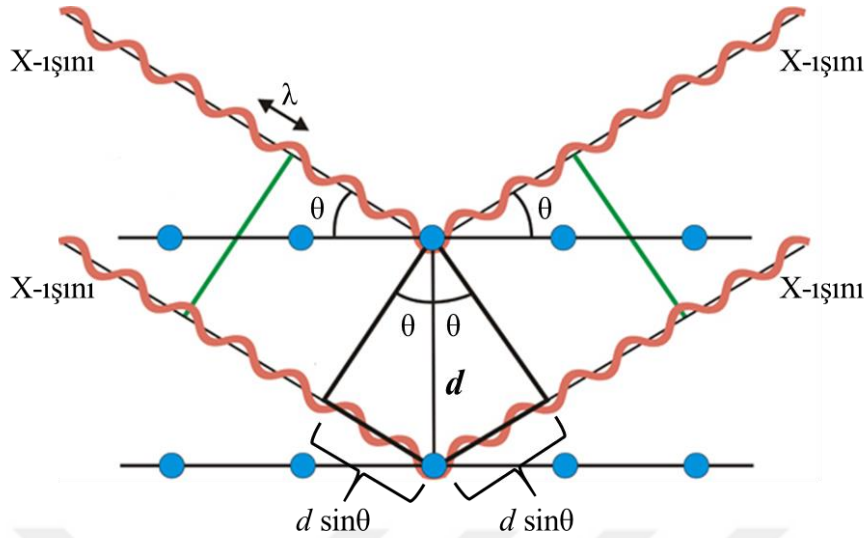
Burada; h Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J•s), c ışık hızı (3×10^8 m/s) ve λ X-ışınının dalga boyudur. X-ışını kırınımında kullanılan temel ilke, Bragg kanunu olarak bilinen şu denklemle (Denklem 3) ifade edilir:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

Bu denkleme göre:

- **n:** Kırınımın sırası (pozitif bir tamsayı),
- **λ :** X-ışınının dalga boyu,

- **d**: Kristalin düzlemleri arasındaki mesafe,
- **θ** : Kırınım açısıdır.



Şekil 17. X-ışınlarının katettiği mesafeler ve X-ışını kırınımının oluşumu

Bu tez çalışmasında, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin kristal yapılarının analizinde XRD tekniği kullanılmıştır. Analizler, Rigaku marka $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kaynaklı MiniFlex X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), 1960'lı yılların başında Nobel ödüllü K. Siegbahn tarafından geliştirilmiş ve malzemelerin yapısal özelliklerini incelemek için önemli bir analiz tekniği olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, bu yöntem Elektron Spektroskopisi ile Kimyasal Analiz (ESCA) olarak da bilinir. Şekil 18.a'da şematik olarak sunulan XPS, deneyde kullanılan maddenin/bileşenin, atomik bileşimini ve bileşik yapısındaki elementlerin oksidasyon durumlarını belirlemek amacıyla kullanılır. XPS tekniği, X-ışınlarının örneğin yüzeyinden 1-10 nm derinliğe kadar nüfuz etmesini sağlayarak yüzeysel analizler yapılmasına imkan verir. Fotoelektronlar, bağlanma enerjilerine göre sınıflandırılır ve incelenir. Bu yöntem, yüksek hassasiyet gerektiren ölçümler için ultra yüksek vakum koşulları ($P < 10^{-9}$ torr) altında gerçekleştirilir.

XPS tekniğiyle elde edilen spektrumlar, numuneden çıkan fotoelektronların bağlanma enerjileri (x ekseninde) ile sayıları (y ekseninde) arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu tür bir spektrumda, analiz edilen materyalin bileşiminde yer alan her element için belirgin olan karakteristik bağlanma enerjilerinde zirveler görülür (Şekil 18.b). Her zirve, elemanın belirli enerji düzeylerinde yer alan elektronlarının özelliklerine karşılık gelir, örneğin 1s, 2p, 3d, 4f gibi. Her pikteki fotoelektron yoğunluğu, numunede bulunan ilgili elementin miktarıyla

a)

Foto-elektronlar ($\sim 1.5 \text{ kV}$)
Sadece en dıştaki yüzeylerden fırlayan
Yüzeyden ($70 - 110 \text{ Å}$) derinlikte

Elektron enerji analizcisi ($0-150 \text{ V}$)
Elektronların kinetik enerjilerini ölçer

Elektron detektör
Elektronu sayar

Elektron
Toplayıcı lensler

X-ışınlarının
foküslenmiş
demetleri (1.5 kV)

Elektron
Fotona ağırlı

$\text{SiO}_2 / \text{Si}^+$
Örnek

Örnekler genellikle kuru örnekler
çünkü oldukça yüksek vakum uygulanır ($\sim 10^{-10} \text{ torr}$)

Si (2p) XPS Sonuçları

b)

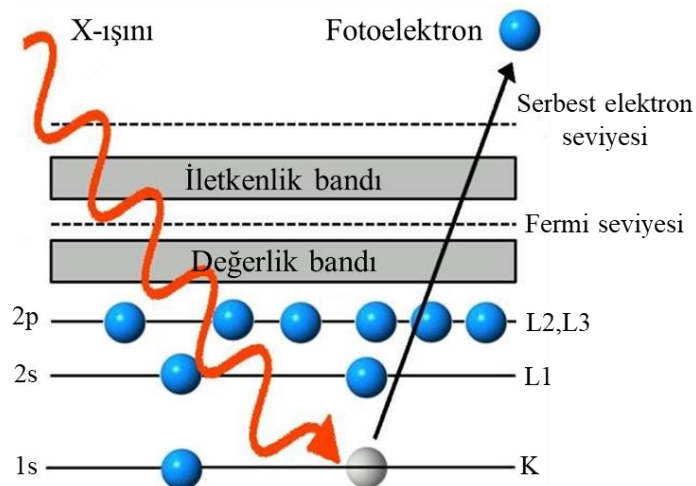
Şiddet

Bağlama enerjisi (eV)

^{45}Rh
 ^{49}Au
 ^{115}In
 ^{195}Pt

XPS analizinde kullanılan X-ışınları monokromatik özelliktedir. Yüksek vakum koşullarında, numuneden yayılan fotoelektronların enerjisi, bir elektron enerji analizörü ile ölçülür. Fotoelektronların kinetik enerjisi (E_k) ve kullanılan X-ışınının enerjisi ($h\nu$) bilindiğinde, elektronun bağlanma enerjisi (E_b) aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

Her bir elementin her bir elektronu, kendine ait benzersiz bir bağlanma enerjisine sahiptir. Bu bağlanma enerjileri, elementlerin kimliklerinin belirlenmesinde kritik rol oynayan temel parametrelerden biridir.



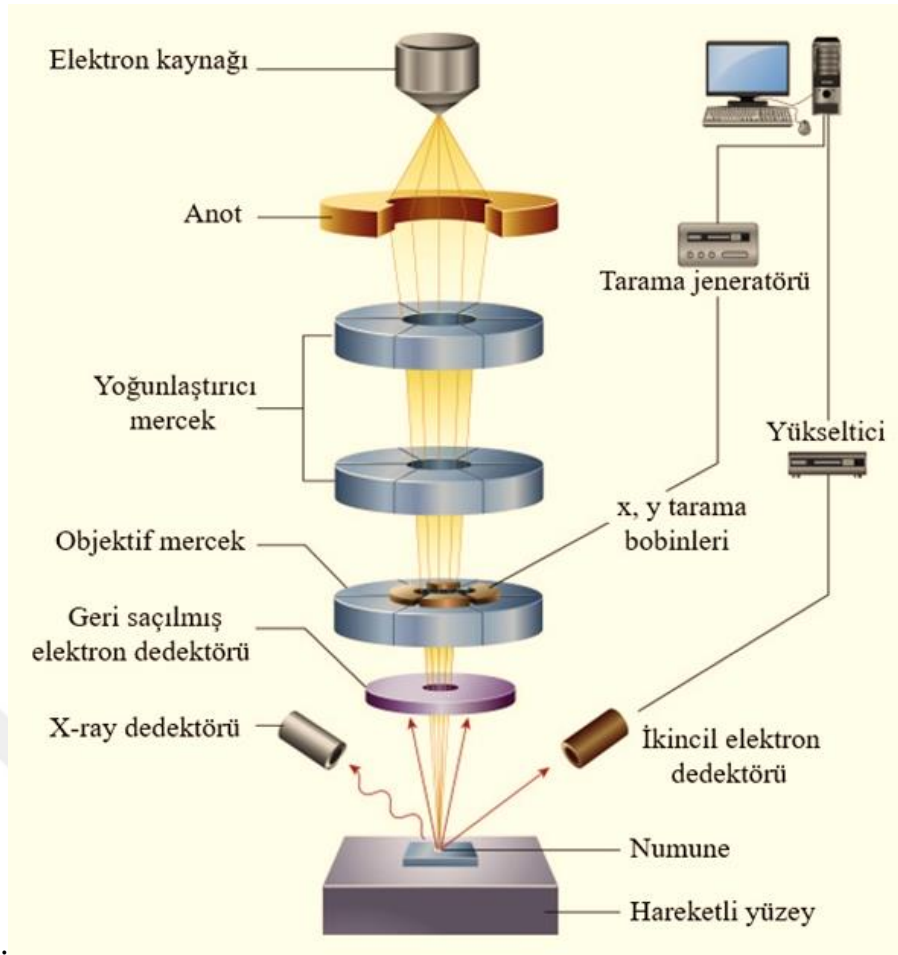
XPS yöntemiyle, numune yüzeyindeki atomların oranı deneysel olarak belirlenebilir. Bu ölçüm, teorik oranlarla karşılaştırıldığında, yüzeyin başarılı bir şekilde modifiye edilip edilmediği hakkında değerlendirme yapılmasına olanak tanır. Bu tez çalışmasında, SPECS

marka FlexPS XPS cihazı kullanılarak $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin yapısal analizi gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen malzemenin yüzey morfolojisini ve 2D çekirdekleşme ile büyüme kinetiğini incelemek amacıyla çeşitli görüntüleme teknikleri kullanılmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniğinde, malzemenin yüzeyine odaklanmış elektron demetleri gönderilir ve bu elektronlar yüzeyle etkileşerek ikincil elektron sinyalleri üretir. Bu sinyaller analiz edilerek malzemenin kristal yapısı, morfolojisi, topografyası ve diğer özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Yüzey analizi gerçekleştirildiğinden, malzemenin kalınlığı önemli bir faktör oluşturmaz. SEM cihazında kullanılan elektron kaynağı, yüksek voltajla ısıtılarak elektronları serbest bırakır. Elde edilen elektron demeti, numune yüzeyine odaklanarak etkileşir ve ikincil elektronları üretir. Bu ikincil elektronlar, dedektörler aracılığıyla algılanır ve görüntü sinyaline dönüştürülür. SEM, metal, seramik, polimer ve kompozit malzemelerin yüzey yapılarını ve yan kesit görüntülerini incelemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Ayrıca, SEM tekniği toz numunelerinin parçacık boyutları ve şekillerinin karakterize edilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, tozların mikro yapısını inceleyerek, parçacıkların büyüklükleri, morfolojileri ve dağılımları hakkında ayrıntılı bilgi sunar. SEM sayesinde, tozların homojenliği, aglomerasyon durumları ve yüzey özellikleri gibi faktörler de net bir şekilde gözlemlenebilir. Bu özellikler, malzeme mühendisliği ve proses optimizasyonu açısından oldukça önemli bilgiler sağlar.



