

## Fotovoltaik İnce Film Olarak Elektrokimyasal Depozit Edilmiş Cu-Grafen ve Cu<sub>2</sub>O-Grafen Nanokompozitler\*

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN<sup>1</sup>, Tuba ÖZNÜLÜER<sup>2</sup>, Ümit DEMİR<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Au ve indiyum kalay oksit (ITO) elektrotlarda bakır iyonlarının ve grafen oksitinin sulu süspansiyonlarından eş zamanlı olarak indirgenmesine dayanan Cu-grafen ve Cu<sub>2</sub>O-grafen nano yapılarının elektrokimyasal büyümesine yeni bir yaklaşım sunulmaktadır. Elde edilen kompozit nano yapılar, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), fotoluminesans spektroskopisi (PL) ve foto-akım ölçümleri ile karakterize edildi. Deney sonuçları, Cu-grafen ve Cu<sub>2</sub>O-grafen kompozit film yapılarının, uygulanan potansiyel ve deney ortamı ile kolayca kontrol edilebildiğini göstermektedir. Sentezlenen Cu-grafen ve Cu<sub>2</sub>O-grafen nanokompozit fotoelektrotlar; iyi fotovoltaik özellikler sergilerler ve güneş enerjisi dönüşümündeki uygulamalar için kullanılabilirler.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır oksit, Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit, grafen temelli nanokompozit, fotovoltaik elektrot.

## Electrochemically Deposited Cu-Graphene and Cu<sub>2</sub>O-Graphene Nanocomposites for Thin Film Photovoltaics

**ABSTRACT:** In this study, we present a new approach to electrochemical growth of Cu-graphene and Cu<sub>2</sub>O-graphene nanostructures that are based on simultaneous reduction of copper ions and graphene oxide from an aqueous suspension on Au and indium tin oxide (ITO) electrodes. The obtained composite nanostructures were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectroscopy (PL), and photocurrent measurements. The experimental results show that structures of Cu-graphene and Cu<sub>2</sub>O-graphene composite films can be easily controlled by application potential and experimental media. The resulting Cu-graphene and Cu<sub>2</sub>O-graphene nanocomposites photoelectrodes exhibits good photovoltaic properties and could be used for applications in solar energy conversion.

**Keywords:** Copper oxide, Electrochemically reduced graphene oxide, graphene based nanocomposite, photovoltaic electrode.

<sup>1</sup> Hülya ÖZTÜRK DOĞAN (0000-0002-4072-7744), Atatürk Üniversitesi, Erzurum M.Y.O., Kimya, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Tuba ÖZNÜLÜER (0000-0002-4072-7744), Ümit DEMİR (0000-0002-4072-7744), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hülya Öztürk DOĞAN, hdogan@atauni.edu.tr

\* Bu çalışma 09-11 Ekim 2017 tarihinde Iğdır-Türkiye’de düzenlenen II. International Iğdır Symposium’unda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

## GİRİŞ

Son yıllarda araştırmacılar özellikle petrol, kömür ve benzeri fosil yakıtların rezervlerinin gün geçtikçe azalması ve çevreye verdikleri zararlı atıklar nedeniyle yenilenebilir, temiz enerji teknolojilerine ve bunların kullanılması ile ilgili çalışmalara yoğunlaşmışlardır (Sun et al., 2011). Yenilenebilir enerji elde etme yöntemleri arasında, belki de en ilgi çekici olanı, sınırsız kullanım potansiyeline sahip ve yenilenebilir güneş ışığından yararlanarak elektrik üreten fotovoltaiik enerji teknolojisidir. Fotoelektrokimyasal hücre sisteminde  $TiO_2$  esaslı malzemeler, çevresel zararlarının düşük olması nedeniyle en çok kullanılan yarıiletken oksit fotokatalizörlerdir (Nakata and Fujishima, 2012; Fujishima et al., 2008). Bununla birlikte, düşük adsorpsiyon kabiliyetleri, yük taşıyıcılarının yüksek rekombinasyon hızları ve ışık kullanımı gibi fotokatalitik aktivitenin artmasını engelleyen sayısız dezavantajlara sahiptirler (Chen and Mao, 2007).  $TiO_2$ 'e güçlü bir alternatif oluşturacak bakır oksit ( $Cu_2O$ ) ise nispeten daha az ilgi çekmiştir.  $Cu_2O$  bir p-tipi yarıiletkenidir ve güneş pili uygulamaları için uygun olmasını sağlayan 2 eV'luk direkt enerji aralığına sahiptir (Jongh et al., 2000).  $Cu_2O$ , uygun bir elektrolit çözeltisinde metal iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucunda hazırlanabilecek birkaç p-tipi yarıiletkendendir. Tek kristal  $Cu_2O$ 'in fotokatodik şartlar altında bakıra indirgenebileceği bilinmektedir. Ancak son yıllarda Hara ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada; UV ışığı ile aydınlatılmış  $Cu_2O$  partiküllerinin suyun ayrıştırılmasında bir katalizör olarak çalışırken uzun süreli denge gösterdiği belirlenmiştir. Düşük maliyetli, su ortamında korozyona uğramayan ve yüksek katalitik aktivite gösteren fotoelektrotların gelişimi için bu malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Yarı metal veya sıfır bant enerjili yarıiletken olmasının yanı sıra grafen, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, kuantum hall etkisi, transparanlık, esneklik, hafiflik ve çok yüksek mukavemetlik gibi özelliklere sahiptir (Rao et al., 2009). Grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesi ile üretilen grafen oksitin (GO) kimyasal, elektrokimyasal ya da termal indirgenmesi grafen üretimde en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Grafen esaslı malzemeler, şeffaf iletken elektrotlar, süperkapasitörler, optoelektronik

