

## CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Elektro-indirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Yeni Bir Elektrokimyasal Teknik Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN\*<sup>1</sup>, Bingül KURT URHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

(Alınış / Received: 06.12.2021, Kabul / Accepted: 10.02.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2022)

### Anahtar Kelimeler

Bakır bizmutat,  
Elektrokimyasal sentez,  
İndirgenmiş grafen oksit,  
Nanokompozit

**Öz:** Bu çalışmada, bakır bizmutat (CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve elektro-indirgenmiş grafen oksitten (ERGO) oluşan nanokompozit (CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO) materyal tek kaptaki yeni bir elektrokimyasal teknik kullanılarak nikel (Ni) köpük elektrot yüzeyinde başarıyla sentezlenmiştir. Çözelti ortamı olarak Cu<sup>+2</sup>, Bi<sup>+3</sup> ve grafen oksit (GO) ihtiva eden çözelti karışımı kullanılmıştır. Öncelikle oksijen gazı geçirilen çözelti ortamında Ni köpük elektrot yüzeyinde hidroksit türleri depozit edilmiştir. Sonrasında termal tavlama yapılarak oksit formuna dönüşüm sağlanmıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO modifiye elektrotlar X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri nanokompozitin hem CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hem de ERGO yapısını bir arada içerdiğini göstermiştir.

## Synthesis and Characterization of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Electro-reduced Graphene Oxide Nanocomposites using A New Electrochemical Technique

### Keywords

Copper bismuthate,  
Electrochemical deposition,  
Reduced graphene oxide,  
Nanocomposite

**Abstract:** In this study, a nanocomposite material consisting of copper bismuthate (CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and reduced graphene oxide (ERGO) (CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO) was successfully synthesized on the nickel (Ni) foam electrode surface using a new one-pot electrochemical technique. A mixture solution containing Cu<sup>+2</sup>, Bi<sup>+3</sup>, and graphene oxide (GO) was used as the solution medium. Firstly, the hydroxide species were deposited on Ni electrode in the solution medium, in which oxygen gas was passed. Afterward, thermal annealing was performed and the hydroxide species were converted to the oxide form. Electrochemically synthesized CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO modified electrodes were characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and energy dispersion spectroscopy (EDS) techniques. The characterization processes showed that the nanocomposite contains both CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ERGO structures together.

### 1. Giriş

Genel formülleri AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A, B= Co, Cu, Mn, Ni vb.) yapısına sahip olan spinel oksitler, makul elektriksel iletkenlik ile yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle geleneksel metal oksitlere kıyasla son yıllarda daha çok dikkat çekmektedirler. Bunlar arasında bakır bizmutat (CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 1,6-1,8 eV optik bant aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken [1]. Görünür ışık altında TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek fotokatalitik aktivite gösteren spinel CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tahmini maksimum teorik fotoakım yoğunluğu ~ 19,7 mA/cm<sup>2</sup>'dir [2, 3]. Düşük bant aralığı, uygun bant konumları, pozitif başlangıç potansiyeli ve mükemmel

stabilitesi nedeniyle, p-tipi CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoyapıları fotoelektrokimyasal hücrelerde potansiyel bir fotokatot malzemesi olarak kullanılmaktadır [4]. Ayrıca CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoyapıları CO<sub>2</sub> indirgenmesi [5], süperkapasitör [6], solar su ayrıştırması [7] ve biosensör [8, 9] uygulamalarında kullanılmaktadır.