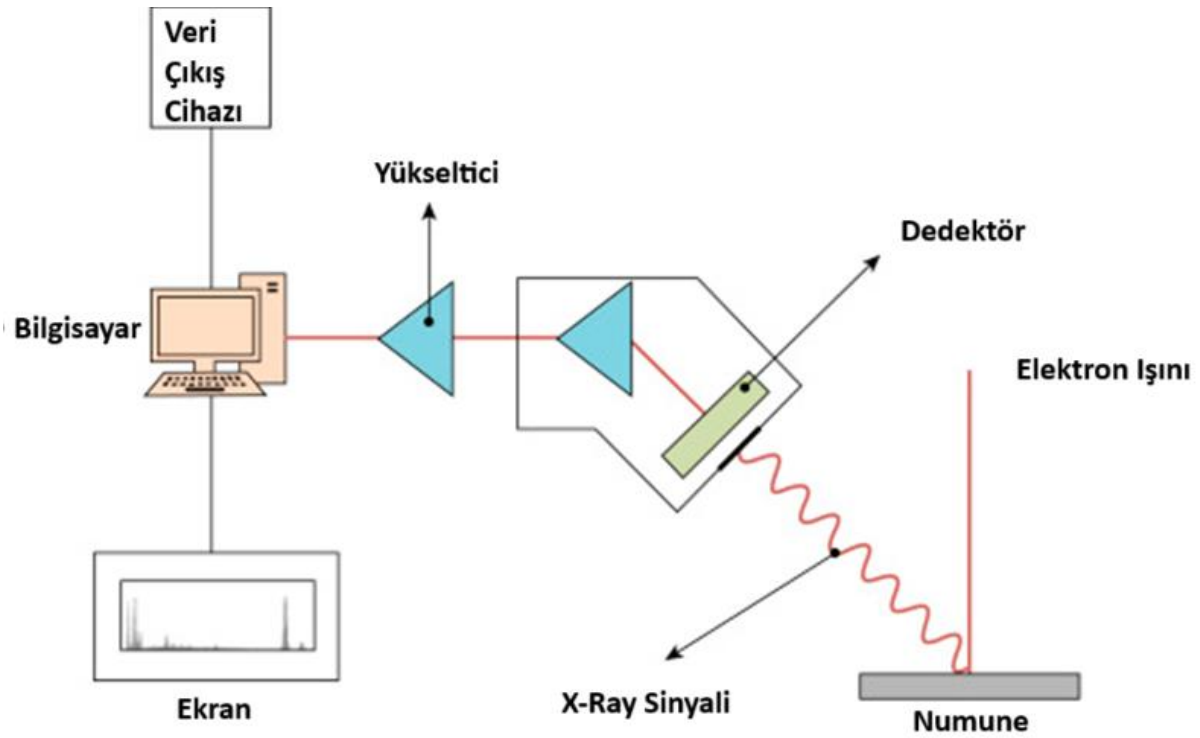
Şekil 20. SEM cihazı bileşenleri

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), malzemelerin elementel kompozisyonunu analiz etmek için kullanılan etkili bir tekniktir. Bu teknik, numunenin hızlandırılmış elektron demeti ile etkileşime girerek karakteristik X-ışınları üretmesi prensibine dayanır. SEM cihazı ile entegre çalışan EDS, numunenin yüzeyine yüksek enerjili bir elektron demeti gönderilerek başlatılır. Elektronlar, numune ile çarpışarak atomların iç kabuklarından bir elektronu uyarır. Bu uyarılan elektron, bulunduğu kabuktan koparak bir boşluk oluşturur. Bu boşluk, daha yüksek enerjiye sahip bir kabuktaki elektron tarafından doldurulur. Bu geçiş sırasında, özgül bir X-ışını enerjisi salınır ve bu ışının enerjisi, numunenin hangi elementleri içerdiğini belirlemek için analiz edilir. EDS, bu şekilde malzemenin elementel bileşimini ve elementlerin yerel dağılımlarını çözümlemeye olanak tanır.

Elektronlar arasındaki enerji farkları, atomların iç kabuklarındaki geçişlere yol açarak X-ışını emisyonlarını oluşturur. Her bir elementin kendine özgü atomik yapısı, yüksek enerjili elektronlarla etkileşimde farklı enerji seviyelerinde X-ışını salınımı yapmasına neden olur. Periyodik tablodaki her elementin elektronik yapısı farklı olduğundan, bu etkileşimler

birbirinden farklı X-ışını enerjileri üretir. EDS tekniği, bu X-ışınlarını tespit ederek, malzemedeki her elementin varlığını ve miktarını belirlemeye olanak sağlar. Şekil 21’de şematik olarak gösterilen EDS, güçlü bir karakterizasyon aracıdır ve numunelerdeki elementlerin yüzeydeki dağılımını ve oranlarını belirleyerek bileşim hakkında ayrıntılı bilgiler sunar. Bu teknik, malzeme analizi yaparken elementlerin türünü ve yoğunluğunu doğru bir şekilde belirlemek için sıklıkla kullanılır.



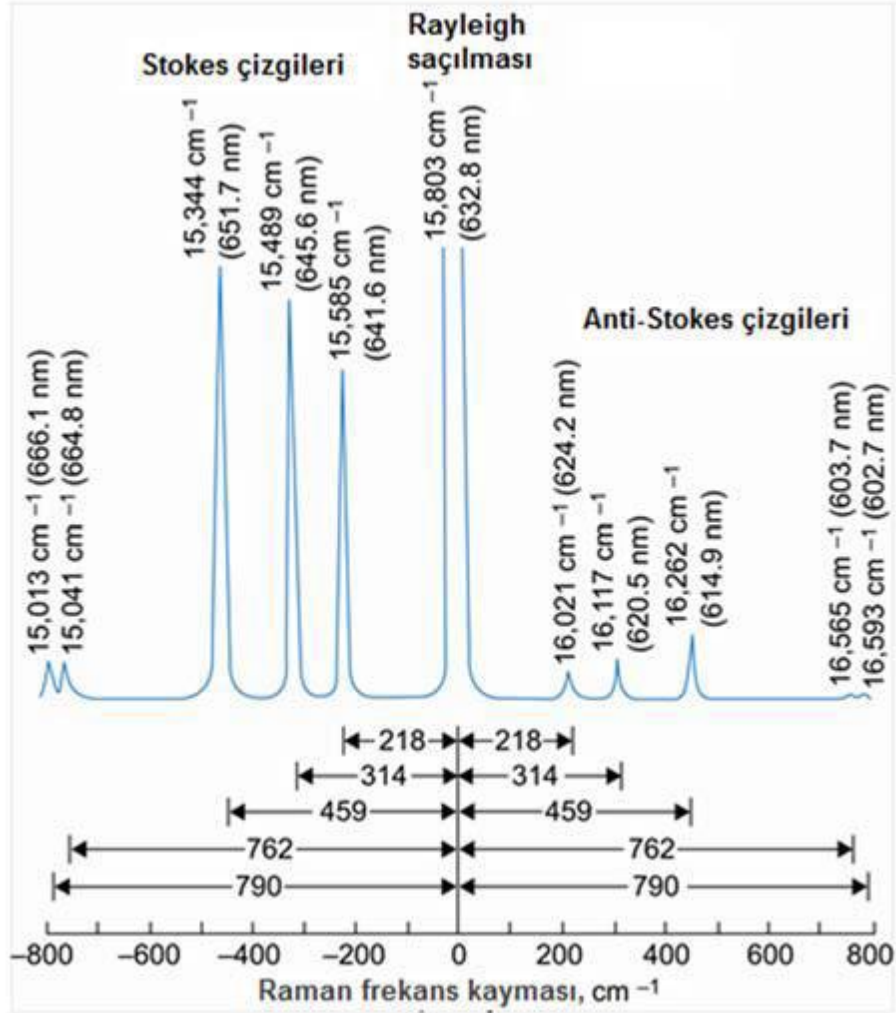
Şekil 21. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinin şematik gösterimi

Yapılan bu tez çalışmasında, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin elementel bileşimleri, EDS tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Bu yöntemle, numunenin iç yapısındaki her bir elementin yüzdesel dağılımı ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Raman spektroskopisi

Bir ışık ışını, bir maddeyi yada ortamı geçtiğinde, o madde içindeki atomlar ya da moleküller, gelen ışığın bir kısmını farklı yönlere yansıtarak dağıtabilirler. 1928’de C.V. Raman, ışığın bu dağılma sürecinde dalga boyunun değiştiğini ve bu değişimin, yansıma yapan moleküllerin kimyasal yapısıyla doğrudan bağlantılı olduğunu fark etmiştir. Bu keşif, ona 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü kazandırmıştır. Raman spektroskopisi, bu ışık dağılımı olgusuna dayanır ve çoğunlukla monokromatik lazer ışınları ile uygulanır. Görünür ışık ya da yakın kızılötesi dalga boylarındaki lazerler, örneği uyarır ve yayılan ışık, spektrometreler aracılığıyla belirli bir açıyla analiz edilir. Yansıyan ışığın yoğunluğu,