cihazlar, kompozitler ve katalizörler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Stankovich et al., 2006). Işıklı çalışılan  $CO_2$  redüksiyon katalizörleri olarak  $Cu_2O$ /indirgenmiş grafen oksit (RGO) kompozitlerinin, tek başına  $Cu_2O$  veya RGO'ya göre çok daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdikleri ve güneş enerjisi uygulamalarında kullanılabilecek kalitede oldukları belirlenmiştir. Bu durum, sentezlenen kompozitin kendisini oluşturan bileşenlere kıyasla hem daha büyük yüzey alanına sahip olması ve hem de  $Cu_2O$  ve RGO tabakaları arasındaki sinerjik etkiyle açıklanabilir (An et al. 2014). Literatürde  $Cu$ /RGO ve  $Cu_2O$ /RGO kompozitlerinin sentez metotları için genellikle, basit çözelti metodu, kimyasal buhar depozisyonu ve tabaka-tabaka depozisyon tekniği gibi ön depozit edilen grafen oksit (GO) kaplamalarının kimyasal veya elektrokimyasal redüksiyonundan sonra, metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonunu içeren yöntemler rapor edilmiştir (Xie et al., 2014). Grubumuz tarafından ise son yıllarda GO'nin sulu süspansiyonuna sabit bir redüksiyon potansiyelinin uygulanmasıyla GO'nin iletken grafene elektrokimyasal olarak indirgenmesinin sağlanabileceği gösterilmiştir (Öztürk Doğan et al., 2013). Diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak bu metotta grafen tabakaları, hidrazin gibi herhangi zararlı bir kimyasal, pahalı kalıp ajanları veya yorucu hidrotermal işlemleri içermeyen bir elektrokimyasal yöntem ile sentezlendi. Bu çalışmada, ilk kez oda şartlarında Au ve ITO elektrotlar üzerinde  $Cu^{2+}$  ve GO içeren sulu çözelti içerisinde  $Cu$ /grafen ve  $Cu_2O$ /grafen kompozitlerinin tek basamaklı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kimyasallar

Grafen oksit süspansiyonu ile  $CuSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ve  $KNO_3$  gibi deneydeki tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

### Nanokompozit Elektrotların Hazırlanışı

Nanokompozit elektrotların elektrokimyasal sentezi 3 elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirildi. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar için çalışma elektrodu olarak Au ve fotoakım performans ölçümleri

için de indiyum kalay oksit (ITO) elektrot kullanıldı. ITO elektrodun temizliği için öncelikle ITO sabunlu suyla temizlenip yıkandıktan sonra, 10 dakika aseton ve 10 dakika etanol içerisinde ultrasonik banyoda temizlenerek destile su ile yıkanmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt ve referans olarak da Ag/AgCl (doğru KCl) referans elektrodu tercih edildi.

Bu çalışmada, ilk kez oda şartlarında Au ve ITO elektrotlar üzerinde Cu/grafen ve Cu<sub>2</sub>O/grafen kompozitlerinin aynı çözelti içerisinde tek basamaklı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. Katodik elektrokimyasal depozisyon ile Cu ve Cu<sub>2</sub>O nanoyapılarının oluşumu esnasında grafen oksitin de eş zamanlı olarak grafene elektrokimyasal indirgenmesi sağlandı. Bu doğrultuda ilk olarak, elektrokimyasal ko-depozisyonda önemli bir parametre olan ortak depozisyon potansiyelinin belirlenmesi için her bir bileşenin ayrı ayrı çözeltilerinde voltametri çalışmaları yapıldı. Gerek literatürde ve gerekse kendi grubumuz tarafından elektrokimyasal davranışı oldukça iyi bilinen bakırın adsorpsiyon ve sıyırılma özellikleri, daha önce grubumuz tarafından GO için optimize edilen şartlar altında oksijensiz ve oksijenli ortamlarda incelendi.

Cu/grafen nanokompozit elektrotlarının elektrokimyasal sentezinde; 1 mM CuSO<sub>4</sub> ve 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözelti ile 1 mg GO/10 mL 0.1 M KNO<sub>3</sub> süspansiyonu eşit hacimlerde olacak şekilde karıştırılarak kullanıldı. Bu karışımda hem Cu<sup>2+</sup> iyonlarının hem de GO'nin elektrokimyasal indirgenmesini sağlamak için potansiyel değeri olarak -600 mV değeri belirlenmiştir. -600 mV sabit bir potansiyelin 1 saatlik süre ile uygulanması sonucunda nanokompozit modifiye elektrotlar (Cu/grafen/Au ve Cu/grafen/ITO) elde edilmiştir. Cu<sub>2</sub>O/grafen/Au veya Cu<sub>2</sub>O/grafen/ITO elektrotları ise; 2 mM CuSO<sub>4</sub> ve 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren elektrolit ortamından 1 saatlik süre boyunca 3 mL/dak. akış hızında oksijen gazı geçirildiği bir ortamdan -500 mV'ta sabit potansiyelli elektroliz ile elde edilmiştir.