Literatürde CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sentezi için; elektrodpozisyon [6, 10], hidrotermal sentez [11, 12], püskürtme [13], döndürerek kaplama [14], sprey piroliz [15], birlikte çöktürme [16], sol-jel [17] ve solvotermal [18] sentez gibi farklı yöntemler uygulanmıştır. Ancak özellikle güneş uygulamaları açısından substrat ile CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısı arasında ohmik direncin oluşmasının

\*İlgili yazar: hdogan@atauni.edu.tr

önlenmesi amacıyla elektrokimyasal sentez oldukça avantajlıdır. Elektrokimyasal teknik ağır ve toksik kimyasallar içermeyen elektrolit ortamlarından yüksek sıcaklık ve basınç uygulamasına gerek kalmadan doğrudan substrat yüzeyinde senteze imkan sağladığı için tercih edilmektedir. Ek olarak CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filmlerinin oluşumu için elektrokimyasal yöntemin seçilmesi, Cu ve Bi biriktirme potansiyellerinin yakınlığı nedeniyle hem Cu<sup>+2</sup> hem de Bi<sup>+3</sup> iyonlarını içeren tek bir çözelti ortamından birlikte biriktirmeye izin vermektedir. Hahn ve grubu tarafından yapılan çalışmada, bir flor katkılı kalay oksit (FTO) substrat üzerinde metalik bakır (Cu) ve bizmutun (Bi) birlikte elektrodepozisyon edilmesi ve ardından ısı işleme tabi tutulması ile CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filmleri üretilmiştir [19]. Ancak rapora göre, FTO substratı üzerindeki CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film çok kırılğan olup biriktirilen metallerin oksidasyon sürecinin, filmlerin alt tabakalarla temasını zayıflatığı görülmüştür. Nakabayashi vd. [10] gerçekleştirdikleri çalışmada CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapıları FTO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Bu amaçla; Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, tartarik asit ve 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ın çözülmesiyle çözelti hazırlanmış ve daha sonra NaOH ile pH 13.0'a ayarlanmıştır. Bu elektrolit solüsyonunda 65°C'de anodik potansiyel uygulanarak elektrodepozisyon gerçekleştirilmiştir. Elektrodepozisyondan sonra, FTO substratı üzerindeki film, saf su ile dikkatlice durulanmıştır. Daha sonra biriktirilen film, oksit formuna dönüşmesi için 500°C'de 4 saat boyunca hava ortamında ısıtılmıştır.

Son zamanlarda, grafen tabanlı malzemeler (grafen, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş GO (rGO) gibi) çok fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir. GO, grafitin güçlü oksitleyiciler ile muamelesi sonucu elde edilen grafenin oksitlenmiş türevidir [20]. Grafen oksitin kimyasal veya termal indirgenmesi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) oluşturulur. rGO; 2D nano yapısı, mükemmel termal stabilitesi, iyi mekanik mukavemeti, daha yüksek iletkenliği ve biyouyumluluğu nedeniyle nanokompozit malzemelerin sentezi için potansiyel bir aday olarak ortaya çıkmıştır [21]. rGO nano tabakalarının oksijen işlevsellikleri, yapısal kusurları ve sp<sup>2</sup> hibritleştirilmiş karbon (π-π) tabakaları sayesinde metal oksit moleküllerinin bağlanması için çok sayıda alan sağlar. Metal oksitlerin nanokompozit yapısında rGO ile birleştirilmesi, rGO'nun daha yüksek iletkenliğine sahip olması nedeniyle metal oksitin elektriksel özelliklerinin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Shah ve grubu [22] FTO elektrot yüzeyinde fotokatot olarak CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanoyapılarını sentezlemişlerdir. FTO elektrot yüzeyinde ilk olarak damlatma tekniği kullanılarak CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sentezlenmiş sonrasında döndürerek kaplama (spin coating) tekniği ile rGO kaplaması yapılmıştır.

rGO tabanlı metal oksit nanokompozitler, son birkaç yılda enerji uygulamalarında elektrot materyali olarak

çok dikkat çekmiştir. Bu nedenle, bu çalışma herhangi bir şelatlaştırmacı olmaksızın CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarını basit ve kolay uygulanabilir bir elektrokimyasal teknik kullanarak sentezlemeyi ve karakterize etmeyi amaçlamaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

Elektrokimyasal çalışmalar BASi100 model potansiyostat kullanılarak üç elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde; Ni köpük elektrot çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl (doygun KCl) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentezden önce Ni köpük elektrot, yüzeyinde bulunması muhtemel oksit tabakasından arındırılması amacıyla 3 M HCl asit çözeltisinde 15 dakika süre ile sonike edilmiş ve sonrasında bolca saf su ile yıkanmıştır.

CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi için; 4 mM Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve 8 mM Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltileri 1:1 (v/v) olacak şekilde karıştırılmış ve çözeltiden yüksek akış hızında oksijen gazı geçirilmiştir. Ni köpük elektrodun bu elektrolit ortamında dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiş ve depozisyon potansiyeli olarak -500 mV seçilmiştir. Ni köpük elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal biriktirme esnasında ilk basamakta hidroksit türleri oluşturulmuş ve sonrasında oksit formuna dönüştürülmesi amacıyla 450 °C'de 2 saat süre ile hava ortamında ısı işleme tabi tutulmuştur.

CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi için ise; Cu<sup>+2</sup> ve Bi<sup>+3</sup> iyonlarını içeren karışıma 1:1 (v/v) olacak şekilde grafen oksit (GO) çözeltisi (1 mg GO/10 mL 0,1 M KNO<sub>3</sub>) ilave edilmiştir. Karışım çözeltisinden oksijen gazı geçirilmiş ve karışım ortamında dönüşümlü voltamogram kaydedilerek depozisyon potansiyeli -500 mV olarak belirlenmiştir. O<sub>2</sub> gazı geçirilen ortamda sabit potansiyelde elektrokimyasal biriktirme yapıldıktan sonra 450 °C'de 2 saat süre ile hava ortamında termal tavlama yapılarak oksit formuna dönüşüm sağlanmıştır.

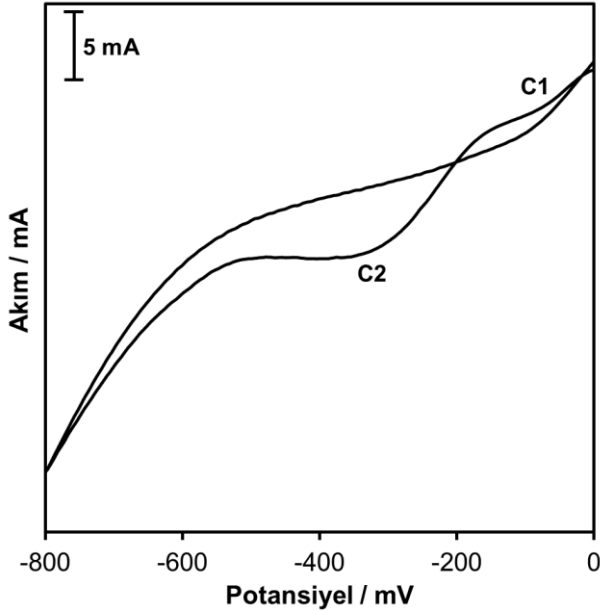
Elektrokimyasal olarak sentezlenen CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının analitik karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku marka), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Specs-Flex) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS, elektron mikroskobu ile adapte edilmiş) teknikleri kullanılmıştır. Morfolojik karakterizasyon ise alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Zeiss Sigma 300) ile araştırılmıştır.

## 3. Bulgular

### 3.1. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi

CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi için; öncelikle Ni köpük elektrodun 4 mM

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8 mM Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+0,1 M HNO<sub>3</sub> ve 1 mg GO/10 mL 0,1 M KNO<sub>3</sub> (1:1 v/v) içeren çözelti ortamındaki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogram (CV) kaydedilmeden önce çözelti ortamından O<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. O<sub>2</sub> gazı ile doyurulmuş elektrolit ortamında 100 mV/s tarama hızı ile kaydedilen CV'ı Şekil 1'de verilmiştir. Bu voltamograma göre C1 ve C2 olmak üzere iki adet indirgenme piki gözlenmiştir. Bakır ve bizmutun indirgenme potansiyelleri birbirine yakın olduğundan bu piklerden oldukça yaygın olan C1 pikinin bakır ve bizmutun depozisyonuna karşılık geldiği düşünülmektedir. Daha negatif potansiyel bölgesinde gözlenen indirgenme pikinin ise GO'den kaynaklandığı bilinmektedir [23]. Şekil 1'de incelenen elektrokimyasal davranışa göre Ni köpük elektroda -500 mV sabit potansiyel uygulandığında bütün türlerin bir arada elektrot yüzeyinde eş zamanlı olarak birikebileceği görülmektedir.