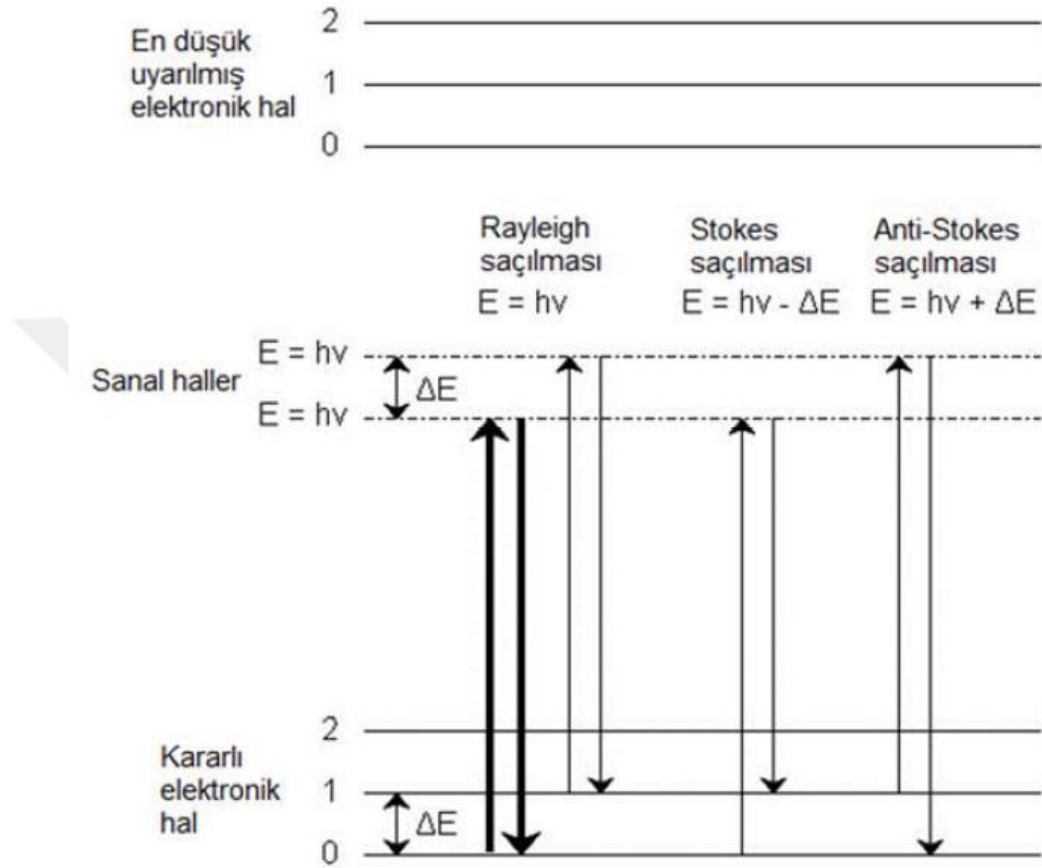
genellikle ışık kaynağının toplam gücünün çok küçük bir kısmıdır, bu oran genellikle %0,001 civarındadır ve bu da ölçüm sürecini oldukça zor ve pahalı hale getirir. Örnek olarak, Şekil 22’de 488 nm dalga boyundaki bir argon lazeri ile uyarılmış karbon tetraklorür (CCl_4) örneğinin spektral verileri gösterilmektedir.



Şekil 22. CCl_4 ’ün Raman spektrumu

Işığın saçılma süreçleri, üç kategoriye ayrılır: Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılması. Rayleigh saçılması, ışığın dalga boyunun kaynağın dalga boyuna eşit olduğu ve diğer saçılma türlerine kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu bir fenomen olarak tanımlanır. Stokes ışın saçılmaları, Rayleigh’in pikinden 218, 314 ve 459 cm^{-1} daha düşük dalga sayılarında gözlemlenirken, Anti-Stokes saçılmaları ise kaynağın dalga sayısından bu değerler kadar daha yüksek dalga sayısına sahiptir. Anti-Stokes çizgilerinin yoğunluğu daha zayıf olduğu için, genellikle sadece Stokes çizgileri analiz edilir. Ancak, floresan özellik gösteren maddelerde Stokes kaymaları ile girişim gözlemlenebileceğinden, Anti-Stokes çizgilerinin de incelenmesi gerekebilir. Raman spektroskopisi için, kullanılan uyarıcı ışığın dalga boyunun, örneğin absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyunda olması gerekmektedir.

Şekil 23'te, Raman saçılmalarının enerji seviyelerini gösteren bir diyagram yer almaktadır. Bu diyagramda koyu okla belirtilen uyarılma bir foton ışını ile etkileşime giren molekülün, enerji seviyesindeki değişikliği gösterir. Fotonun enerjisi, uyarılma enerjisi ile doğru orantılıdır. Raman saçılmalarını gözlemlemek için, molekülün temel hali ile uyarılmış elektronik hal (birinci) arasındaki sanal bölgeyi temsil eden dalga boyunda uyarılmalıdır.



Şekil 23. Raman saçılımına ait enerji diyagramı

Şekil 23'te, Stokes ve Anti-Stokes emisyonlarına bağlı enerji değişimleri sunulmaktadır. Her iki ışımının da Rayleigh ışınıyla karşılaştırıldığında, $\pm \Delta E$ kadar bir frekans farkı olduğu görülmektedir. Eğer bir molekülün bağ yapısı IR aktifse, bağın absorpladığı enerji değişimi ΔE kadar olur. Başka bir deyişle, IR bölgesinde gerçekleşen absorpsiyon, Raman kaymasının büyüklüğüne eşdeğer bir frekansta gerçekleşir. Raman spektroskopisi, lazer, spektrometre, dedektör, toplama ve odaklama optikleri gibi bileşenlerden oluşan bir sistemle çalışır. Saçılan ışık, odaklanmış olduğu için dedektör, sistemde kaynağa 90° açıyla yerleştirilir. Raman spektroskopisinde, en yaygın kullanılan ışık kaynağı, 632 nm dalga boyunda monokromatik ışın üretebilen He/Ne lazerlerdir. Daha fazla hassasiyet gerektiren ölçümlerde ise, He/Ne lazerin üç katı şiddetinde ışın üretebilen 488 nm dalga boyunda çalışan Ar lazerleri tercih edilmektedir. Dedektör olarak, soğutmalı Germanyum

(Ge) dedektörleri veya çok kanallı transdüser sistemler tercih edilmektedir. Bu dedektörler, Raman ışın saçılmalarını tespit etmek için yüksek hassasiyetle çalışır.

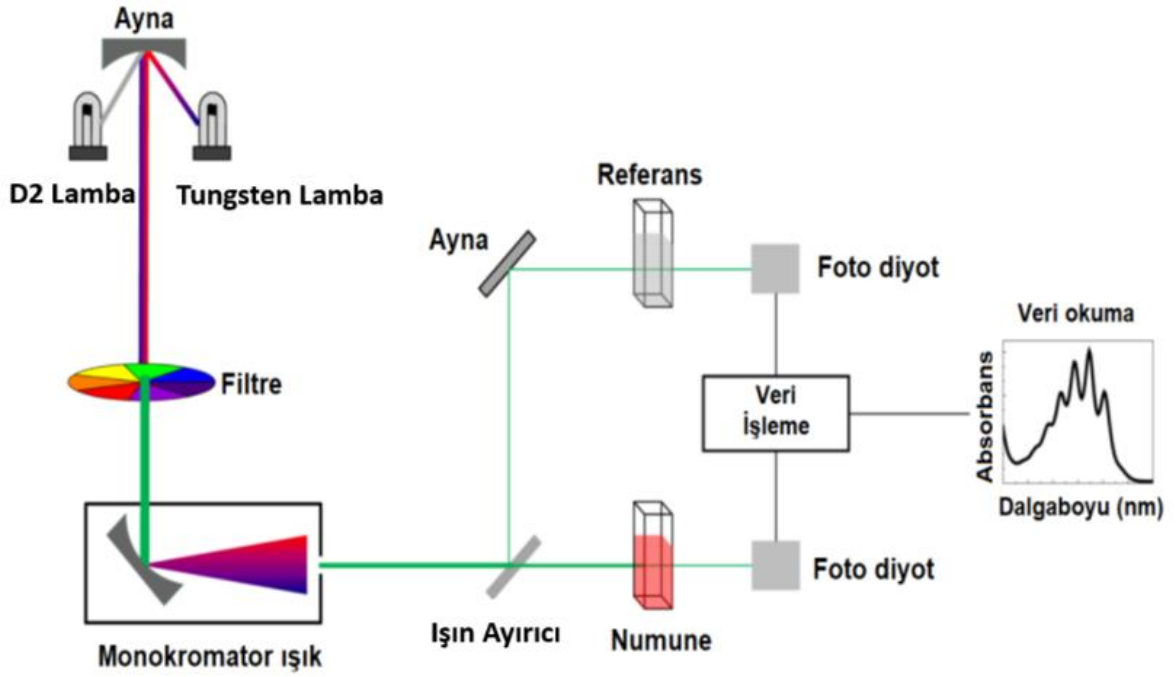
UV-vis absorpsiyon spektroskopisi

Gözlemlenebilir bölge ve ultraviyole ışınımında meydana gelen absorpsiyon, genellikle moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılması sonucu oluşur. Bu nedenle, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen moleküllerdeki bağ yapılarıyla doğrudan ilgilidir. Bir molekülün UV-vis ışını tarafından absorbe edilmesiyle meydana gelen elektroniksel uyarılma, Denklem 5'de sunulduğu şekilde ifade edilir.



Molekülle (M), foton ($h\nu$) arasındaki etkileşim sonucu oluşan ürün, elektroniksel olarak uyarılan M^* olarak ifade edilir. Uyarılmış türlerin (M^*) ömürleri, genellikle 10^{-14} saniye gibi çok kısa bir süreyle sınırlıdır ve bu türler, çeşitli dinamik süreçlerle başka türlere dönüşebilirler. Uyarılma enerjisi, ısı olarak yayılabilir ve bu süreçte durulma gerçekleşebilir. UV-vis spektroskopisi, hem kalitatif hem de kantitatif analizlerde en fazla başvurulan yöntemlerden biridir. Spektrofotometre kullanılarak, ışığın bir numune tarafından adsorplanması incelenir. Işık kaynağından çıkan ışın, sırasıyla monokromatör, örnek kabı ve dedektör aracılığıyla ölçülür. Işın üreticisi olarak, genellikle, ksenon, tungsten, döteryum veya hidrojen gibi lambalar tercih edilmektedir.