### Makine ve Teçhizat

Elektrokimyasal depozisyon için BAS 100B tipi işlemsel yükselteçli bir potansiyostat kullanıldı. Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5405$  Å) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max marka X-ışınları difraktometresi ile yapıldı. Raman spektroskopik

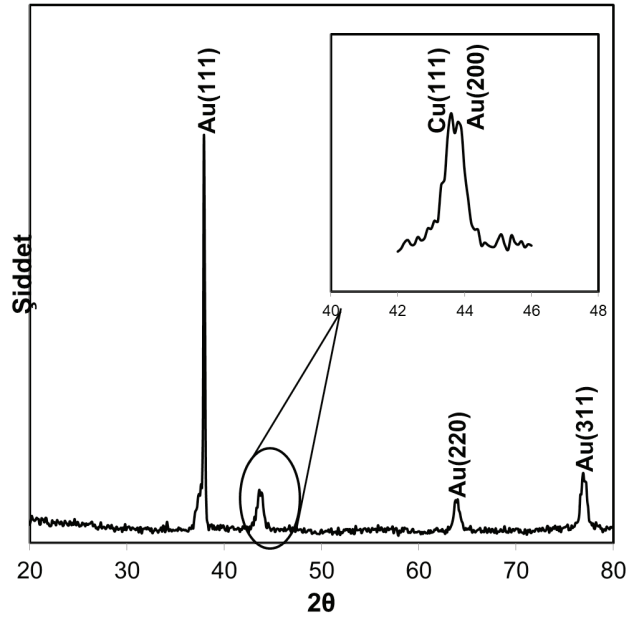
ölçümleri Horiba Jobin Yvon marka geri saçılma geometrisinde ayna odaklı mikroraman sistemi kullanılarak ölçüldü. 532 nm diyot lazer uyarma kaynağı kullanılarak Raman sinyali soğutmalı CCD kamera ile toplanmıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümler için ITO üzerinde oluşturulan nanoboyuttaki metal oksit-grafen kompozit filmlerin fotoakım performansları, üç elektrotlu sistemde temsili oluşturulmuş güneş ışığı altında değerlendirildi. Fotoakım yoğunluğu bir Solar Light-16S marka solar simülatör kullanılarak AM 1.5 G'lik (100 mW.cm<sup>-2</sup>) bir ışınım altında kaydedildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

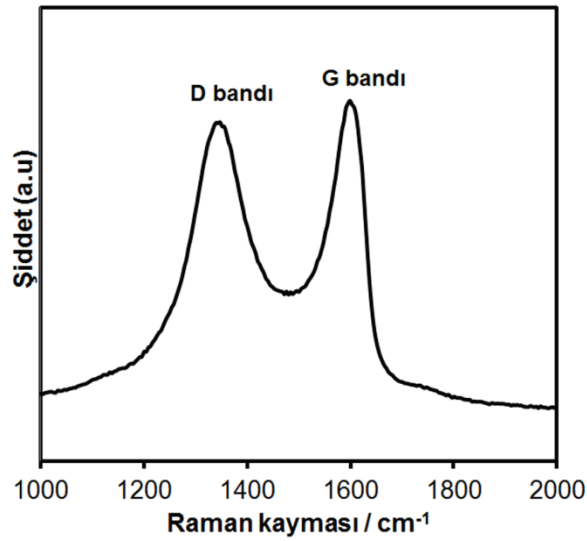
### Nanokompozit Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen nanokompozit elektrotların yapısal incelemelerinde XRD, XPS, Raman ve EDS teknikleri, morfolojik karakterizasyonlarında ise SEM tekniği kullanılmıştır. Cu-grafen kompoziti için alınan XRD spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. Spektrum üzerinde substrat olarak kullanılan Au elektroda ait kırınım pikleri haricindeki 43.3°'de gözlenen yansıma ise metalik Cu'nun (111) kristal yönelimine aittir ve JCPDS-4-0836 kart numarası ile uyumludur. Elde edilen XRD spektrumunun bu bölgesinde 42.3°'de herhangi bir yarılmamanın olmaması saf metal Cu depozisyonunu desteklemektedir. Grafen-metal kompozitlerde metal parçacıklarının depozisyonu ile grafen tabakalarının birbirlerinden uzaklaşması ve sınırlı miktarından dolayı metale ait pik şiddetlerine kıyasla grafene ait XRD kırınım pik şiddeti daha küçük olmakta (Chen et al., 2011) ve hatta XRD spektrumunda görülmeyebilmektedir (Wang et al., 2016). Literatürdekine benzer davranış tarafımızdan Cu-grafen kompoziti için de gözlenmiştir.