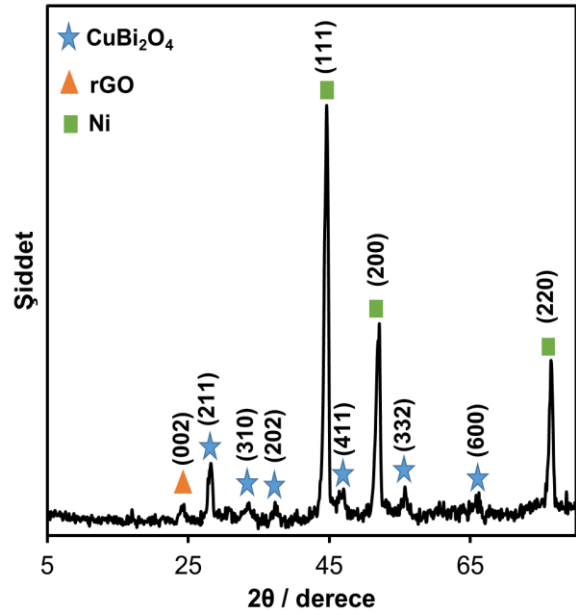
Şekil 1. Ni köpük elektrodun Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> ve GO içeren çözeltide dönüşümlü voltamogramı

Metal oksitlerin elektrokimyasal sentezinde önerilen genel mekanizmalara göre sabit potansiyelde depozisyon yapıldığında elektrot yüzeyinde hidroksit veya oksihidroksit gibi türler oluşturulur ve sonrasında ısı işlemi uygulanarak bu türlerin oksit formuna dönüşmesi sağlanır [24]. Şekil 1'de verilen voltamograma göre belirlenen potansiyelde 30 dakika süre ile depozisyon yapılmış ve sonrasında elektrot ısı işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem için daha önce literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda 2 saat süre boyunca 450 °C'de tavlama yapılmıştır [19].

### 3.2. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının karakterizasyonu

Elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının yapısal karakterizasyonu için öncelikle kristal yapısı ve faz

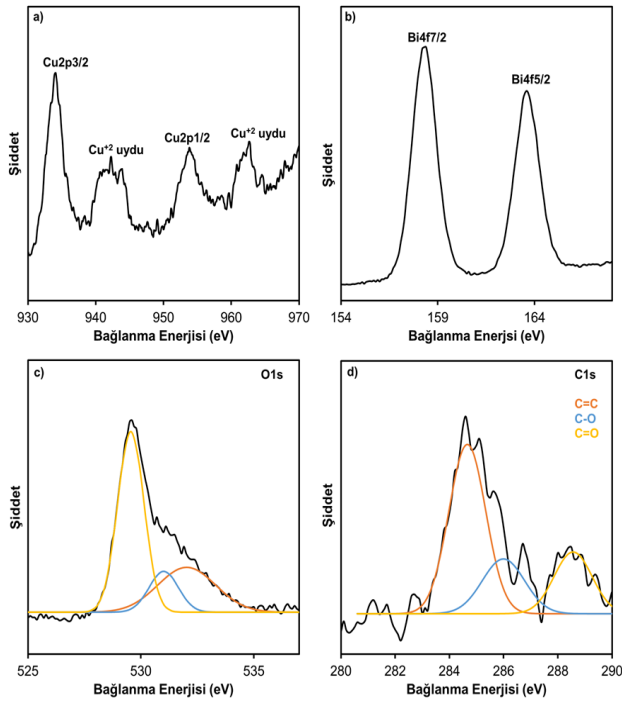
saflığının belirlenmesi amacıyla XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 2). Şekil 2'de verilen XRD spektrumu incelendiğinde substrat olan Ni köpüğe ait piklere ek olarak ERGO'nun grafen yapısından kaynaklanan C(002) piki ve CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ait (211), (310), (202), (411), (332) ve (600) kırınım pikleri elde edilmiştir. Kaydedilen XRD spektrumunda metalik Cu, metalik Bi, Cu veya Bi hidroksit yapıları ile Cu veya Bi oksitten kaynaklanan kırınım pikleri gözlenmemiştir. Bu durum elektrokimyasal sentez kullanılarak Cu, Bi ve ERGO'nun eş zamanlı olarak yüzeyde oksit filmi oluşturmak için bir araya geldiğini ve termal tavlama ile bütün hidroksit türlerinin oksit yapısına dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca bu XRD spektrumu CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün saf tetragonal fazının oluşumunu da doğrulamaktadır.