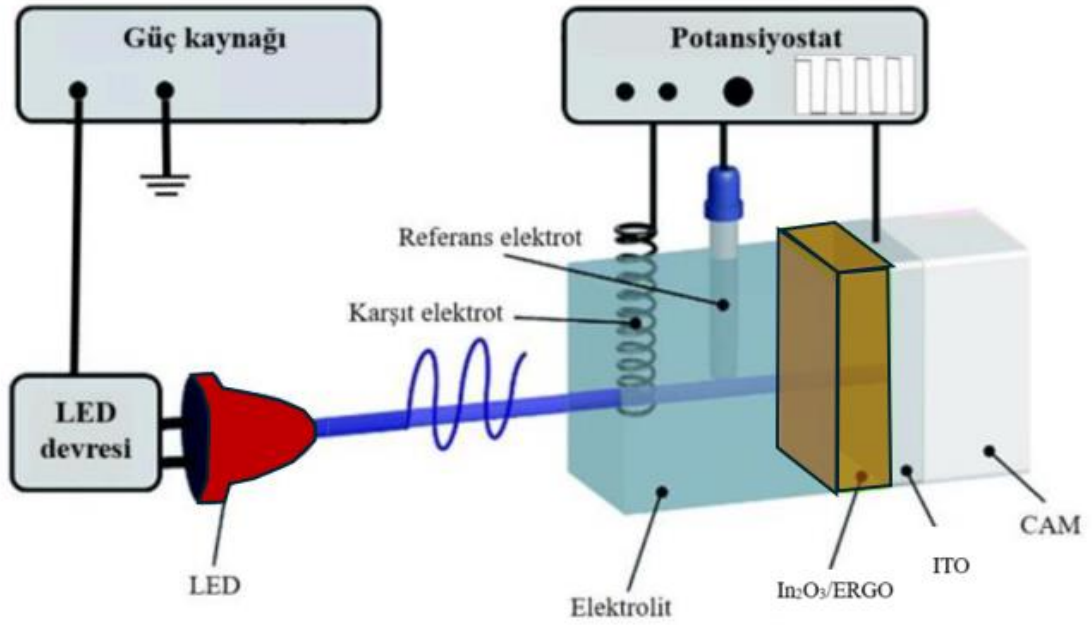
Sıvı çözelti örneklerinin spektroskopik ölçümleri, 320-700 nm dalga boyu aralığı için cam küvetlerde, 200-320 nm dalga boyu aralığı için ise kuvars küvetlerde yapılabilir. Bu küvetler, ışığın geçişine izin verecek şekilde tasarlanmıştır. Optik olarak geçirgen elektrotlar (OTE) üzerine yerleştirilen katı numuneler, UV-vis spektroskopisi ile analiz edilebilir. Bu süreçte, ışık kaynağından gelen ışının şiddeti dedektörler aracılığıyla tespit edilir. Bu amaçla, foton çoğaltıcı tüpler (fototüpler), fotovoltaiik dedektörler veya fotoiletken dedektörler gibi cihazlar yaygın olarak kullanılır. Spektroskopi sistemi, mercekler, aynalar ve filtreler gibi bileşenlerden oluşur (Şekil 24). Absorpsiyon bantları çok geniş olduğunda, bu bantlar birbirine yakınlaşarak örtüşebilir. Bu durum, spektroskopiye daha çok kantitatif analizlerde, kalitatif analizlere kıyasla daha uygun hale getirir.



Şekil 24. UV-vis cihazının şematik gösterimi

Fotoakım ölçümleri

Bu tez çalışmasında, ITO substratlar üzerine sentezlenen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ ve $\text{NiS}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrotlarının zaman ile değişkenlik gösteren akım yoğunluk düzeyi, potansiyostat aygıtına bağlanmış, üç elektrot içeren elektrokimyasal hücre yapısı kullanılarak incelenmiştir. Hücre yapısı kuvars malzemeden yapılmış olup, AM 1,5G (100 m W/cm) yapay/sentetik güneş ışığı kaynağı ile akım&zaman grafikleri elde edilmiştir. Şekil 25'te ölçme düzeni gösterilmektedir. Üç elektrotlu hücrede, sentezlenen elektrokimyasal kompozitler veya kuantum parçacıklarla dekore edilmiş elektrotların kullanımı çalışma elektrodu olarak, Platin tel karşıt elektrot ile Ag/AgCl referans elektrodu olarak deneylenmiştir. Elektrotun yüzey katmanını, belirlenmiş zaman dilimlerinde yapay/sentetik güneş ışığına tâbi tutulmuş ve bu süreçte oluşan akım değişiklikleri, potansiyostat cihazı aracılığıyla grafik haline getirilmiştir.



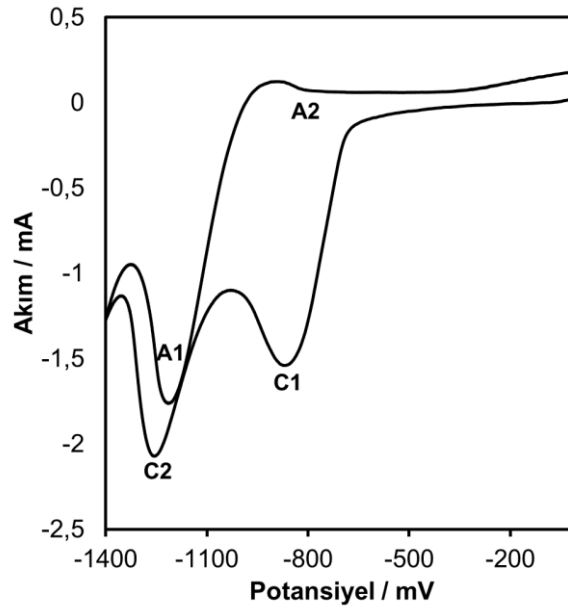
Şekil 25. Fotoakım ölçümünün şematik gösterimi

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında öncelikle elektrokimyasal bir teknik kullanılarak indiyum oksit/indirgenmiş grafen oksit ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$) nanokompozitleri üretildi. Farklı deneysel parametreler altında hazırlanan kompozit yapıların karakterizasyonları için X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) ve alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) teknikleri kullanıldı. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin yüzeyleri NiS nanoparçacıkları ile dekore edildi. Hazırlanan $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin XRD, XPS, EDS, FESEM, UV-vis ve EİS analizleri sayesinde morfolojik ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirildi. $\text{NiS}@ \text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrotların fotoelektrot olarak kullanımlarının incelenmesi amacıyla ışık altında ve karanlıkta akım-zaman grafikleri kullanılarak fotoakım ölçümleri kaydedildi.

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Depozisyonu ve Karakterizasyonu

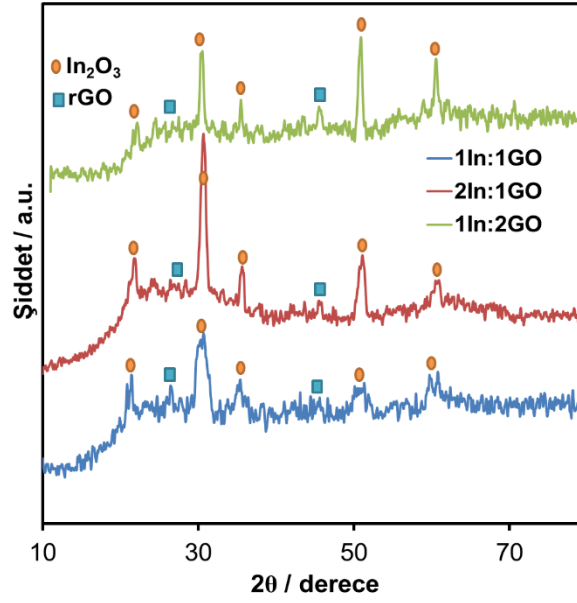
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin elektrokimyasal depozisyonu için tek-kapta ve tek-potansiyelde sentez yapılmıştır. ERGO nanoyapılarının çıkış maddesi olarak grafen oksit (GO) seçilmiştir. Indiyum kaynağı olarak ise $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ tuzu kullanılmıştır. İlk olarak, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin tek bir elektrolit ortamında sentezlenmesi için; In^{+3} iyonlarını içeren elektrolit ile 1mg GO içeren (0,1 M KNO_3 içerisinde) çözelti karıştırılmıştır. In^{+3} ve GO elektrolitlerinin hacimsel karışım oranları In:GO için 1:1; 2:1 ve 1:2 olacak şekilde değiştirilmiştir. Böylece, GO miktarının kompozit yapının kompozisyonu ve morfolojisi üzerindeki etkisi incelendi. Biriktirmelerin yapılacağı depozisyon potansiyelinin belirlenebilmesi amacıyla dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi. Hacim oranı olarak 1:1 oranda hazırlanan elektrolitte ITO elektrodun elektrokimyasal davranışı Şekil 264'da verilmiştir.



Şekil 26. ITO elektrodun In^{+3} ve GO çözeltileri (1:1 oranda) içerisinde 100 mV/s tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı

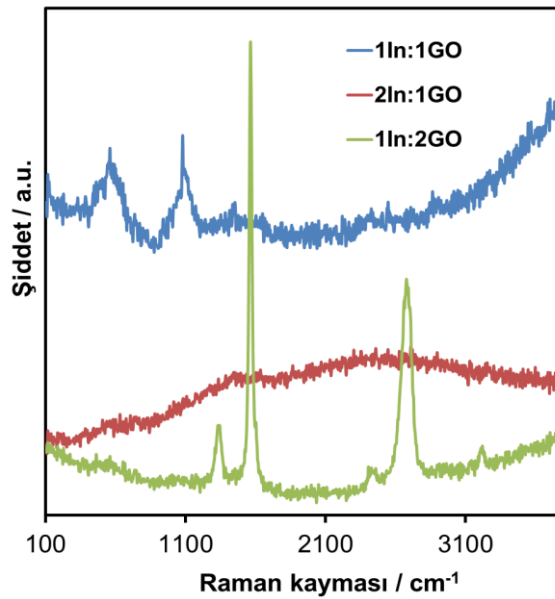
Şekil 26’da verilen voltamogram incelendiğinde; katodik yöndeki taramada iki adet indirgenme piki elde edilmiştir. Bu piklerden -860 mV’ta gözlenen pik (C1 piki) ITO elektrot yüzeyinde GO’nin indirgenmesine ve nitrat (NO_3^-) iyonlarının nitrite (NO_2^-) dönüşümüne karşılık gelmektedir. Katodik bölgede yer alan C2 piki ortamda bulunan In^{+3} iyonlarının indirgenmesinden ileri gelmektedir. Daha negatif potansiyel bölgesine doğru gidildiğinde ise sadece hidrojen çıkışından kaynaklanan akım artışı tespit edilmiştir. Anodik yöndeki taramada elektrot yüzeyinde depozit olan In metalinin sıyrılmasına ait oksidasyon piki (A1) elde edilmiştir. A2 pikinin ise nispeten nitrit iyonlarının nitrata dönüşümünden kaynaklandığı söylenebilir. Yapılan voltametrik çalışma yaklaşık -1100 mV’tan daha negatif potansiyellerde hem In^{+3} iyonlarının hem de GO’nin bir arada indirgenebileceği görülmüştür. Pik maksimumu olmasından dolayı depozisyon potansiyeli olarak -1,3 V seçilmiştir.