Cu-grafen kompozitine ait alınan Raman spektrumunda; D bandı 1330 cm<sup>-1</sup> ve G bandı 1590 cm<sup>-1</sup> frekans değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 2). Çıplak Au elektrot üzerinde daha önce grubumuz tarafından sentezlenen elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit yapısı ile karşılaştırıldığında; D ve G bantlarına ait frekans değerlerinin kaydığı görülür (ÖztürkDoğan et al., 2013). Bu kaymanın kompozit malzemedeki metal parçacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gao et al., 2010).



Şekil 1. Au elektrot üzerinde elektrodepozit edilen Cu-grafen kompozitine ait XRD spektrumu



Şekil 2. Cu-grafen nanokompozitine ait Raman spektrumu

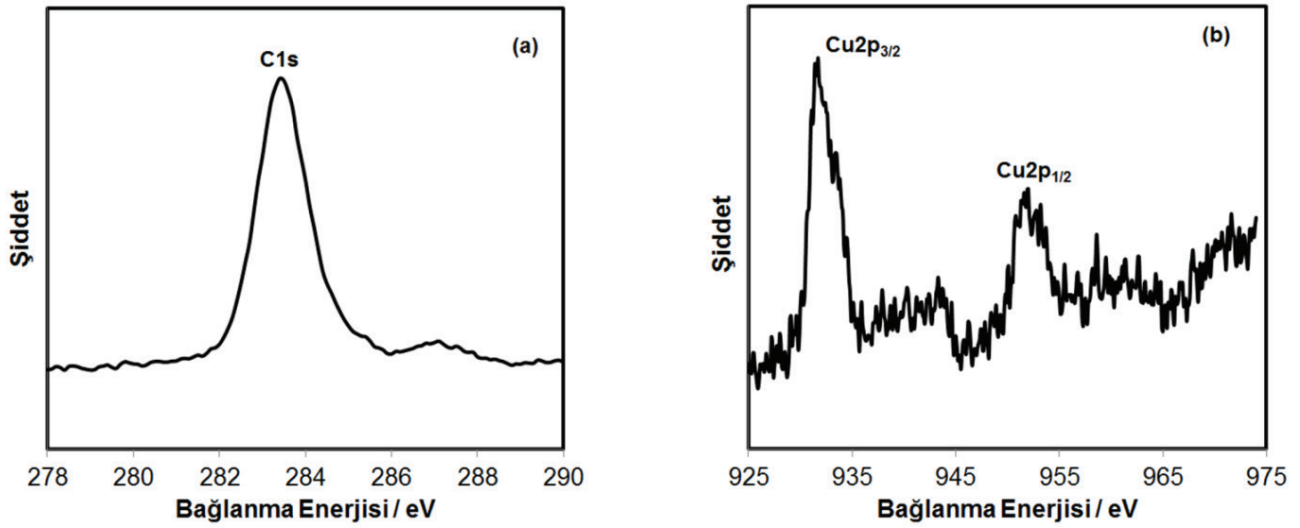
Ayrıca XPS ölçümleri kullanılarak kompozit malzemedeki metal ve karbon yapılarına ait bağ enerjileri ölçülmüş ve metal/metal oksit veya karbon/karbonil gibi yapısal farklılıklar belirlenmiştir. Cu-grafen kompoziti için alınan XPS spektrumu (Şekil 3a) incelendiğinde Cu elementinin 2p<sub>3/2</sub> ve 2p<sub>1/2</sub> orbitallerinde bulunan elektronlardan kaynaklanan farklı enerji seviyelerine ait 2 pik göze çarpmaktadır (Gao et al., 2010). 932 ve 954 eV'larda yerleşik bu piklerin pozisyonları,

şekilleri ve şiddetlerine bakılarak değerlendirildiğinde metal bakır yapısına karşılık geldiği anlaşılır. Metalik Cu'nun oksit yapısında olması yani Cu'nun (+1) veya (+2) oksidasyon basamağında bulunması halinde Cu 2p<sub>3/2</sub> ve Cu 2p<sub>1/2</sub>'ye ait ana piklere eşlik eden uydu piklerinin olduğu literatürde oldukça iyi bilinmektedir. Ayrıca bakırın oksit yapısında Cu'a ait bu kabuklarda bulunan elektronların bağlanma enerjileri de daha farklı bölgelere kaymaktadır. Şekil 3b, aromatik halkalara

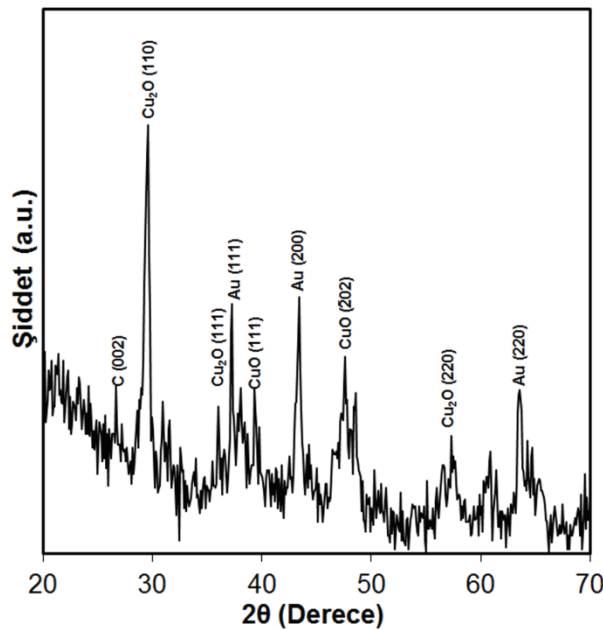
(C=C) ait yaklaşık 284 eV'da oldukça şiddetli bir pik ile 287 eV'da karboksil grupların (O=C-H) varlığına karşılık gelen oldukça zayıf iki bileşenli C1s orbitalinin yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumunu göstermektedir.