Şekil 2. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarına ait XRD spektrumu

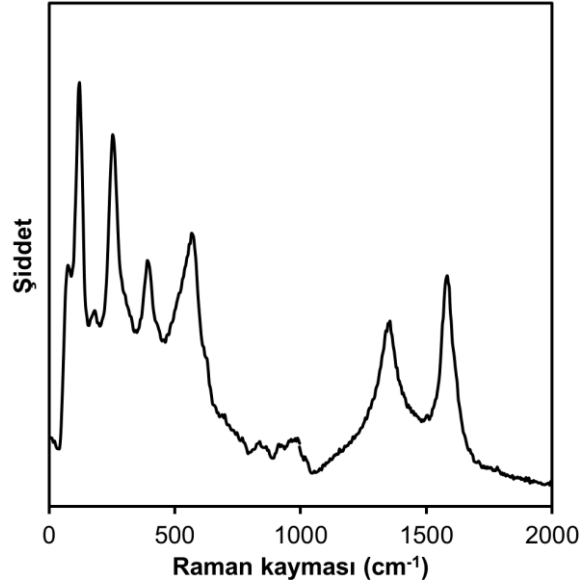
CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının içerisinde mevcut bulunan metal iyonlarının yükseltgenme durumunu araştırmak ve GO'nun ERGO oluşturmak üzere indirgenmesini belirleyebilmek için, XPS analizi yapılmıştır. Bu amaçla her elementin bağlanma enerjisine karşılık gelen bölgelerde kısmi taramalar yapılarak bağlanma durumları tespit edilmiştir. Elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapıları için Cu, Bi, O ve C piklerine ait XPS spektrumları Şekil 3a-d'de verilmiştir. Cu2p tepe noktaları 953,9 eV ve 934,1 eV değerlerinde elde edilmiştir ve bu pikler sırasıyla Cu 2p<sub>1/2</sub> ve Cu 2p<sub>3/2</sub> seviyesine karşılık gelmektedir (Şekil 3a). Ek olarak Cu<sup>2+</sup> basamağına karşılık gelen iki uydu tepe noktasının spektrumda yer alması filmin oksit formuna dönüştüğünü göstermektedir. Bi4f çekirdek seviyesi spektrumu için 4f<sub>7/2</sub> ve 4f<sub>5/2</sub>'ye karşılık gelen 158,3 eV ve 163,6 eV'de görülen pikler Bi<sup>3+</sup> iyonunun varlığını gösterir. Literatürde CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarına ait XPS spektrumları karşılaştırıldığında benzer spektrumlar elde edilmiştir ve bu spektrumlar CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile ERGO arayüzü arasında iyi bir elektronik etkileşimin

olduğunu göstermiştir [25]. O1s için kaydedilen asimetrik XPS spektrumunda 529,5 eV, 530,9, 532,1 eV bağlanma enerjisi değerlerinde üç pik görünümü mevcuttur (Şekil 3c). Düşük bağlanma enerjisindeki pik, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün kafes oksijenine karşılık gelir. 530,9'daki pikin oksijen boşluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca ERGO yapısında mevcut bulunan O-C türlerinin varlığı nedeniyle 532,1 eV'de ek bir pik daha gözlenmiştir. O1s spektrumunda olduğu gibi C1s spektrumu için de asimetrik pik elde edilmiştir (Şekil 3d). Bu pik ERGO'te bulunan C=C, C-O ve C=O gibi farklı fonksiyonel gruplara karşılık gelir. Sırası ile 284,6 eV, 286,0 eV ve 288,5 eV değerlerinde kaydedilen bu pikler literatür ile uyumludur [26]. Şekil 3'te incelenen XPS spektrumları elektrokimyasal teknik kullanılarak tek basamakta CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



