

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOELEKTROKİMYASAL SİSTEMLER İÇİN İLERİ MALZEMELER
GELİŞTİRİLMESİ: ÜRETİM, KARAKTERİZASYON VE SİSTEM
ENTEGRASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alihan KUMTEPE

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet SANKIR

NİSAN 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOELEKTROKİMYASAL SİSTEMLER İÇİN İLERİ MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ: ÜRETİM, KARAKTERİZASYON VE SİSTEM ENTEGRASYONU

Alihan KUMTEPE

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet SANKIR

Tarih: Mart 2022

Geleneksel bataryalarda depolama, statik katı elektrotta gerçekleşmektedir. Depolama kapasitesinin elektrotların hacmi ile doğru orantılı olması nedeniyle enerji depolama kapasitesi sınırlıdır. Enerjinin sıvı elektrolitlerde depolandığı redoks akış bataryaları ise büyük ölçekli enerji depolama kapasitesine sahiptir. Depolama kapasitesi, elektrolit hacmi, konsantrasyonu ve redoks çiftlerinin çeşidi ile, güç yoğunluğu ise elektrot alanı ve akım yoğunluğuyla belirlenmektedir. Esnek tasarım, yüksek verimli ve uzun ömürlü olması gibi özellikleri redoks akış bataryasını önemli bir depolama yöntemi yapmaktadır. Günümüze kadar birçok farklı redoks çiftleri üzerinde çalışmalar yapılmakla birlikte, bunlardan en dikkat çeken vanadyum redoks akış bataryası olmuştur. Diğer redoks çiftlerinin aksine, anolitte ve katolitte aynı türden redoks çiftlerinin ($V^{2+}-V^{3+}$ ve $V^{4+}-V^{5+}$) kullanılması birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Vanadyum redoks akış bataryaları genellikle güneş enerjisini depolamak için kullanılmaktadır. Güneş enerjisinin dönüşümünün ve depolamasının

farklı sistemlerde gerçekleşmesi maliyeti arttırmakta, ayrıca sistemi kompleksleştirerek düşük verimli entegrasyon sorunu oluşturmaktadır. Bu soruna istinaden, güneş enerjisinin dönüşümü ve depolanmasının tek bir sistemde meydana gelmesi, enerji araştırma ve uygulamaları alanında ivme kazanan bir konu haline gelmiştir. Vanadyum redoks akış bataryalarının fotoelektrokimyasal hücre ile birleşimiyle, fotoelektrotun soğurduğu güneş ışığı elektrokimyasal enerjiye dönüştürülmektedir. Eş zamanlı olarak aynı sistemde kimyasal enerji formunda depolanabildiği görülmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen tez çalışmasında ilk olarak, solar vanadyum redoks akış bataryalarına dar bant aralığına sahip ve toksik olmayan indiyum sülfür (In_2S_3) ve hibrit titanyum dioksit-indiyum sülfür ($\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$) yarı iletkenleri entegre edilmiştir. TiO_2 yarı iletkenin yoğun katmanı saçtırma, mezofor katmanı spin kaplama yöntemi ile üretilmiştir. In_2S_3 katmanı ise solüsyon temelli maliyet etkin bir yöntem olan ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretilmiştir. Fotoelektrokimyasal testlerde maksimum performans 75 pas In_2S_3 fotoanot ile elde edilmiştir. TiO_2 yapısı eklenmesi ile akım yoğunluğu değerlerinde artış görülürken vanadyum çözeltilisinin asidik yapısına direnci artarak stabilite performansı gelişmiştir.

Tez çalışmasının son bölümünde, solüsyon temelli kimyasal banyo yönetimi ile farklı morfolojideki üretilen ZnO ince filmlerin X-ışını soğurmasını ve atomlar arası bağ uzunlukları incelenmiştir. En yaygın metal oksit malzemelerden biri olan çinko oksit (ZnO); yüksek iletkenliği, toksik olmaması gibi birçok özelliğe sahip bir yarı iletkenidir. Fotoelektrokimyasal hücrelerden ışık yayan diyotlara (LED) kadar birçok uygulamada kullanılmaktadır. Metal oksit malzemelerin elektronik ve kristal yapı özellikleri X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) ile ayrıntılı olarak belirlenmektedir. X-ışını gönderildiğinde, ışın madde içindeki atom tarafından soğurulmaktadır. Soğurma, atomun yapısına ve düzenine göre değişiklik göstermektedir. Soğurma sonrası çıkan spektrum malzemedeki atomların koordinasyon sayısı, komşu atomlar arasındaki mesafesi, kimyasal bağ yapısı gibi birçok özellik hakkında bilgi vermektedir. Bu bağlamda yapılan tez çalışması ile X-ışını soğurma verilerini analiz edilerek nano yapıdaki değişimin X-ışını soğurmasına etkisi belirlenmiş ve atomlar arası bağ uzunlukları karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Solar vanadyum redoks akış bataryası, İndiyum sülfür, Titanyum dioksit, Sprej piroliz, XAS, EXAFS, XANES.