Grafen temelli kompozit için elde edilen bu spektrumda karboksil grubuna ait oldukça düşük şiddetteki bu pikin varlığı GO'in elektrokimyasal olarak yüksek bir oranda indirgenmediğinin bir kanıtıdır (Ma et al., 2014).

Bakır oksit doğada iki formda bulunabilmektedir; bunlardan birincisi Cu(I) iyonlarından oluşan Cu<sub>2</sub>O ve diğeri de Cu(II) iyonlarından oluşan CuO'tur. Bu ince ayırım XRD spektrumunda gözlenen kırınım pikleri ile yapılabilmektedir. Şekil 4'te Cu<sub>2</sub>O-grafen kompoziti için alınan XRD spektrumundan yaklaşık 2θ=36°'de gözlenen kırınım piki Cu<sub>2</sub>O'nin (111) kristal yapısında karşılık gelmektedir (JCDs kart no: 78-2076, Zhang et al., 2011).



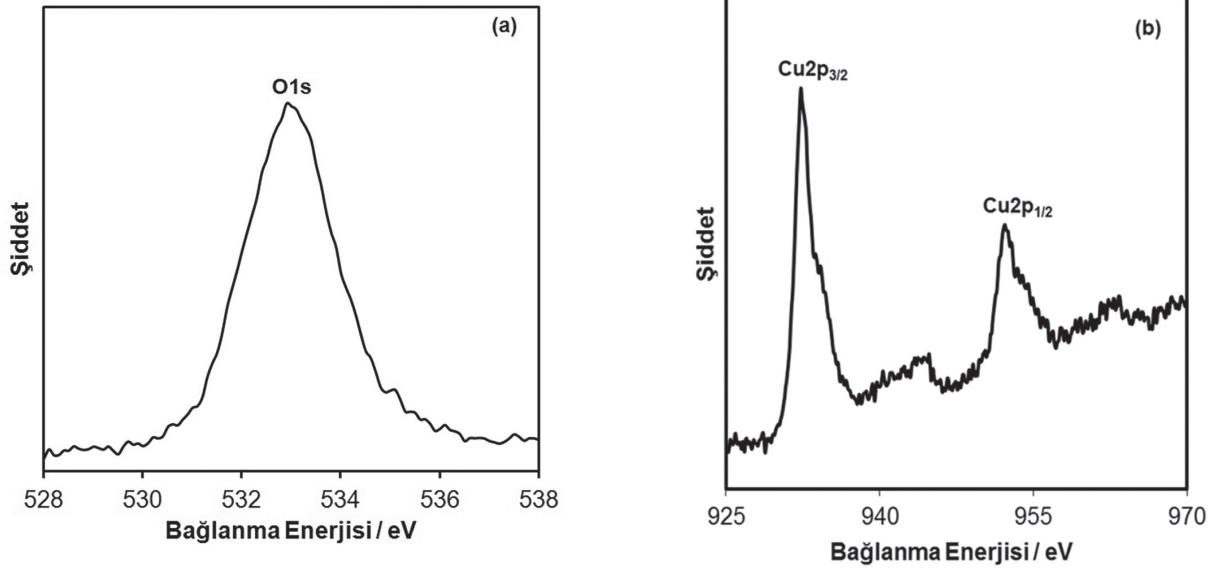
Şekil 3. Cu-grafen ince filmine ait a) C 1s'nin b) Cu 2p'nin XPS spektrumları



Şekil 4. Cu<sub>2</sub>O-grafen kompozitine ait XRD spektrumu

Özellikle metal oksit-grafen kompozitlerinin karakterizasyonunda XPS tekniği oldukça önemlidir. XPS spektrumları sayesinde metalik yapılara ait pik kaymalarından ve O atomuna ait 1s pikinden faydalanılarak oksitlenme olup olmadığı hakkında fikir edinilebilmektedir (Gao et al., 2010).  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisinden sabit akış hızında  $\text{O}_2$  gazı geçirilmesi ile elde edilmesi planlanan  $\text{Cu}_2\text{O}$  yapısına ait XPS spektrumları Şekil 5'te verilmiştir. O 1s bölgesine ait pik  $\text{O}^{2-}$  formunda 528

eV değerinde gözlenirken oksit oluşumunda bağlanma derecesine göre 533 eV değerine kadar kayma gösterebilmektedir (Şekil 5a). Benzer davranış metalik Cu'ya ait spesifik pikler için de geçerlidir. Saf metal yapısına ait pikler oksidasyon derecesine bağlı olarak daha büyük eV değerlerine kayabilmektedir (Desimoni and Brunetti, 2015). Sentezlenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -grafen kompozitine ait Cu2p bölgesinin XPS spektrumunda bu durum daha net tespit edilmiştir (Şekil 5b).