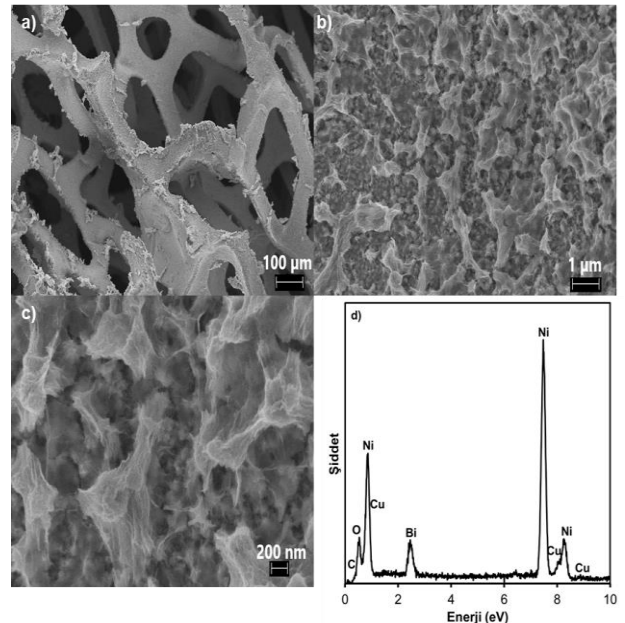
Şekil 3. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarına ait XPS spektrumları Cu2p (a), Bi4f (b), O1s (c) ve C1s (d) bölgeleri.

CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının yapısal karakterizasyonu için kullanılan bir diğer teknik Raman spektrumudur. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapıları için Şekil 4'te kaydedilen Raman spektrumunda 127, 260, 403 ve 580 cm<sup>-1</sup>'deki dört farklı titreşim tepe noktası, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'in varlığına karşılık gelir [13, 22]. Kompozitte yer alan ERGO için ise; 1355 ve 1593 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik D ve G-bandı tepe noktalarına sahip iki temel titreşim piki elde edilmiştir. Ek olarak; grafen tabanlı kompozit malzeler için oldukça önemli bir parametre D ve G bandının birbirine oranıdır ( $I_D/I_G$ ). Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda GO için bu oran 1,09 olarak hesaplanmıştır [27]. rGO ile kompozit yapıldığında kompozitte yer alan materyal rGO yapısındaki kusurları azalttığı için  $I_D/I_G$  oranının azaldığı bilinmektedir [28]. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapıları için  $I_D/I_G$  oranı 0,97 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarına ait Raman spektrumu

CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının morfolojik karakterizasyonu FE-SEM tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı büyüme oranları için alınan FE-SEM görüntüleri Şekil 5 a-c'de verilmiştir. Şekil 5a'da görüldüğü gibi Ni köpüğün yüzeyinin tamamen ve homojen olarak CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapıları ile kaplanmıştır. Ayrıca yüksek büyütme oranlarında alınan görüntülerde (Şekil 5b ve 5c), CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoyapılarının kıvrımlı grafen yapısı ile sarıldığı net bir şekilde görülmektedir. Ek olarak CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapıları için alınan EDS spektrumunda (Şekil 5d) substrattan kaynaklanan Ni pikleri ile CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarındaki ERGO'ten gelen C ve CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'den dolayı Cu, Bi ve O pikleri gözlenmiştir. Bu piklere ek olarak başka elementel pik bulunmaması sentezlenen nanoyapıların elementel boyutta oldukça saf olduğunu göstermiştir.