ABSTRACT

Master of Science

DEVELOPMENT OF ADVANCED MATERIALS FOR PHOTOELECTROCHEMICAL SYSTEMS: PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND INTEGRATION

Alihan KUMTEPE

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and nanotechnology Science Programme

Supervisor: Prof. Mehmet SANKIR

Date: March 2022

In conventional batteries, the storage takes place in the static solid electrode. The storage capacity is directly proportional to the volume of the electrodes and hence, the energy storage capacity is limited. Redox flow batteries, in which energy is stored in liquid electrolytes, have large-scale energy storage capacity. The storage capacity is directly related with the electrolyte volume, concentration and redox couple, whereas the power density is determined by the electrode area and current density. Properties such as flexible design, high efficiency and long lifetime make the redox flow battery a substantial storage method. Various redox couples have been studied to date, and vanadium redox flow battery has found one of the most prominent among them. Unlike other redox couples, the use of the same type of redox couples (V^{2+} - V^{3+} and V^{4+} - V^{5+}) in the anolyte and catholyte brings many advantages. Vanadium redox flow batteries are generally used to store solar energy. The conversion and storage of solar energy in different systems creates a low-efficiency integration problem by increasing the cost

and complicating the system. Due to this problem, the conversion and storage of solar energy in a single system has become a popular research topic. In this system, by integrating the Vanadium redox flow cells with the photoelectrochemical cell, the sunlight absorbed by the photoelectrode is converted into electrochemical energy. Simultaneously, it can be stored in the cell in the form of chemical energy.

In the first chapter of the thesis, moderate band gap and non-toxic indium sulfide (In_2S_3) and hybrid titanium dioxide-indium sulfide ($\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$) semiconductors are integrated as photoelectrode materials into the solar vanadium redox flow batteries. The dense and mesoporous layer of TiO_2 semiconductor have been deposited via RF magnetron sputtering and spin coating method, respectively. On the other hand, the In_2S_3 -based photoelectrodes have been fabricated via the ultrasonic spray pyrolysis (USP) method, which is a cost-effective, non-vacuum solution-based method. Basic characterizations of the thin films have been performed to correlate between material properties and photoelectrochemical performance in solar vanadium flow batteries. Maximum performance in photoelectrochemical tests has been obtained with 75 pass In_2S_3 photoanode. Moreover, resistance to the acidic nature of the vanadium solution increased after depositing the TiO_2 layer.

In the last chapter of the thesis, X-ray absorption and interatomic bond lengths of ZnO thin films have been analyzed. ZnO semiconductors have been prepared in different morphologies via solution-based chemical bath deposition. Zinc oxide (ZnO), one of the most common metal oxide materials, is a semiconductor with many properties such as high conductivity, and non-toxicity. Electronic and crystal structure properties of metal oxide materials are determined by X-ray absorption spectroscopy (XAS). In this method, it is absorbed by the atom by excitation by X-ray. X-ray absorption varies according to the structure of the atom and the bond length. The absorption spectrum gives information about many properties such as coordination number of atoms in the material, distance between neighboring atoms, chemical bond structure. In this context, the effects of the change in nanostructure on X-ray absorption have been determined by processing X-ray absorption data and the bond lengths between atoms have been compared.

ANAHTAR KELİMELER: Solar vanadium redox flow battery, Indium sulfide, Titanium dioxide, Spray pyrolysis, XAS, EXAFS, XANES.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren danıőmanım Prof. Dr. Mehmet SANKIR'a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR'a, sonsuz teşekkür ederim.