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin faz yapısını belirlemek için, çeşitli hacim oranlarında (1:1; 2:1 ve 1:2) -1,3 V’ta 30 dakika süre ile depozit edilen malzemelerin XRD desenleri Şekil 27’de sunulmuştur. Şekil 27’de verilen tüm XRD spektrumları, In_2O_3 ’ün (211), (222), (440) ve (622) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 21.53^\circ, 30.65^\circ, 51.07^\circ, 60.70^\circ$ ’lerde iyi tanımlanmış zirveler göstermektedir (Shifu *et al.*, 2010). Ayrıca, ERGO’dan kaynaklanan grafit kristal yapısına ait difraksiyon zirveleri de verilen XRD spektrumunda mevcuttur. Dahası, nanokompozitin XRD spektrumlarında metalik In veya $\text{In}(\text{OH})_3$ gibi safsızlık türlerine ait kırınım zirvelerinin gözlemlenmemesi sentezlenen nanokompozitin oldukça saf bir yapıda olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 27. In₂O₃/ERGO nanokompozitinin XRD deseni

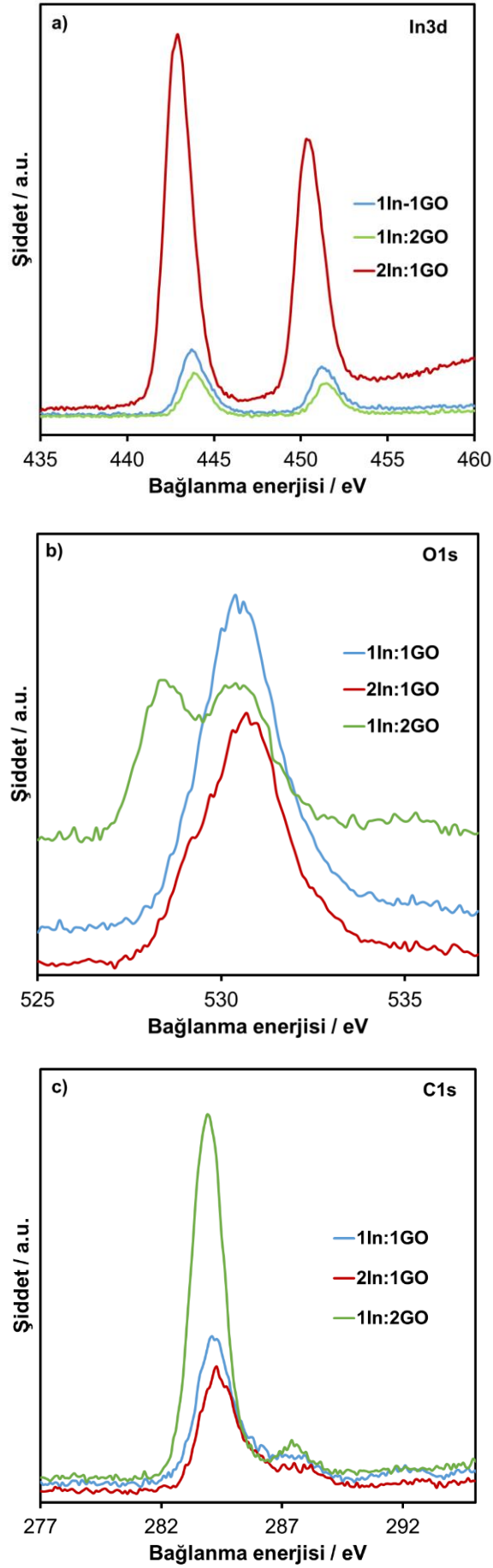
1:1; 2:1 ve 1:2 hacim oranlarında hazırlanan In₂O₃/ERGO nanokompozitlerinin yapısal analizi için Raman spektrumu kaydedilmiş olup, spektrum Şekil 28’de gösterilmiştir. 2In:1GO hacim oranında hazırlanan nanokompozitte Raman spektrumu bir plato eğrisine benzemektedir. Hacim oranı 1In:1GO’ya değiştirildiğinde Raman spektrumunda In₂O₃ ile ilişkilendirilen E_{1g} (131 ve 304 cm⁻¹), E_{2g} (626 cm⁻¹), A_{1g} (494 cm⁻¹) ve 364 cm⁻¹ titreşim modlarına ait zirveler elde edilmiştir (Gan *et al.*, 2013; Wiranwetchayan *et al.*, 2018). Ayrıca, ERGO’dan kaynaklanan D (1330 cm⁻¹) ve G (1560 cm⁻¹) bantları da gözlemlenmiştir. Ancak, hacim oranı 1In:2GO olduğunda yalnızca ERGO’ya ait zirveler gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, elektrokimyasal olarak biriktirilen filmlerde hem In₂O₃ hem de ERGO zirveleri, 1In:1GO hacim oranındaki elektrolit karışımında hazırlanan nanokompozitte ortaya çıkmıştır.



Şekil 28. In₂O₃/ERGO nanokompozitinin Raman spektrumu

Nanokompozit filmdeki elementlerin kimyasal bileşimlerini ve bağlanma durumlarını belirlemek için XPS analizi yapılmıştır (Şekil30). Nanokompozitte mevcut bulunan In, O ve C elementlerine ait çekirdek seviyeleri özellikle araştırılmıştır. Şekil29.a, In 3d çekirdek seviyelerinin XPS spektrumunu göstermektedir. In 3d'nin 443,9 eV'ta tespit edilen bağlanma enerjisi In 3d_{5/2}'ye karşılık gelmektedir. In 3d_{3/2}'ye ait zirve ise 451,5 eV'ta tespit edilmiştir. In 3d_{3/2} ile In 3d_{5/2} zirvelerinin bağlanma enerjileri arasındaki fark 7,6 eV olup, bu durum In₂O₃ nanoparçacıklarında In⁺³ oksidasyon basamağının varlığını doğrulamaktadır (Sawant *et al.*, 2021). Ayrıca, In 3d XPS spektrumu, In₂O₃'ün spektral bileşenlerinin metalik In'den daha geniş olduğunu göstermektedir. Bu nedenlerle, In₂O₃/ERGO nanokompozitinin In₂O₃ yapısını içerdiği söylenebilir. Şekil29.b'de, farklı konsantrasyon oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin O 1s çekirdek seviyesi XPS spektrumları gösterilmektedir. Kristalin metal oksitlerin O1s çekirdek seviyelerinin, genellikle 529,0 eV – 531,1 eV bağlanma enerjisi aralığında olduğu bilinmektedir (Zatsepin *et al.*, 2019). 530,3 eV'lik bant, In₂O₃'ün düzenli kafes oksijen yapısından ileri gelen O 1s çekirdek seviyesi sinyaline aittir (Gurlo *et al.*, 1997). Ayrıca, 529,0 eV bölgesindeki zirve, adsorbe olmuş OH grupları veya GO'nun tamamen indirgenmeyen oksijen gruplarının varlığını göstermektedir.

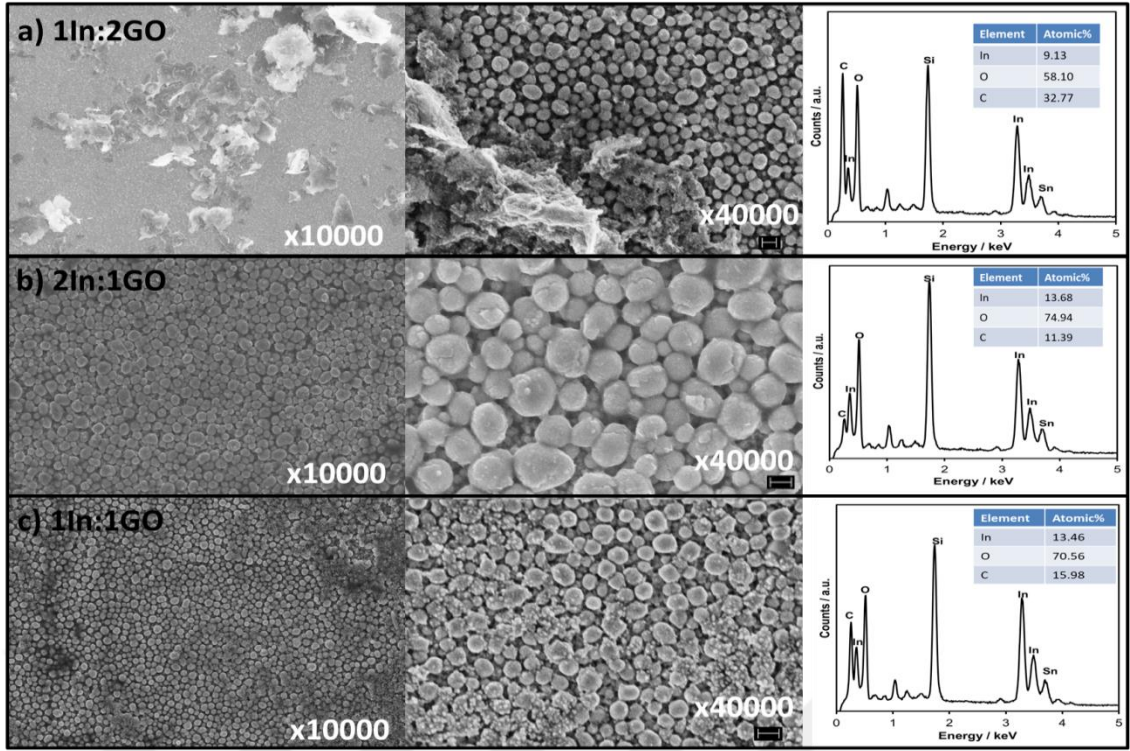
GO'nun ERGO'ya elektrokimyasal olarak indirgenmesini belirlemek amacıyla C1s çekirdek seviyesi XPS spektrumu kaydedilmiştir (Şekil29.c). GO için C1s spektrumu, iki ana zirve bölgesine sahiptir: C-C/C=C için 284 eV-286 eV aralığı ve C-O fonksiyonel grupları için 286 eV-289 eV bölgesi (Al-Gaashani *et al.*, 2019; Öztürk Doğan & Kurt Urhan, 2023). Şekil 29.c'deki spektrumda, GO oranı arttıkça, 287 eV bölgesindeki zirve daha baskın hale gelmiştir. Ayrıca, oksijen fonksiyonel grup zirvelerinin, nanokompozitteki mevcut GO miktarının In:GO oranında azalmasına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, GO miktarının artması, C-C bağının zirve yoğunluğunun artmasına da neden olmuştur. Farklı konsantrasyon oranlarında hazırlanan In₂O₃/ERGO nanokompozitlerinde, GO'nun indirgenme dereceleri için en uygun bileşimin 1In:1GO oranı olduğu belirlenmiştir. In3d, O1s ve C1s XPS spektrumları incelendiğinde 1In:1GO karışım oranı, In3d zirvesindeki In⁺³ varlığı, O1s zirvesindeki oksijen atomlarının düzenli kafes yapısı ve GO'nun oksijen fonksiyonel gruplarının daha fazla indirgenmesi nedeniyle seçilmiştir.