Şekil 5. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarına ait FE-SEM görüntüleri (a-c) ve EDS spektrumu (d).

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının Cu<sup>+2</sup>, Bi<sup>+3</sup> ve GO içeren tek bir çözelti ortamından elektrokimyasal teknik kullanılarak Ni köpük substrat yüzeyinde sentezi ilk defa gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle Cu<sup>+2</sup>, Bi<sup>+3</sup> ve GO içeren çözeltide dönüşümlü voltamogram kaydedilmiş ve hem CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hem de ERGO nanoyapılarının eş zamanlı biriktirilebilmeleri için uygulanması gereken potansiyel değeri -500 mV (Ag/AgCl'e karşı) olarak tespit edilmiştir. Elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının karakterizasyonu için XRD, XPS, Raman, FE-SEM ve EDS teknikleri kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO nanoyapılarının Ni köpük elektrodunun yüzeyinde başarıyla büyütüldüğü görülmüştür. Üretilen CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ERGO modifiye Ni köpük elektrotların gelecekte sensör ve enerji uygulamalarında elektrot materyali olarak kullanılması düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışmanın bir kısmı Atatürk Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: FBA-2020-7553).

#### Etik Beyanı

*Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.*

#### Kaynakça

- [1] Janani, G., Chae, Y., Surendran, S., Sim, Y., Park, W., Kim, J. K., Sim, U. 2020. Rational Design of Spinel Oxide Nanocomposites with Tailored Electrochemical Oxygen Evolution and Reduction Reactions for ZincAir Batteries. *Appl. Sci.*, 10(9), 3165.
- [2] Berglund, S. P., Abdi, F. F., Bogdanoff, P., Chemseddine, A., Friedrich, D., Krol, R. 2016. Comprehensive Evaluation of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Mater.*, 28(12), 4231-4242.
- [3] Wang, F., Septina, W., Chemseddine, A., Abdi, F. F., Friedrich, D., Bogdanoff, P., Krol, R., Tilley, S. D., Berglund, S.P. 2017. Gradient Self-Doped CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Highly Improved Charge Separation Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(42), 15094-15103.
- [4] Sharma, G., Zhao, Z., Sarker, P., Nail, B. A., Wang, J., Huda, M. N., Osterloh, F. E. 2016. Electronic

structure, photovoltage, and photocatalytic hydrogen evolution with p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. *J. Mater. Chem. A*, 4, 2936-2942.

- [5] Jia, L., Yang, H., Deng, J., Chen, J., Zhou, Y., Ding, P., Li, L., Han, N., Li, Y. 2019. Copper-Bismuth Bimetallic Microspheres for Selective Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Formate. *Chinese Journal of Chemistry*, 37(5), 497-500.
- [6] Ensafi, A. A., Rezaei, N. A. B. 2015. Electrochemical preparation of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on nanoporous stainless steel as a binder-free supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 652, 39-47.
- [7] Pulipaka, S., Boni, N., Ummethala, G., Meduri, P.2020. CuO/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction photocathode: High stability and current densities for solar water splitting. *Journal of Catalysis*, 387, 17-27.
- [8] Dumitru, R., Negrea, S., Păcurariu, C., Surdu, A., Ianculescu, A., Pop, A., Manea, F. 2021. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Synthesis, Characterization and Application in Sensitive Amperometric/Voltammetric Detection of Amoxicillin in Aqueous Solutions. *Nanomaterials*, 11(3), 740.
- [9] Wu, C. H., Onno, E., Lin, C. L. 2017. CuO nanoparticles decorated nano-dendrite-structured CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for highly sensitive and selective electrochemical detection of glucose. *Electrochimica Acta*, 229, 129-140.
- [10] Nakabayashi, Y., Nishikawa, M., Nosaka, Y. 2014. Fabrication of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocathode through novel anodic electrodeposition for solar hydrogen production. *Electrochimica Acta*, 125, 191-198.
- [11] Xie, Y., Zhang, Y., Yang, G., Liu, C., Wang, J. 2013. Hydrothermal synthesis of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets and their photocatalytic behavior under visible light irradiation. *Materials Letters*, 107, 291-294.
- [12] Abdulkarem, A. M., Li, J., Aref, A. A., Ren, L., Elssfah, E. M., Wang, H., Ge, Y., Yu, Y. 2011. CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal nanorods prepared by hydrothermal method: Growth mechanism and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46(9), 1443-1450.
- [13] Duployer, B., Tenailleau, C., Thimont, Y., Lenormand, P., Barnabé, A., Presmanes, L. 2020. Preparation and study of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films by RF magnetron sputtering. *Materials Research Bulletin*, 130, 110940.
- [14] Zhang, Y., Wang, L., Xu, X. 2021. A bias-free CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuWO<sub>4</sub> tandem cell for solar-driven water splitting. *Inorg. Chem. Front.*, 2021, 3863-3870.
- [15] Wang, F., Chemseddine, A., Abdi, F. F., Krol, R. V., Berglund, S. P. 2017. Spray pyrolysis of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocathodes: improved solution chemistry for