Çalıőmalarıma her zaman yardımcı olan Dr. Çiędem TUÇ ALTAF başta olmak üzere tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalıőmalarım boyunca saęlamıő olduğu burs imkanları sebebi ile TOBB ETÜ'ye ve 217M641 kodlu projemize vermiő olduğu destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan aileme őükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xiv
SEMBOL LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
2. GÜNEŞ ENERJİSİYLE ŞARJ EDİLEBİLEN SOLAR VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYASI	3
2.1 Giriş	3
2.1.1 Redoks akış bataryası.....	3
2.1.1.1 Vanadyum redoks akış bataryası çalışma prensibi.....	4
2.1.1.2 Vanadyum redoks akış bataryasının bileşenleri ve performansını etkileyen parametreler	6
2.1.2 Fotoelektrokimyasal Hücreler (PEC).....	8
2.1.2.1 Fotoelektrokimyasal hücrelerin çalışma prensibi.....	9
2.1.2.2 Fotoelektrokimyasal hücrelerde güneş enerjisinin dönüşümü	10
2.1.3 Fotoelektrokimyasal hücre ve vanadyum redoks akış bataryasının entegrasyonu	12
2.2 Deneysel Yöntem.....	21
2.2.1 Vanadyum redoks akış bataryasının iç bileşenlerinin oluşturulması	21
2.2.2 Vanadyum redoks akış bataryasına uygulanan ön hazırlık işlemleri	22
2.2.2.1 Elektrolit hazırlanması	22
2.2.2.2 Membran için yapılan ön hazırlık işlemleri	22
2.2.2.3 Karbon keçelere uygulanan ön hazırlık işlemleri.....	22
2.2.2.4 Kontak kayıplarını önlemek için yapılan ön hazırlık işlemleri	22
2.2.3 Vanadyum redoks akış bataryası şarj-deşarj ölçüm parametreleri.....	23
2.2.4 Solar vanadyum redoks akış bataryalarının tasarımı, üretimi ve bileşenlerinin oluşturulması	24

2.2.5 Elektrolit çözeltilerinin sentezi.....	29
2.2.6 Fotoanotun Hazırlanması	30
2.2.6.1 Alttaş ön hazırlık işlemleri	30
2.2.6.2 Titanyum dioksit ince filmlerin üretimi.....	30
2.2.6.3 İndiyum sülfür (In ₂ S ₃) ince filmlerin üretimi	31
2.2.6.4 İletken bakır kontak tellerin bağlantısı	33
2.2.7 Karbon keçeler ve Nafion™ 212 membrana yapılan ön hazırlık işlemleri	33
2.2.8 Fotoanot ince filmlerin karakterizasyonu.....	34
2.2.9 Enerji-kuantum dönüşümü ve kulomik verimlilik hesaplamaları	34
2.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma	35
2.3.1 Vanadyum redoks akış bataryasının şarj-deşarj döngü testleri	35
2.3.2 Solar vanadyum redoks akış bataryası fotoanotlarının karakterizasyon ve fotoelektrokimyasal sonuçları	39
2.3.2.1 TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanotların SEM görüntüsü	39
2.3.2.2 Mezafor TiO ₂ yapının X-ışını kırınım (XRD) spektrumu	40
2.3.2.3 In ₂ S ₃ ve TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanotların soğurma spektraları	40
2.3.2.4 In ₂ S ₃ ve TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanotların akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) performansları.....	41
2.3.2.5 In ₂ S ₃ ve TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanotların aydınlık-karanlık stabilite performansları.....	43
2.3.2.6 TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75 P) fotoanotun vanadyum çözeltilisiyle uyum testi.....	45
2.3.2.7 TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoanotun farklı şarj durumundaki vanadyum çözeltilerde fotoelektrokimyasal performanslar	46
2.3.2.8 In ₂ S ₃ ve TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanotların döngüsel voltammogram performansları.....	48
2.3.2.9 Zamana bağlı açık devre potansiyel (V _{oc}) performansları.....	49
2.3.2.10 Enerji ve kuantum dönüşüm verimlilikleri.....	50
2.3.2.11 Solar vanadyum redoks akış bataryasını şarj-deşarj performansları	51
3. FARKLI MORFOLOJİDEKİ ZNO NANOYAPILARIN X-IŞINI SOĞURMA SPEKTROSKOPİSİ (XAS) ANALİZİ	55
3.1 Giriş.....	55
3.1.1 X-ışını Soğurma Spektroskopisi (XAS) Analizi	55
3.1.1.1 Sinkrotron Işınımı.....	56
3.1.1.2 Elektronların X-ışını ile uyarılması	57
3.1.1.3 XAS ölçüm modları.....	58