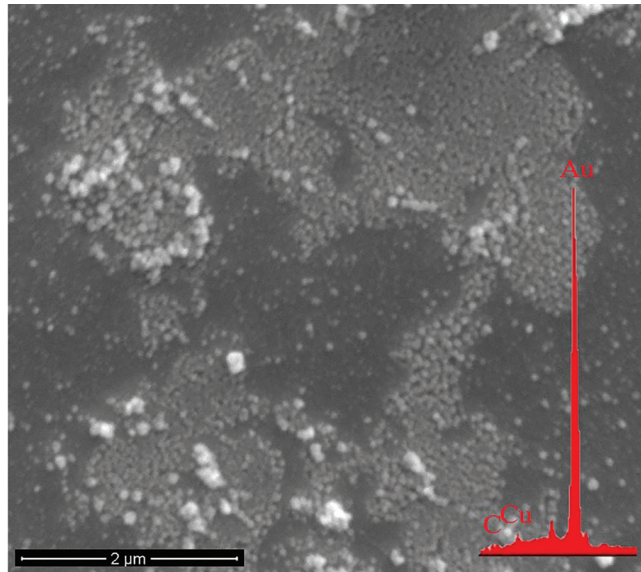


Şekil 5.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -grafen kompozitinin a) Cu2p ve b) O1s bölgelerine ait XPS spektrumları

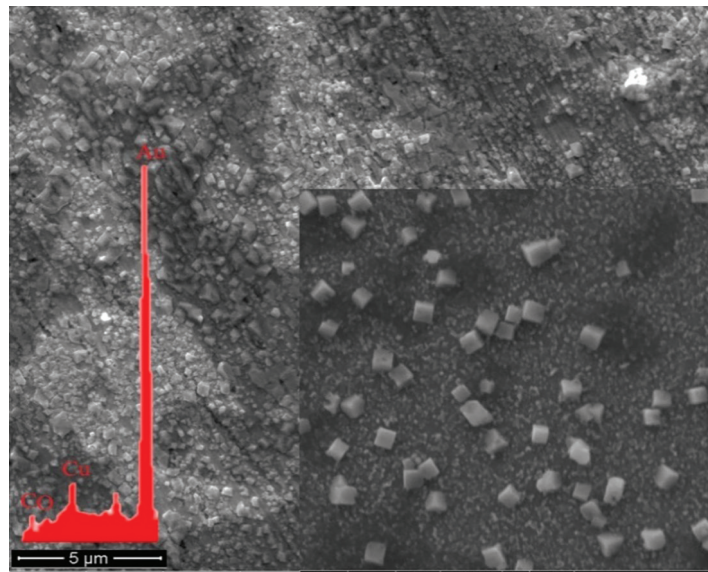
### Nanokompozit Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

Au(111) elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak oluşturulan kompozit malzemelerin morfolojik karakterizasyonu SEM tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 6'da verilen Cu-grafen kompozitine ait SEM görüntüsünden, atomik boyutta düz olan elektrot üzerinde homojen olarak dağılan Cu nanoparçacıkları ve indirgenmiş grafen oksit tabakasının varlığı açık bir şekilde gözlenmektedir. Ayrıca kompozit filmin elementel kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilmesi amacıyla alınan EDS spektrumunda da hem C ve hem de Cu'ya ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 6'da iç kısımdaki resim). Bu EDS spektrumunda Cu/grafen kompozitini oluşturan bileşenler ve aynı zamanda substrat olarak kullanılan Au'ya ait piklerden başka herhangi başka bir pike rastlanmaması da sentezlenen kompozit filminin saf yapıda olduğunu göstermektedir.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -grafen kompozitinin de yüzey morfolojisi SEM görüntüsü

ile incelenmiştir (Şekil 7). Cu-grafen filminden farklı olarak Cu nanoparçacıklarının oksitlenmesi ile parçacıklar büyüebilmekte ve metal tek tabaka görüntüsünden farklı görülebilmektedir. Yani metal nanoparçacıklarının oksitlenmesi durumunda metal oksitler oluşmakta ve metal oksit yapıları karakteristik kristal yapılara dönüşmektedir. Özellikle Cu gibi farklı değerlikler alabilen metaller ile elde edilen oksitlerde farklı şekiller oluşabilmektedir. Cu(I) oksit küp şeklinde görülürken Cu(II) oksit çiçek şeklinde olabilmektedir. Metal oksitlerin sentezinde elektrokimyasal hücre sisteminden sabit akış hızında  $\text{O}_2$  gazı geçirilmiştir. Deneyler esnasında geçirilen bu gaz grafen yapısının kıvrımlı ve düz yapısına zarar verebilmekte; bu durumun sonucunda grafen katmanının parçalanmasına ve/veya daha porlu yapıların oluşmasına sebep olabilmektedir.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -grafen kompoziti için alınan EDS spektrumunda Cu, O ve C yapısına ait pikler incelenmiştir (Şekil 7'de iç kısımdaki resim).  $\text{Cu}_2\text{O}$ -grafen kompozitinde bu piklerin gözlenmesi metal oksit oluşumunu ve grafen ile kompozit elde edilebildiğini ifade etmektedir.