Şekil 29. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin XPS spektrumu. In3d (a), O1s (b) ve C1s (c) çekirdek seviyelerine ait XPS spektrumları

Hazırlanan $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin yüzey morfolojisi FESEM kullanılarak araştırıldı. Şekil30, değişen hacim oranlarında GO kullanılarak üretilen nanokompozitlerin FESEM görüntülerini göstermektedir. Şekil30.a'da, x10000 büyütme oranında 1In:2GO örneğinin FESEM görüntüsü için GO miktarının artması nedeniyle yüzeyde toplu grafen yapılarının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, x40000 büyütme için bu ERGO katmanlarının alt katmanında da In_2O_3 yapılarının varlığı belirgindir. Şekil30.b'de gösterildiği gibi, In:GO hacim oranlarında In miktarındaki artış (2In:1GO için) nedeniyle yüzeyde düzgün bir şekilde dağılmış küresel In_2O_3 yapıları elde edilmiştir. Bu durum elektrokimyasal biriktirme sırasında ERGO'ya kıyasla elektrot yüzeyinde biriken In^{+3} iyonlarının daha hızlı kinetiğinden kaynaklanıyor olabilmektedir. Şekil30.c'de verilen FESEM görüntüsünde, 1In:1GO oranı için $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin hem nanopartiküller hem de uygun morfolojiye sahip grafen tabakaları içerdiği açıkça görülmektedir.

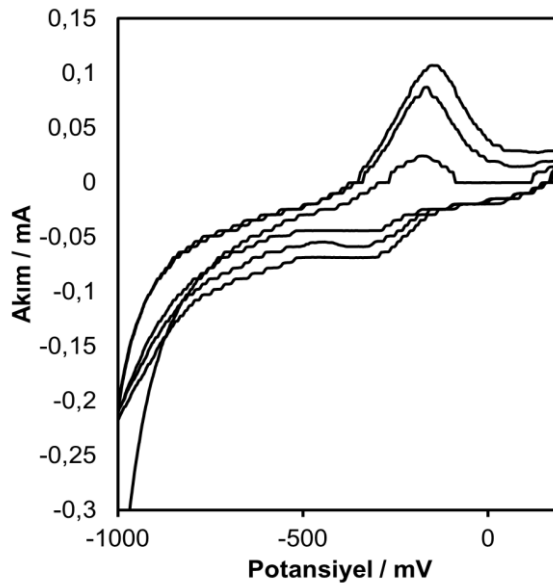
Tüm numuneler için kaydedilen EDX spektrumları (Şekil30), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanoyapılarının kimyasal bileşiminde herhangi bir safsızlık elementi olmadan In, O ve C elementlerinin bulunduğunu göstermektedir. Dahası, element bileşimleri kompozitteki oranları doğrulayan değişimler göstermiştir. GO miktarı arttığında, C yüzdesi artmıştır; In miktarı arttığında, In yüzdesi artmıştır. FESEM görüntüleri ve EDS analizi önceki sonuçlarla iyi bir uyum içindedir (Tuzluca *et al.*, 2018; Shanmugasundaram *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2023; El-Khouly *et al.*, 2020; Alaizeri *et al.*, 2023). Yapılan karakterizasyon işlemlerinin sonuçları $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanoyapılarının elektrokimyasal bir teknik kullanılarak başarıyla hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 30. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin FESEM görüntüleri ve EDS spektrumları

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ Nanokompozitlerinin NiS nanoparçacıkları ile Dekorasyonu ve Karakterizasyonu

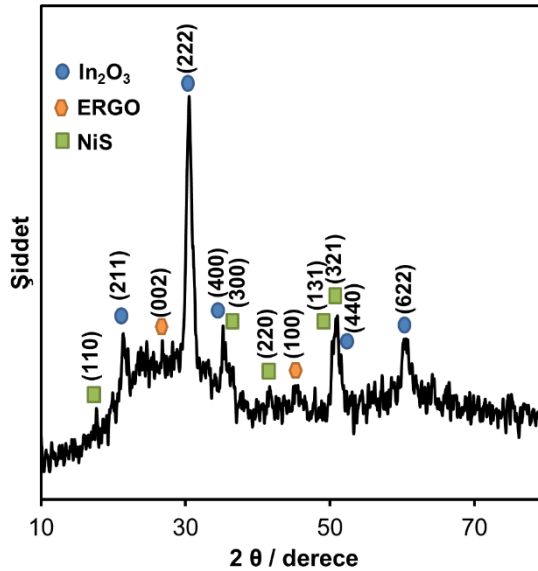
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin elektrokimyasal teknik kullanılarak NiS nanoparçacıkları ile dekore edilmesinde elektrolit çözeltisi olarak; 2 mM NiCl_2 ve 200 mM tiyoüre karıştırılmıştır. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin 2 mM NiCl_2 ve 200 mM tiyoüre ortamındaki elektrokimyasal davranışı -1000 mV ile +200 mV potansiyel penceresinde 5mV/s tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogram aracılığıyla araştırılmıştır (Şekil31).



Şekil31. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin Ni^{+2} ve tiyoüre elektrolitinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil31’de verilen dönüşümlü voltamogramda ~ 175 mV bölgesinde bir oksidasyon piki ve geri dönüş yönünde ~ 300 mV’ta bir indirgenme piki elde edilmiştir. Artan çevrim sayısına bağlı olarak yüzeyde biriken madde miktarının artmasına bağlı olarak pik akımları da artış göstermiştir. Bu voltamogram $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin yüzeyinde NiS nanoparçacıklarının elektrokimyasal olarak büyütülebileceğini işaret etmektedir.

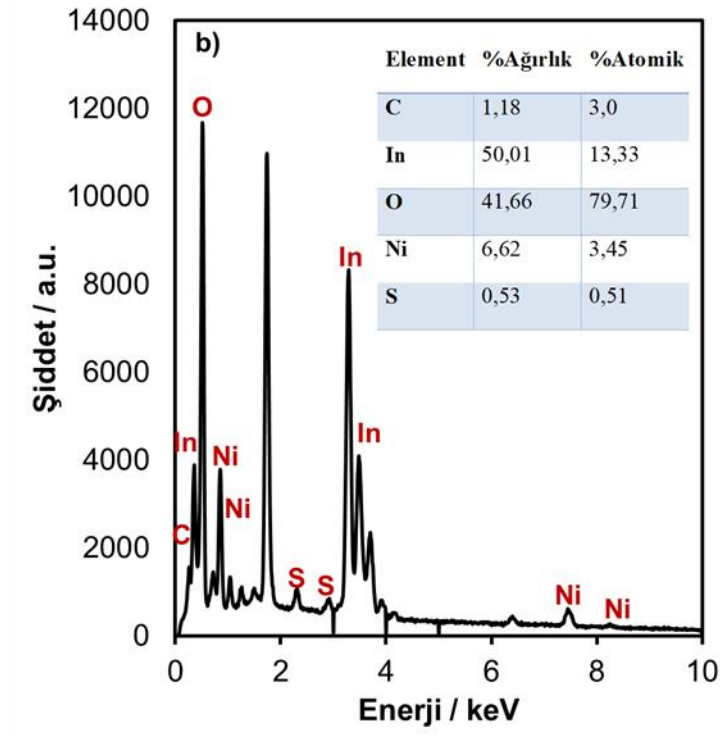
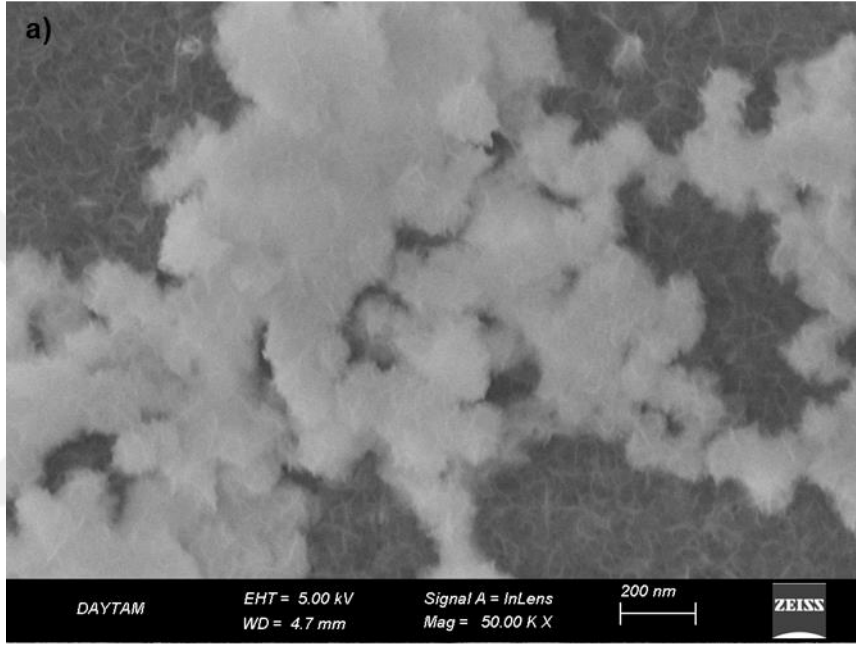
NiS nanoparçacıklarının $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompoziti yüzeyindeki varlığını araştırmak amacıyla XRD spektrumu kaydedildi (Şekil 32). Bu spektrumda üç temel kırınım piki araştırıldı: In_2O_3 metal oksit yapısı, ERGO yapısı ve NiS yapısı. Şekil 32’de sunulan XRD spektrumunda; $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinde mevcut olan In_2O_3 için $21,3^\circ$ ’de (211); $30,8^\circ$ ’de (222); $35,5^\circ$ ’de (400); $51,4^\circ$ ’de (440) ve $60,7^\circ$ ’de (622) kristal yapılarına karşılık gelen kırınım pikleri görülmüştür. Bu kırınım piklerinde substrat olarak ITO kullanıldığından dolayı spektrumda omuz görüntüsünün ortaya çıktığı tespit edilmiştir. ERGO yapısı nanokompozite dahil edildiği zaman grafen katmanları birbirinden oldukça uzaklaşmaktadır (Öztürk Doğan et al 2023). Bu nedenle XRD spektrumunda $\sim 26,7^\circ$ ’deki (002) ve $\sim 44^\circ$ ’deki (100) kristallerine karşılık gelen ERGO kırınım pikleri küçük şiddetli olarak gözlenmiştir. Dahası, 10° - 15° bölgesinde herhangi bir kırınım pikinin elde edilmemesi GO yapılarının ERGO’ya dönüşümünün gerçekleştiğini desteklemektedir (Öztürk Doğan et al 2019) . NiS dekorasyonuna yönelik NiS’nin (110), (300), (220), (131) ve (321) kristallerine ait kırınım pikleri sırasıyla $\sim 17,5^\circ$; $35,5^\circ$; $41,4^\circ$; $50,2^\circ$ ve $50,8^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir.