3.1.1.4 XAS Spektrumlarında X-ışını soğurma yakın kenar spektroskopisi (XANES) ve genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapı spektroskopisi (EXAFS) bölgeleri.....	59
3.1.1.5 X-ışını soğurma verilerinin dönüşümü.....	61
3.1.1.6 Çinko oksit (ZnO) nanoyapıların X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) analizi.....	63
3.2 Deneysel Yöntem.....	66
3.2.1 1-B ZnO nanoçubuk (NR), 3D- ZnO nanoçiçek (NF) ve 3D-ZnO nanolevha (NS) ince filmlerin hazırlanması	67
3.2.1.1 Radyo frekans (RF) magnetron saçırma ile çekirdeklenme tabakasının üretilmesi.....	67
3.2.1.2 1-B ZnO nanoçubuk (NR) üretimi	67
3.2.1.3 3-B ZnO nanoçiçek (NF) üretimi	68
3.2.1.4 3-B ZnO nanolevha (NS)	68
3.2.2 ZnO nanoçubuk, nanolevha ve nanoçiçek yapılarının XAS analizi	71
3.2.2.1 Transmisyon ve floresans modunda ölçümler için ön hazırlık.....	72
3.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma	73
3.3.1 Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin SEM görüntüsü.....	73
3.3.3 Farklı morfolojilerdeki ZnO ince filmlerin X-ışını soğurması	77
3.3.4 Farklı morfolojilerdeki ZnO toz peletlerin X-ışını soğurması.....	80
4. SONUÇLAR.....	83
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: VRAB sistemlerine örnekler (a) Çin, Rongke Power (b) Amerika, Energy Storage Association (c) Japonya, Sumitomo Electric Company (d) Avusturalya, Australian Vanadium Limited	3
Şekil.2. 2: Vanadyum redoks akış bataryasının şematik gösterimi.....	4
Şekil 2. 3: Çeşitli redoks çiftlerinin standart hücre potansiyelleri	5
Şekil 2. 4: Redoks akış bataryalarının performansını etkileyen parametreler.....	8
Şekil 2. 5: Fotoelektrokimyasal hücrelerin şematik	9
Şekil 2. 6: n-tipi yarıiletken ve sıvı ara yüzünün şematik görüntüsü.	10
Şekil 2. 7: n-tipi yarıiletken ve çözeltinin (a) temastan önceki (b) temastan sonra denge halindeki (c) foton ile uyarılması esnasında gerçekleşen durumların şematik gösterimi.	11
Şekil 2. 8: Dönüşüm ve elektrokimyasal depolamanın aynı hücre gerçekleştiği sistemin fotoelektrokimyasal hücre (PEC) ve vanadyum redoks akış bataryası arasındaki ilişkinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2. 9: VRAB iç bileşenlerinin şematik görüntüleri ve fotoğrafları.....	21
Şekil 2. 10: Vanadyum redoks akış bataryası (VRAB) deney düzeneği.....	23
Şekil 2. 11: Geleneksel vanadyum fotoelektrokimyasal hücrenin şematik görüntüsü ve fotoğrafı.....	25
Şekil 2. 12: Fotoelektrokimyasal testlerde kullanılan hücrelerin tasarım ve üretim süreçlerinde yapılan işlemlerin görüntüsü.....	26
Şekil 2. 13: İki kompartmanlı vanadyum fotoelektrokimyasal hücrenin şematik görüntüsü.....	27
Şekil 2. 14: Kanallı fotoelektrokimyasal VRAB katı modelin ve iç bileşenlerin şematik görüntüsü.....	28
Şekil 2. 15: Elektrolitlerin sentezlenmesinde kullanılan deney düzeneği, (b) VO ₂ ⁺ -V ₃ ⁺ çözeltisinin görüntüsü ve (c) Farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltileri.....	29
Şekil 2. 16: (a) saçırma tekniği ile kaplanan Ti ince filmler, (b) Kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen yoğun TiO ₂ ince filmler.....	31
Şekil 2. 17: (a) Spin kaplama yöntemi ile kaplanan ince filmlerin şematik gösterimi, (b) Kalsinasyon işleminden sonra TiO ₂ ince filmlerin görüntüsü.....	31
Şekil 2. 18: (a) Ultrasonik sprey piroliz (USP) cihazının şematik gösterimi.....	31
Şekil 2. 19: (a) Ultrasonik sprey piroliz (USP) cihazı ile üretilen 25 P/50 P/75 P In ₂ S ₃ ve 25 P/50 P/75 P TiO ₂ /In ₂ S ₃ ince filmler (b) Üretilen FTO/d-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / 75 P In ₂ S ₃ fotoelektroon VO ₂ ⁺ ile eşleşmesinin şematik gösterimi	33
Şekil 2. 20: Tavlanmamış, 4 saat ve 6 saat 400 °C’de tavlanmış karbon keçe elektrotlar kullanılarak yapılan şarj/deşarj döngü testlerinde (a) kapasite değişimi (b)	