- highly homogeneous thin films. *J. Mater. Chem.*, 5, 12838-12847.
- [16] Zhang, Y. C., Yang, H., Wang, W. P., Zhang, H. M., Li, R. S., Wang, X. X., Yu, R.C. 2016. A promising supercapacitor electrode material of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hierarchical microspheres synthesized via a coprecipitation route. *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 707-713.
- [17] Jiwen, Z., Yanyan, J., Wenyan, G., Hongshun, H. 2015. Synthesis and visible photocatalytic activity of new photocatalyst MBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu, Zn). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1866-1873.
- [18] Muthukrishnaraj, A., Vadivel, S., Joni, I. M., Balasubramanian, N. 2015. Development of reduced graphene oxide/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid for enhanced photocatalytic behavior under visible light irradiation. *Ceramics International*, 41(5), 6164-6168.
- [19] Hahn, N. T., Holmberg, V. C., Korgel, B. A., Mullins, C. B. 2012. Electrochemical Synthesis and Characterization of p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Photocathodes. *J. Phys. Chem. C*, 116(10), 6459-6466.
- [20] Elbasuney, S., El-Sayyad, G. S., Tantawy, H., Hashem, A. H. 2021. Promising antimicrobial and antibiofilm activities of reduced graphene oxide-metal oxide (RGO-NiO, RGO-AgO, and RGO-ZnO) nanocomposites. *RSC Adv.*, 11, 25961-25975.
- [21] Warsi, M. F., Bashir, B., Zulfıqar, S., Aadil, M., Khalid, M. U., Agboola, P.O., Shakir, I., Yousuf, M. A., Shahid, M. 2021. Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/ reduced graphene oxide nanocomposites: Synthesis, characterization, and evaluation of visible light mediated catalytic studies. *Ceramics International*, 47(4), 5044-5053.
- [22] Shah, A. K., Sahu, T. K., Banik, A., Gogoi, D., Peela, N. R., Qureshi, M. 2019. Reduced graphene oxide modified CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient and noble metal free photocathode for superior photo electrochemical hydrogen production. *Sustainable Energy Fuels*, 3, 1554-1561.
- [23] Doğan, H. Ö. 2019. Ethanol electro-oxidation in alkaline media on Pd/electrodeposited reduced graphene oxide nanocomposite modified nickel foam electrode. *Solid State Sciences*, 98, 106029.
- [24] Therese, G. H. A., Kamath, P. V. 2000. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chem. Mater.*, 12, 1195-1204.
- [25] Kang, D., Hill, J. C., Park, Y., Choi, K. 2016. Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ag-Doped CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Photocathodes. *Chem. Mater.*, 28(12), 4331-4340.
- [26] Doğan, H. Ö., Ekinci, D., Demir, Ü. 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface science*, 611, 54-59.
- [27] Doğan, H. Ö., 2014. Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve Metal-Grafen kompozit Sentezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 233s, Erzurum.
- [28] Öznülüer, T., Demir, Ü., Doğan, H. Ö. 2018. Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 56-65.