Şekil 32. NiS dekore edilmiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin XRD spektrumu.

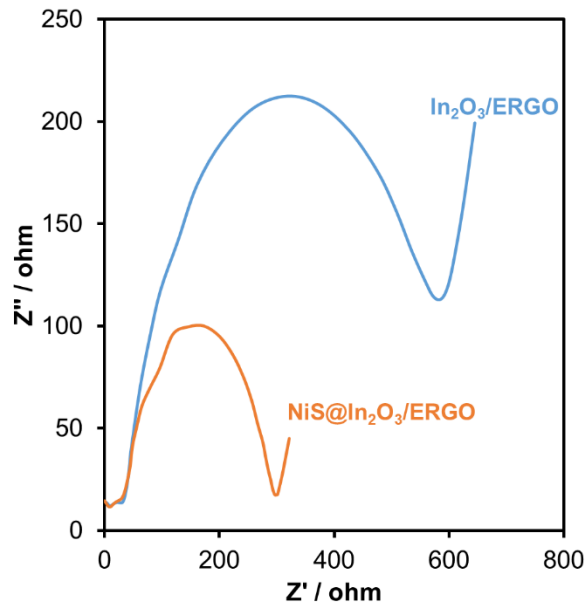
NiS dekore edilmiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin morfolojik analizi için FESEM görüntüsü kaydedildi (Şekil 31.a). 1:1 hacim oranında In:GO kullanılarak hazırlanan $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin nanopartikül şeklinde bir büyüme gösterdiği Şekil30’da

görülmektedir. Nanokompozit yüzeyine NiS nanoparçacıkları dahil edildiğinde yüzeyin alt tabaka olarak morfolojisini koruduğu ve bu tabaka üzerine yüzeyi tüycük gibi görünüme sahip parçacıkların ilave edildiği fark edilmektedir. Yüzeydeki bu parçacıkların NiS olduğunu doğrulamak amacıyla EDS spektrumu da kaydedildi (Şekil 33.b). EDS analizi sayesinde elektrot bileşiminin C, In, O, Ni ve S elementlerini içerdiği tespit edildi. Ek olarak Şekil 33.b’de iç şekil olarak elementlerin ağırlıkça ve atomik olarak yüzdesel dağılımları da tablo şeklinde sunulmuştur. FESEM ve EDS analizi elektrokimyasal teknik kullanılarak In₂O₃/ERGO nanokompozitinin yüzey morfolojisinin herhangi bir bozulmaya uğramadan NiS nanoparçacıkları ile dekore edilebileceğini göstermiştir.



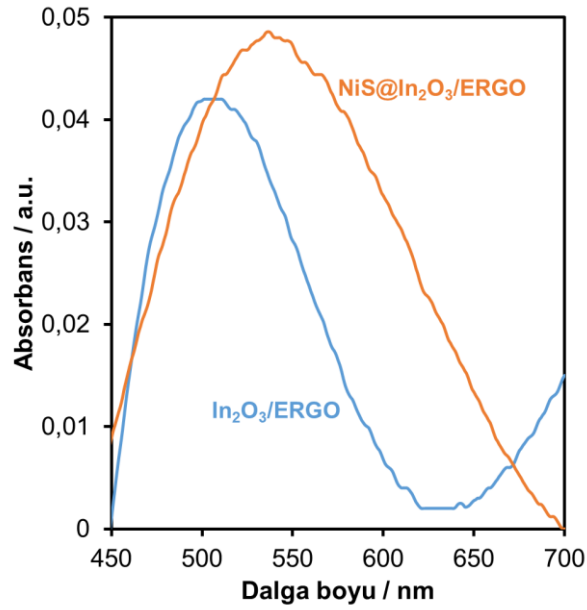
Şekil 33. NiS dekore edilmiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin FESEM görüntüsü ve EDS spektrumu

NiS dekorasyonunun $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin elektrokimyasal özelliklerine kazandırdığı üstünlükleri incelemek amacıyla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri kaydedildi (Şekil 34). 1 mM ferri/ferro siyanür redoks çifti içeren 0,1 M KCl elektrolitinde kaydedilen EIS spektrumu iki bölge içermektedir. İlk bölge yarım daire görünümüne sahiptir ve elektrodun elektrolit ile ara yüzeyindeki elektron transfer direnci ile ilişkilidir. İkinci bölge ise yaklaşık 45 derecelik açı ile ilerleyen Warburg impedansına ait olan bölgedir. Şekil 34'te verilen EIS spektrumlarında $\text{NiS}@\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin daha küçük yarım daire çapına sahip olması daha küçük yük transfer direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum elektron transferi açısından NiS dekorasyonunun kompozite olumlu katkı sağladığını işaret etmektedir.



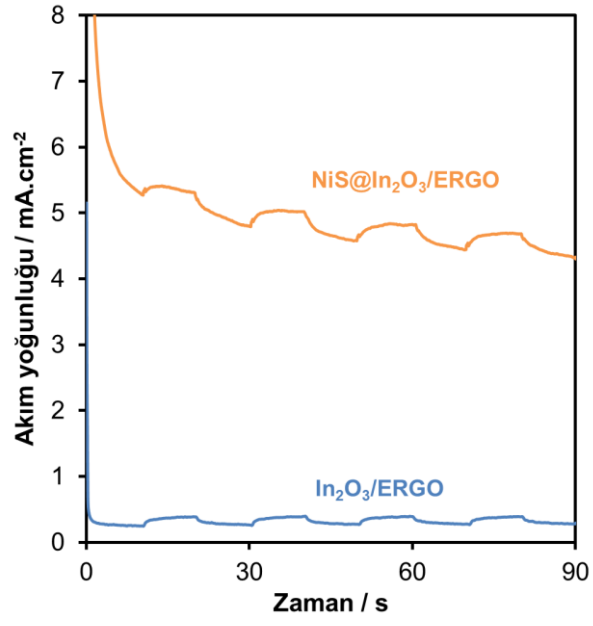
Şekil 34. NiS dekore edilmiş ve edilmemiş $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin EIS spektrumları

Fotoelektrokimyasal ölçümlerde hazırlanan materyalin görünür bölgede absorpsiyonunun artması istenilir. Bu nedenle NiS dekorasyonunun $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin optik özelliklerine kazandırdığı üstünlükleri incelemek amacıyla UV-Vis spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 35). $\text{NiS}@\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun UV-Vis spektrumunun absorpsiyon şiddeti $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodundan daha fazla olup dalga boyunun görünür bölgeye kaydığı dikkati çekmektedir. Dalga boyunun görünür ışık tarafına kayma göstermesi modifiye elektrot ile güneş ışığından daha fazla faydalanılabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 35. NiS dekore edilmiş ve edilmemiş In₂O₃/ERGO nanokompozitlerinin UV spektrumları

Hazırlanan NiS@In₂O₃/ERGO elektrodunun fotoelektrokimyasal hücrelerde fotoelektrot olarak kullanılma özelliğinin araştırılması amacıyla pH'sı 7 olan 0,1 M fosfat tamponu içerisinde fotoakım değerleri ölçülmüştür (Şekil 35). Dış devreden her hangi bir voltaj uygulaması yapılmadan ışık altında ve karanlıkta sadece sistem tarafından üretilen akımın ölçülmesi sağlanmıştır. NiS@In₂O₃/ERGO elektrodu yüzeyine yapay güneş ışığı düşürüldüğünde sistem tarafından 0,2 mA cm⁻² değerinde fotoakım üretilmiştir. Işık kapatıldığı zaman ise akımda ani bir düşüş gözlenmiştir. Artan çevrimlerde aynı miktarlarda fotoakım yanıtı elde edilmiştir. NiS@In₂O₃/ERGO elektrodunun ürettiği fotoakım yoğunluğu In₂O₃/ERGO elektrodunun yaklaşık 1,5 katıdır. Fotoakım yoğunluğundaki artış NiS dekorasyonunun In₂O₃/ERGO elektrodunun fotoelektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini desteklemiştir.