kulombik verimlilik (c) voltaj verimliliği (d) enerji verimliliği grafikleri	36
Şekil 2. 21: Vanadyum redoks akış bataryaları 4, 5, 6, ve 7 N.m tork sıklıkta kapatılarak yapılan şarj/deşarj döngü testlerinde (a) kapasite değişimi (b) kulombik verimlilik (c) voltaj verimliliği (d) enerji verimliliği grafikleri	37
Şekil 2. 22: 6 saat 400 C'de tavllanmış karbon keçe ve 6 N.m sıklıkta kapatılmış VRAB düzeneğinde 50 şarj/deşarj döngü ve verimlilik performans grafiği	38
Şekil 2. 23: TiO ₂ (a) ve TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) (b) fotoanotların yüzey morfoloji ve ara kesit SEM görüntüleri	40
Şekil 2. 24: TiO ₂ ince filmin XRD spektrumu	40
Şekil 2. 25: 25,50 ve 75 pas sayılarındaki (a) In ₂ S ₃ ve (b) TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanotun soğurma spektrumları	41
Şekil 2. 26: (a) In ₂ S ₃ ve (b) TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoelektrotların vanadyum redoks hücresinde AM 1,5 standardına göre aydınlık altında akım yoğunluğu potansiyel (J-V) grafiği	42
Şekil 2. 27: In ₂ S ₃ fotoelektrotun aydınlık ve karanlık durumdaki stabilite grafiği	43
Şekil 2. 28: TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoelektrotun aydınlık ve karanlık durumdaki stabilite grafiği	44
Şekil 2. 29: 75 P TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoelektrot 2 M H ₂ SO ₄ ve 0.01 M VO ₂ ⁺ /V ₃ ⁺ - 2 M H ₂ SO ₄ elektrolitler ile aydınlık-karanlık durumda akım yoğunluğu -potansiyel grafiği	45
Şekil 2. 30: 75 P TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoelektrot 2 M H ₂ SO ₄ ve 0.01 M VO ₂ ²⁺ /V ³⁺ - 2 M H ₂ SO ₄ elektrolitler ile aydınlık-karanlık durumda stabilite grafiği	46
Şekil 2. 31 TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoanotun farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltileri V+4 (100%) -V+3 (0%)) ile aydınlık ve karanlık durumdaki akım yoğunluğu-potansiyel grafiği	47
Şekil 2. 32: TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoanotun farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltilerinin V+3 (0%)) -V+4 (100%) aydınlık ve karanlık durumdaki stabilite grafikleri	47
Şekil 2. 33: In ₂ S ₃ (75P) ve TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoelektrotların döngüsel voltammogram grafikleri	48
Şekil 2. 34: Zamana bağlı açık devre potansiyel ölçüm grafiği	49
Şekil 2. 35: Şekil 2.35.a. TiO ₂ /In ₂ S ₃ 25P/50P/75P fotoelektrotların foto dönüşüm verimliliği grafiği (ABPE%) b. 75 P TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoelektrotun farklı dalga boylarındaki kuantum verimleri	50
Şekil 2. 36 TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoelektrotun fotoşarj vedeşarj grafikleri	51
Şekil 2. 37: (a) VO ₂ ⁺ /VO ₂ ²⁺ /V ³⁺ redoks çiftlerinin absorpsiyon spektrumları (b) VO ₂ ⁺ , VO ₂ ²⁺ ve 75 P TiO ₂ /In ₂ S ₃ fotoanot ile 30 dakika şarj edilmiş redoks çiftlerinin absorpsiyon spektrumları	52
Şekil 2. 38: PTFE Karbon kâğıt/TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoelektrotun fotoşarj vedeşarj grafikleri	53
Şekil 2. 39 Karbon kâğıt TiO ₂ /In ₂ S ₃ (75P) fotoelektrotun kapasite, kulombik verimlilik ve döngü sayısı değişim grafiği	54