Şekil 6. Cu-grafen kompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu



Şekil 7. Cu<sub>2</sub>O-grafen kompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu

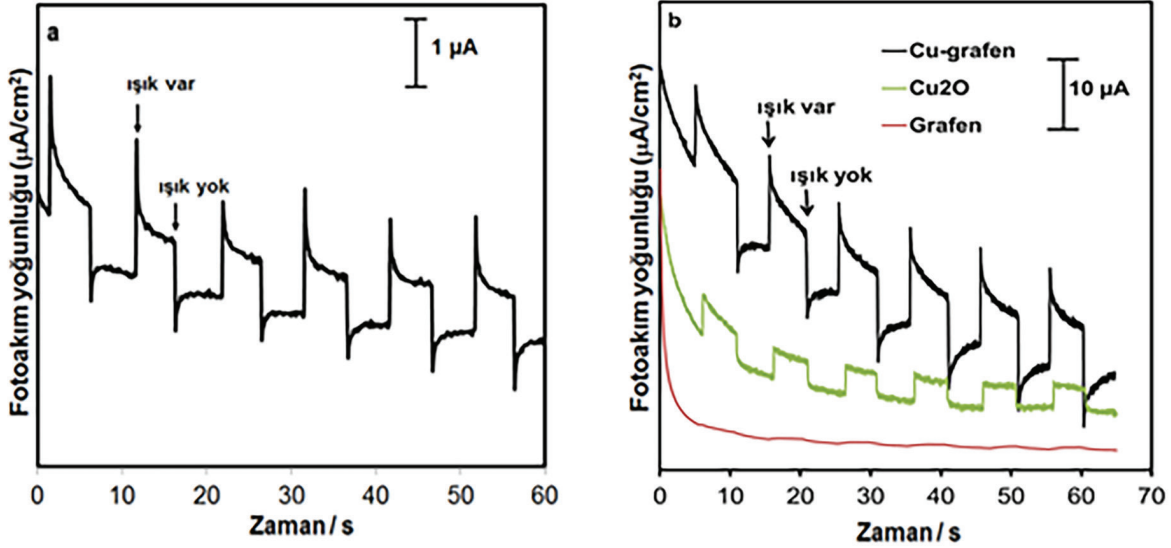
### Cu-Grafen ve Cu<sub>2</sub>O-Grafen Nanokompozitlerinin Fotoakım Performans Özelliklerinin İncelenmesi

Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen kompozit ince filmlerinin, fotokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılması incelenmiştir. Bu amaçla indiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) yüzeyinde grafen, Cu<sub>2</sub>O, Cu-grafen ve Cu<sub>2</sub>O-grafen kompozitlerinin depozisyonları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fotoanot kompozit filmlerinin fotoelektrokimyasal performansı

bir potansiyostat ve AM 1.5 G'lik (100 mW.cm<sup>-2</sup>) bir ışınım kaynağına sahip solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Bu ölçümlerde modifiye elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel ve Ag/AgCl elektrotlar da sırasıyla karşı ve referans elektrot olarak kullanıldı. Şekil 8.a, Cu-grafen kompozit filmiyle kaplı ITO-kuartz elektrotunun kesikli olarak yapay güneş ışığı ile aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım-zaman diyagramını göstermektedir. Cu-grafen ince filmiyle kaplı ITO elektrotun fotoakım cevabı herhangi bir

reaktif veya kataliz içermeyen 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde 0 V'luk sabit bir potansiyelde toplam 60 saniyelik bir zaman diliminde belirlendi. Her bir karanlık ve aydınlık geçişler arasındaki süre beş saniye olarak ayarlandı. Alınan fotoakım ölçümlerinde ışık açıldığında sivri uçlu göze çarpan bir katodik fotoakım hızlı bir şekilde oluşur. Işık kapatıldığında bu defa keskin şekilli bir

anodik fotoakım üretimi gerçekleşir. Böylece anodik ve katodik fotoakım cevapları birbirlerini dengeler. Işık kapandığı durumda fotoakım cevabı beklenmez. Bu durum, grafenin Cu veya Cu<sub>2</sub>O nanoparçacıklarına kıyasla daha hızlı fotoakım oluşturarak kompozit içerisinde elektron ve hollerin yüksek rekombinasyon hızına neden olmasıyla açıklanabilir (Tian et al., 2012).