Şekil 35. NiS dekore edilmiş ve edilmemiş In₂O₃/ERGO nanokompozitlerinin fotoakım cevapları

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin tek-kapta ve tek-potansiyelde elektrokimyasal üretimi araştırılmıştır. Elektrokimyasal sentez çözeltisi olarak $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ve GO çözeltileri farklı hacimsel oranlarda (1:1, 1:2 ve 2:1) karıştırılmıştır. GO miktarının değişmesine bağlı olarak elde edilen nanokompozitlerin kompozisyon ve morfoloji değişimleri incelenmiştir. Farklı konsantrasyon oranlarında hazırlanan $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitleri XRD, Raman spektroskopisi, XPS, FESEM ve EDS gibi farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD, Raman ve XPS karakterizasyonları, kompozit kompozisyonunun In_2O_3 ve ERGO'dan oluştuğunu doğrulamıştır. İstenilen morfoloji ve bileşime sahip nanokompozitin 1:1 In:GO hacim oranında elde edildiği belirlendi.

Elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitlerinin yüzeyleri yine elektrokimyasal teknik kullanılarak NiS nanoparçacıkları ile dekore edilmiştir. NiS dekorasyonu için 2 mM NiCl_2 ve 200 mM tiyoüre içeren elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozitinin -1000 mV ile +200 mV potansiyel penceresinde 5mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiş ve böylece $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun yüzeyinin NiS ile kaplanması sağlanmıştır. Sentezlenen NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun yapılan karakterizasyon işlemleri $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ nanokompozit yapısına NiS nanoparçacıklarının dâhil edildiğini göstermiştir. NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun elektrokimyasal karakterizasyonu için impedans spektrumu kaydedilmiştir. EIS grafiğinde NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodu daha küçük yarım daire çapı sergilemiştir ki bu durum NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun elektron transfer hızının daha fazla olduğunu göstermektedir.

Ek olarak NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun fotoelektrokimyasal hücrelerde fotoelektrot olarak kullanımının araştırılması amacıyla Uv-Vis spektrumu ve fotoakım ölçümleri alınmıştır. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun yüzeyine NiS nanoparçacıklarının dekore edilmesi ile absorpsiyon şiddeti artmış ve spektrumun dalga boyu görünür bölgeye doğru kaymıştır. Bu durum NiS dekore edilen elektrotların güneş ışığına karşı daha duyarlı olacağı sonucunu doğurmuştur. Fotoakım ölçümlerinde dış potansiyel uygulaması yapılmamış olup, NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodu nötral ortamda 0,2 mA/cm² gibi nispeten yüksek akım yoğunluğu sergilemiştir. Gerçekleştirilen tez kapsamında üretilen NiS@ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ERGO}$ elektrodunun fotoelektrokimyasal sistemlerde başarıyla kullanılabileceği sonucuna

ulaşılmıştır. NiS@In₂O₃/ERGO elektrodunun ek katkılamalar veya ileri optimizasyonları ile yeni çalışmalara alt yapı oluşturabileceği de görülmüştür.



KAYNAKÇA

- Akgöl, S., Ulucan-Karnak, F., Kuru, C. I., Kuşat, K. The Usage of Composite Nanomaterials in Biomedical Engineering Applications. *Biotechnol. Bioeng.* 2021, 118, 2906–2922. [CrossRef]
- Alaizeri, Z.M., Alhadlaq, H.A., Aldawood, S., Akhtar, M.J., Aziz, A.A., Ahamed, M. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Anticancer Response of In2O3/RGO Nanocomposites Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis Process. *Molecules* 2023, 28, 5153. <https://doi.org/10.3390/molecules28135153>
- Chen, Y.W., Su, Y.L., Hu, S.H., Chen, S.Y. Functionalized Graphene Nanocomposites for Enhancing Photothermal Therapy in Tumor Treatment. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 105, 190–204. [CrossRef] [PubMed]
- Cheng, L., Wang, X., Gong, F., Liu, T., Liu, Z. 2D Nanomaterials for Cancer Theranostic Applications. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1902333. [CrossRef] [PubMed]
- Ho, W.H. and Yen, S.K. (2006) Preparation and Characterization of Indium Oxide Film by Electrochemical Deposition. *Thin Solid Films*, 498, 80-84. Hu, Z., Chen, L., Zhu, Y., Zhang, C., Jiang, S., Hou, H. In Situ Fabrication of High Dielectric Constant Composite Films with Good Mechanical and Thermal Properties by Controlled Reduction. *Molecules* 2023, 28, 2535. [CrossRef]
- J., Huang, Glanville, , H., Nau, A. et al. Identifying specificity groups in the T cell receptor repertoire. *Nature* 547, 94–98 (2017). <https://doi.org/10.1038/nature22976>
- Kokila, N.R., Mahesh, B., Roopa, K.P., Prasad, B.D., Raj, K., Manjula, S.N., Mruthunjaya, K., Ramu, R. Thunbergia Mysorensis Mediated Nano Silver Oxide for Enhanced Antibacterial, Antioxidant, Anticancer Potential and in Vitro Hemolysis Evaluation. *J. Mol. Struct.* 2022, 1255, 132455. [CrossRef]
- Molecules Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Anticancer Response of In2O3/RGO Nanocomposites Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis Process ZabnAllah M. Alaizeri *, Hisham A. Alhadlaq , Saad Aldawood , Mohd Javed Akhtar , Aziz A. Aziz and Maqsood Ahamed
- Murali, A., Lokhande, G., Deo, K.A., Brokesh, A., Gaharwar, A.K. Emerging 2D Nanomaterials for Biomedical Applications. *Mater. Today* 2021, 50, 276–302. [CrossRef]
- Ong, C.B., Mohammad, A.W., Ng, L.Y., Mahmoudi, E., Azizkhani, S., Hairom, N.H.H. Solar Photocatalytic and Surface Enhancement of ZnO/RGO Nanocomposite: Degradation of Perfluorooctanoic Acid and Dye. *Process Saf. Environ. Prot.* 2017, 112, 298–307. [CrossRef]
- Oun, A.A., Shankar, S., Rhim, J.W. Multifunctional Nanocellulose/Metal and Metal Oxide Nanoparticle Hybrid Nanomaterials. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2019, 60, 435–460. [CrossRef]

- Padmanathan, N., Han Shao, Kafil M. Razeeb. Multifunctional Nickel Phosphate Nano/Microflakes 3D Electrode for Electrochemical Energy Storage, Nonenzymatic Glucose, and Sweat pH Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016 10 (10) , 8599-8610. [CrossRef]
- Pourmadadi, M., Rajabzadeh-Khosroshahi, M., Eshaghi, M.M., Rahmani, E., Motasadizadeh, H., Arshad, R., Rahdar, A., Pandey, S. TiO₂ -Based Nanocomposites for Cancer Diagnosis and Therapy: A Comprehensive Review. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2023, 82, 104370. [CrossRef]
- Priyadharsan, A., Shanavas, S., Vasanthakumar, V., Balamuralikrishnan, B., Anbarasan, P.M. Synthesis and Investigation on Synergetic Effect of RGO-ZnO Decorated MoS₂ Microflowers with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018, 559, 43–53. [CrossRef]
- Rakhi, R.B., Chen, W., Cha, D., Alshareef, H.N. High Performance Supercapacitors Using Metal Oxide Anchored Graphene Nanosheet Electrodes. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 16197–16204. [CrossRef]
- Salman, O.N. The Antibacterial Activity of Indium Oxide Thin Film Prepared by Thermal Deposition. *Iraqi J. Phys.* 2018, 16, 46–51. [CrossRef]
- Somwanshi, S.B., Somvanshi, S.B., Kharat, P.B. Visible Light Driven Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Prepared via Gel-Combustion Process. *J. Phys. Conf. Ser.* 2020, 1644, 012042. [CrossRef]
- Sun, J.H., Dong, S.Y., Wang, Y.K., Sun, S.P. Preparation and Photocatalytic Property of a Novel Dumbbell-Shaped ZnO Microcrystal Photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172, 1520–1526. [CrossRef] [PubMed]
- Tuzluca, T., Yeşilbağ, Y.O., Akkuş, T., Ertuğrul, M., Effects of graphite on the synthesis of 1-D single crystal In₂O₃ nanostructures at high temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, Turkey, 62-68.
- Orhan Z., Ayadoğan Ş., Öztürk Doğan H. The electrochemical fabrication of CoCr₂O₄/electro-reduced graphene oxide electrodes for high-performance supercapacitors *Chemical Physics Letters*, cilt.820, 2023 (SCI-Expanded)
- Öztürk Dogan, H., Urhan, B., Cepni, E. & Eryigit, M. (2019) Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid and dopamine on Cu₂O/CuO/electrochemically reduced graphene oxide (CuxO/ERGO)-nanocomposite-modified electrode. *Microchemical Journey* , 150-155.
- Wang, C., Guo, G., Zhu, C., Li, Y., Jin, Y., Zou, B., He, H., Wang, A. Facile Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Evaluation of In₂O₃/SnO₂ Microsphere Photocatalyst for Efficient Degradation of Rhodamine B. *Nanomaterials* 2022
- Xia, M.Y., Xie, Y., Yu, C.H., Chen, G.Y., Li, Y.H., Zhang, T., Peng, Q. Graphene-Based Nanomaterials: The Promising Active Agents for Antibiotics-Independent Antibacterial Applications. *J. Control. Release* 2019, 307, 16–31. [CrossRef] [PubMed]
- Zhang, Y., Hu, T., Hu, R., Jian, S., Zhang, C., Hou, H. Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Polyimide Composite Films by In-Situ Reduction of Fluorinated Graphene. *Molecules* 2022, 27, 8896. [CrossRef]
- Zhenren Ma, Peng Song, Zhongxi Yang, Qi Wang Trimethylamine detection of 3D rGO/mesoporous In₂O₃ nanocomposites at room temperature Volume 465, 28 January 2019,

Zhou, X., Ding, C., Cheng, C., Liu, S., Duan, G., Xu, W., Liu, K., Hou, H. Mechanical and Thermal Properties of Electrospun Polyimide/RGO Composite Nanofibers via in-Situ Polymerization and in-situ Thermal Conversion. *Eur. Polym. J.* 2020, 141, 110083. [CrossRef]



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler
Adı Soyadı: Mercan SEZGİN
Doğum tarihi:
Doğum Yeri:
Uyruğu:
Adres:
Tel:
E-mail:
Eğitim
Lise: Çankaya Anadolu Lisesi
Lisans: Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Makine Mühendisliği
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar
Tezden Üretilmiş Yayınlar
Influence Of Graphene Oxide Amount On The Structure And Morphology Of In ₂ O ₃ -Reduced Graphene Oxide Composite Film