Şekil 3. 1: (a) Sinkrotron merkezinin şematik gösterimi. (1. Elektron kaynağı, 2. Lineer hızlandırıcı, 3. Yükseltici halka, 4. Depolama halkası, 5. Işın hattı, 6. Deney alanı), (b) XAS ışın hattının bileşenlerinin şematik gösterimi (Gaur vd., 2013).....	56
Şekil 3. 2: (a) X-ışını soğurma sürecinin şeması, (b) Soğurucu atom (sarı) ve en yakın komşuların (mavi) şematik gösterimi.....	58
Şekil 3. 3: (a) Transmisyon modunun şematik gösterimi (b) Florensans modunun şematik görüntüsü.....	59
Şekil 3. 4 XAFS spektrumunda XANES ve EXAFS bölgeleri.....	62
Şekil 3. 5: Kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanmış farklı morfolojideki (a) ZnO toz pelet ve (b) ince filmlerin görüntüsü	71
Şekil 3. 6: (a) SESAME sinkrotron tesisinin görüntüsü (Einfeld vd., 2012) (b) bükülmüş mıknaşın (kırmızı) ve dört kutuplu odaklayıcının (yeşil) görüntüsü (c) XAFS/XRF ışın hattındaki optik elemanlarının görüntüsü	72
Şekil 3. 7: (a) Transmisyon modunda ölçülen peletlerin tutucuya yerleştirilmesi (b) ölçülen pelet numunelerin yerleşmiş hali (c) ölçülen pelet numunelerin kapton bant yapıştırılmış görüntüsü (d) Florensans mod ölçüm deney düzeneği (e) ölçülen ince film örnekleri.....	73
Şekil 3. 8 : Farklı morfolojilerdeki ZnO nanorod (a), nanolevha (b) ve nanoçiçek (c) yapılarının üst ve kesit SEM görüntüleri.....	74
Şekil 3. 9: ZnO nanoçubuk (NR) ince filmin XRD spektrası	75
Şekil 3. 10: ZnO nanoçiçek (NF) ince filmin XRD spektrası	75
Şekil 3. 11: ZnO Nanolevha (NS) ince filmin XRD spektrası	76
Şekil 3. 12: Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin (nanoçubuk, nanotel, nanoçiçek, nanolevha) Zn-K kenarında normalize X-ışını soğurma karşılaştırma grafiği	77
Şekil 3. 13: Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin (nanoçubuk, nanoçiçek, nanolevha) saçılma şiddeti karşılaştırma grafikleri.....	78
Şekil 3. 14: Fourier dönüşümlü EXAFS radyal dağılım fonksiyonunun karşılaştırma grafiği	79
Şekil 3. 15: Farklı morfolojideki ZnO toz peletlerin (nanoçubuk, nanotel, nanoçiçek, nanolevha) Zn-K kenarında normalize X-ışını soğurma karşılaştırma grafiği	80
Şekil 3. 16: Farklı morfolojideki ZnO toz peletlerin (nanoçubuk, nanoçiçek, nanolevha) saçılma şiddeti karşılaştırma grafikleri.....	81
Şekil 3. 17: Fourier dönüşümlü EXAFS radyal dağılım fonksiyonunun karşılaştırma grafiği	81

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Literatürdeki güneş enerjisi ile şarj edilen vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan bileşenleri ve performans sonuçlarının karşılaştırması.....	18
Çizelge 2.2: İndiyum sülfür (In_2S_3) ince filmlerin kaplamasında kullanılan parametreler.....	32
Çizelge 2.3: Şarj/deşarj döngü testlerinde optimum verim elde edilen VRAB parametreleri.....	38
Çizelge. 3.1: 1D ZnO nanoçubuk (NR), 3D- ZnO nanolevha (NS), ZnO nanoçiçek (NF), üretim yöntemleri ve hazırlama metotları.....	65

KISALTMALAR

- ABPE** : Foto Dönüşüm Verimlilikleri
AM 1,5 : Air Mass 1,5 Standartı
CAD : Bilgisayar Destekli Tasarım
CBD : Kimyasal Banyo Yönetimi
CE : Kulombik Verimlilik
EE : Enerji Verimliliği
eV : Elektron Volt
EXAFS : Genişletilmiş X-Işını Soğurma İnce Yapı Spektroskopisi
In₂S₃ : İndiyum Sülfür
InCl₃ : İndiyum (III) Klorür
IPCE : Kuantum Dönüşümü Verimliliği
NF : Nanoçiçek
NH₂CSNH₂ : Tiyoüre
NR : Nanoçubuk
NS : Nanolevha
PEC : Fotoelektrokimyasal Hücreler
PVD : Fiziksel Buhar Depolar
RAB : Redoks Akış Bataryası
STL : Steryolitografik Dosya Formatına
TiO₂ : Titanyum Dioksit
USP : Ultrasonik Sprey Piroliz
VE : Voltaj Verimliliği
VRAB : Vanadyum Redoks Akış Bataryası
XANES : X-Işını Soğurma Yakın Kenar Spektroskopisi
XAS : X-Işını Soğurma Spektroskopisi
XRD : X-Işını Difraktometresi
ZnO : Çinko Oksit

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
e^-	Elektron
h^+	Boşluk
E^0	Redoks Çiftlerinin Hücre Potansiyeli
V_c	Ortalama Şarj Voltajı
V_d	Ortalama Şarj Voltajı
t_c	Şarj Süresi
t_d	Deşarj Süresi
$P_{ışık}$	Işık Yoğunluğu
J_{foton}	Foto Akım Yoğunluğudur
λ	Gelen Işığın Dalga Boyu
h	Plank Sabiti
c	Işık Hızı
E	Soğurma Katsayısı Foton Enerjisi
$I_0(E)$	Gelen X-Işını Yoğunluğunu
$I(E)$	İletilen X-Işını Yoğunluğunu
$\mu (E)$	Soğurma Katsayısı
Z	Atom Numarası
m	Kütle
$\chi (k)$	Enerjiye Bağımlı Soğurma Fonksiyonu