Şekil 8. a) Cu-grafen b) Cu<sub>2</sub>O-grafen kompozitlerinin fotoakım cevapları

Benzer deneyler yüksek katalitik etkiye sahip Cu<sub>2</sub>O-grafen ince filmiyle kaplı ITO elektrot için de gerçekleştirildi. Herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde 0 V'luk sabit bir potansiyelde toplam 60 saniyelik bir zaman diliminde yapılan ölçümler sonucunda elde edilen fotoelektrokimyasal davranışların Cu-grafen modifiye edilen elektrotlarınkilere oldukça yakınlık gösterdiği bulunmuştur (Şekil 8.b). Grafen ve Cu<sub>2</sub>O modifiye elektrotlar ile karşılaştırıldığında kompozit modifiye elektrot yaklaşık grafenin 55 katı, Cu<sub>2</sub>O'ün ise 4 katı daha fazla akım yoğunluğu sergilemiştir. Cu<sub>2</sub>O-grafen kompozit filmi için hem katalitik ve hem de fotoakım spektrumlarının daha büyük şiddete sahip olmasının nedeni olarak Au elektrotta olduğu gibi ITO kaplı kuartz elektrotunda daha büyük yüzey alanına sahip kübik yapıdaki Cu<sub>2</sub>O nanoparçacıklarıyla kaplanması gösterilebilir.

## SONUÇ

Sonuç olarak; Cu<sup>+2</sup> iyonlarını ve grafen oksiti içeren bir ortamdan elektrokimyasal yöntem ile tek basamakta

Cu-grafen nanokompozitleri başarı ile sentezlenmiştir. Aynı çözelti içerisinde O<sub>2</sub> gazı geçirildiğinde ise Cu<sub>2</sub>O-grafen yapıları elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon işlemlerinde Cu-grafen ince filmleri için C ve metalik Cu; Cu<sub>2</sub>O-grafen ince filmleri için ise substrattan kaynaklanan element haricinde sadece C, Cu ve O türlerinin varlığı tespit edilmiştir.

Morfolojik karakterizasyonda elektrot yüzeyinin kompozit filmler ile homojen olarak kaplandığı açık bir şekilde gözlenmiştir. Sentezlenen kompozit filmlerin fotokorozyondan bağımsız tekrarlanabilir fotoakım cevabı sergilemesi bu kompozitlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112T791 proje numarası ile desteklenmiştir.



**KAYNAKLAR**

- An X, Li K, Tang J, 2014. Cu<sub>2</sub>O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 7: 1086–1093.
- Chen X, Mao SS, 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.*, 107: 2891–2959.
- Chen M, Park C, Choi J, Oh W, 2011. Synthesis and characterization of metal (Pt, Pd and Fe)-graphene composites. *J.Korean Ceramic Soc.*, 48 (2): 147-151.
- Desimoni E, Brunetti B, 2015. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Chemically Modified Electrodes Used as Chemical Sensors and Biosensors: A Review. *Chemosensors*, 3: 70-117.
- Fujishima A, Honda K, 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238: 37–38.
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA, 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63: 515–582.
- Gao D, Zhang J, Zhu J, Qi J, Zhang Z, Sui W, Shi H, Xue D, 2010. Vacancy-mediated magnetism in pure copper oxide nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.*, 5: 769–772.
- Gao L, Guest JR, Guisinger NP, 2010. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano Lett.*, 10: 3512-3516.
- Grosvenor AP, Biesinger MC, Smart RSC, McIntyre NS, 2006. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Sci.*, 600, 1771-1779.
- Hara M, Kondo T, Komoda M, Ikeda S, Shinohara K, Tanaka A, Kondo J N, Domen K, 1998. Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chem. Commun.*, 357-358.
- Jongh PE, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ, 2000. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O. *J.Electrochem.Soc.*, 147(2): 486-489.
- Ma J, Yuan T, He Y, Wang J, Zhang W, Yang D, Liao X, Ma Z, 2014. A novel graphene sheet-wrapped Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl composite as a long-life anode material for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2:16925-16930.
- Nakata K, Fujishima A, 2012. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 13: 169–189.
- Öztürk Doğan H, Ekinci D, Demir Ü, 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611: 54–59.
- Pendashteh A, Mousavi MF, Rahmanifar MS, 2013. Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor. *Electrochim.Acta*, 88: 347-357.
- Qian Y, Ye F, Xu J, Le Z, 2012. Synthesis of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 10063 – 10073.
- Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS, Govindaraj A, 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48: 7752-7777.
- Sreeprasad TS, Samal AK, Pradeep T, 2009. Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *J.Phys.Chem C*, 113 (5): 1727-1737.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB., Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442: 282–286.
- Sun Y, Wu Q, Shi G, 2011. Graphene based new energy materials. *Energy Environ. Sci.*, 4: 1113-1132.
- Tian J, Li H, Xing Z, Wang L, Luo Y, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X, 2012. One-pot green hydrothermal synthesis of CuO–Cu<sub>2</sub>O–Cu nanorod-decorated reduced graphene oxide composites and their application in photocurrent generation. *Catal. Sci. Technol.*, 2: 2227–2230.
- Wang Y, Wen Z, Zhang H, Cao G, Sun Q, Cao J, 2016. CuO Nanorods-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocatalysts for Catalytic Oxidation of CO. *Catalysts*, 6(12): 214-222.
- Xie G, Forslund M, Pan J, 2014. Direct Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO)/Copper Composite Films and Their Electrical/Electroactive Properties. *Appl. Mater. Interfaces*, 6 (10): 7444–7455.
- Zhang F, Li Y, Gu Y, Wang Z, Wang C, 2011. One-pot solvothermal synthesis of a Cu<sub>2</sub>O/Graphene nanocomposite and its application in an electrochemical sensor for dopamine. *Microchim Acta*, 173: 103-109.