1. GİRİŞ

Enerjinin sıvı elektrolitlerde depolandığı redoks akış bataryaları, büyük ölçekli enerji depolama kapasitesine sahiptir. Depolama kapasitesini elektrolit hacmi, konsantrasyonu ve redoks çifti belirler; güç yoğunluğu ise elektrot alanıyla ve akım yoğunluğuyla belirlenmektedir (Gençten ve Sahin, 2020). Redoks akış bataryası: iki elektrot, redoks çiftleri bulunduran elektrolit ve elektrolitleri ayıran iyon geçirgen membrandan oluşur. İki elektrolit, farklı elektrokimyasal potansiyele sahiptir. Redoks akış bataryasında tankta bulunan pozitif (katolit) ve negatif (anolit) elektrolit pompa ile stabil olarak sirkülasyon halindedir. Elektrolitlerin döngüsü ile elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyon (indirgenme-yükseltgenme, redoks) meydana gelir. İki farklı potansiyele sahip olan elektrolitler arasında iyon geçirgen membran yardımıyla iyon transferi gerçekleşir (He vd., 2020). Esnek tasarım, yüksek verim ve uzun ömür gibi özellikler redoks akış bataryasını önemli bir depolama yöntemi yapmaktadır (W. Wang vd., 2013). Dünya üzerindeki enerji ihtiyacının artmasıyla birlikte redoks akış bataryası 2000 yıllarından itibaren ticarileştirerek birçok uygulama alanında kendine yer bulmuştur (Shigematsu, 2019).

Fotoelektrokimyasal hücreler (PEC), güneş ışığı ile suyu parçalayarak yenilenebilir, temiz hidrojen üretimi için kullanılabilen sistemlerdir. Suyun fotoelektrokimyasal hidroliz reaksiyonundan etkili ve temiz bir yakıt olarak kullanılabilen hidrojenin (H_2) ürün olarak elde edilebilmesi, güneş enerjisinden faydalanabilmek adına iyi bir alternatiftir (Ç. Tuc Altaf ve Demirci Sankir, 2019).

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü ve güneş enerjisinin depolanması eş zamanlı olarak aynı sistem üzerinde gerçekleştirilmesi son yılların en önemli araştırma konularından olmuştur. Bu kapsamda fotoelektrokimyasal hücrelerin suyun ayrıştırma prensibi ile uygun redoks çiftleri, yarı iletkenler ve karşıt elektrotlar ile güneş enerjisi doğrudan şarj edilebilmektedir (Cao vd., 2018).

Fotoelektrokimyasal hücreler, süper kapasitörler ışık yayan diyotlar gibi birçok uygulamada kullanılan ZnO geniş yüzey-hacim oranına ve yüksek iletkenliğe sahiptir. Toksik olmaması, foto korozyona karşı dirençli olması, uzun süre stabil kalması ve

ayarlanabilir yasak bölge bant aralığına sahip olması gibi birçok önemli özelliği sayesinde ön plana çıkan bir yarı iletkenidir. Bir-boyuttan üç-boyutlu nano yapılara kadar üretilebilir olmasından dolayı son yıllarda endüstriyel uygulamalarda ve akademik nanoteknoloji araştırmalarında büyük ilgi görmektedir. Geniş uygulama alanı olan bu özel malzemeden daha kapsamlı bilgiler edinebilmek için yürütülen çalışmalar giderek artış göstermektedir.

1.1 Tezin Amacı

Tez çalışması kapsamında solar vanadyum redoks akış bataryası konusundaki amaçlar;

- Vanadyum redoks akış bataryasının bileşenlerini oluşturma ve optimum performans parametrelerini araştırmak,
- Fotoelektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği hücreyi tasarlamak ve üretmek,
- Farklı pas sayılarında In_2S_3 ve $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ ince filmleri üretmek,
- In_2S_3 ve $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ ince filmlerini karakterize etmek,
- Farklı kalınlıklarda In_2S_3 ve $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotların vanadyum çiftleri ile uyumunu belirlemek,
- Fotoanot ince filmlerin güneş enerjisiyle şarj edilebilen redoks akış bataryası üzerindeki fotoelektrokimyasal testleri gerçekleştirmek,
- Güneş enerjisiyle şarj edilebilen redoks akış bataryasının şarj-deşarj performanslarını test etmek,

Farklı morfolojideki ZnO nanoyapıların X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) analizi konusunda;

- Solüsyon temelli kimyasal banyo yönetimi (CBD) ile üretilen farklı morfolojideki ZnO ince film ve toz peletlerin temel karakterizasyonları,
- X-ışını soğurma spektroskopisi analizi ve verilerin işlenmesi
- Nano yapıdaki değişimin X-ışını soğurmasını ve atomlar arası bağ uzunluklarına etkileri belirlemesi

olarak özetlenebilir.

2. GÜNEŞ ENERJİSİYLE ŞARJ EDİLEBİLEN SOLAR VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYASI

2.1 Giriş

2.1.1 Redoks akış bataryası

Redoks akış bataryası (RAB) ilk olarak 1974 yılında NASA'da görevli araştırmacı Dr. L. H. Thaller tarafından önerilmiştir. Hemen hemen aynı yıllarda Ulusal İleri Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü'nde Nozaki ve arkadaşları Fe/Cr redoks çiftleri ile bir RAB geliştirilmiştir. 1986 yılında Prof. Dr. Maria Skyllas-Kazacos vanadyum çiftlerini kullanarak redoks akış bataryalarının performansını sistemsel olarak önemli ölçüde geliştirmiştir. (Habekost, 2018).



Şekil 2. 1: VRAB sistemlerine örnekler (a) Çin, Rongke Power (b) Amerika, Energy Storage Association (c) Japonya, Sumitomo Electric Company (d) Avusturalya, Australian Vanadium Limited (“ World’s Larg. lithium-free Batter.”, 2022), (Ulaganathan vd., 2016)

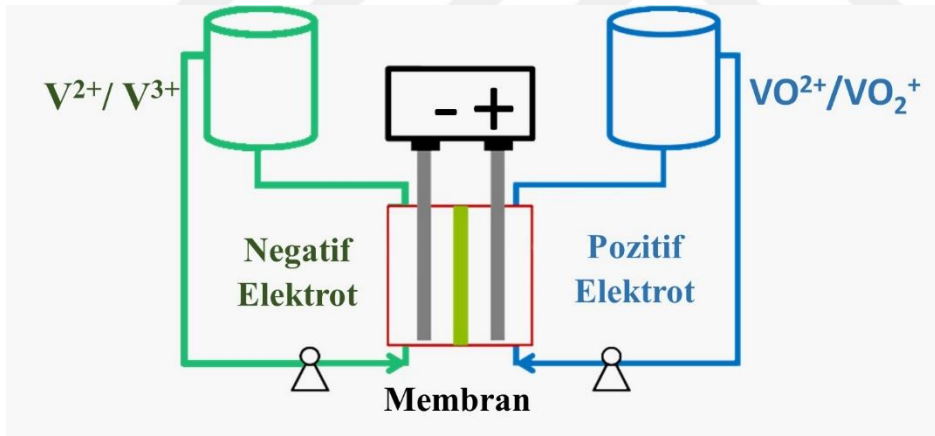
Dünya üzerindeki enerji ihtiyacının artmasıyla birlikte RAB üzerine çalışmalar 2000 yıllarında elektrik şirketlerinin projeleri haline dönüşmüştür. 2001 yılında Sumitomo

Electric Industries (SEI), 2001 yılında bir vanadyum redoks akış batarya sistemini ticarileştirerek fabrikalar, üniversiteler dahil olmak üzere yaklaşık 30 farklı yerde uygulamıştır (Shigematsu, 2019).

Birçok avantajı barındıran ve umut vadeden bir depolama yöntemi olarak görünen vanadyum redoks akış bataryası (VRAB), 2010 yılından sonra araştırmacıların ve enerji şirketlerinin ilgisi katlanarak artmıştır. Bugünlerde ise birçok araştırma grubu çalışmaktadır ve multi-kW veya MW ölçeğindeki 100'e yakın vanadyum redoks akış bataryası sistemi yapım aşamasında veya işletim halindedir. Aktif olarak kullanılan bazı önemli VRAB sistemleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

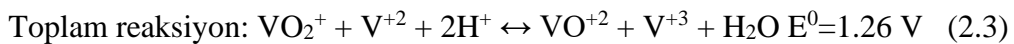
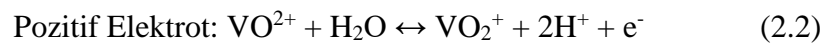
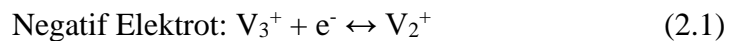
2.1.1.1 Vanadyum redoks akış bataryası çalışma prensibi

Günümüze kadar birçok farklı redoks çiftleri üzerinde çalışmalar yapılmış ve bunlardan en dikkat çeken vanadyum redoks akış bataryası (VRAB) olmuştur (Shi vd., 2021). Standart bir vanadyum akış bataryasının şematik görüntüsü Şekil 2.2'de görülmektedir.

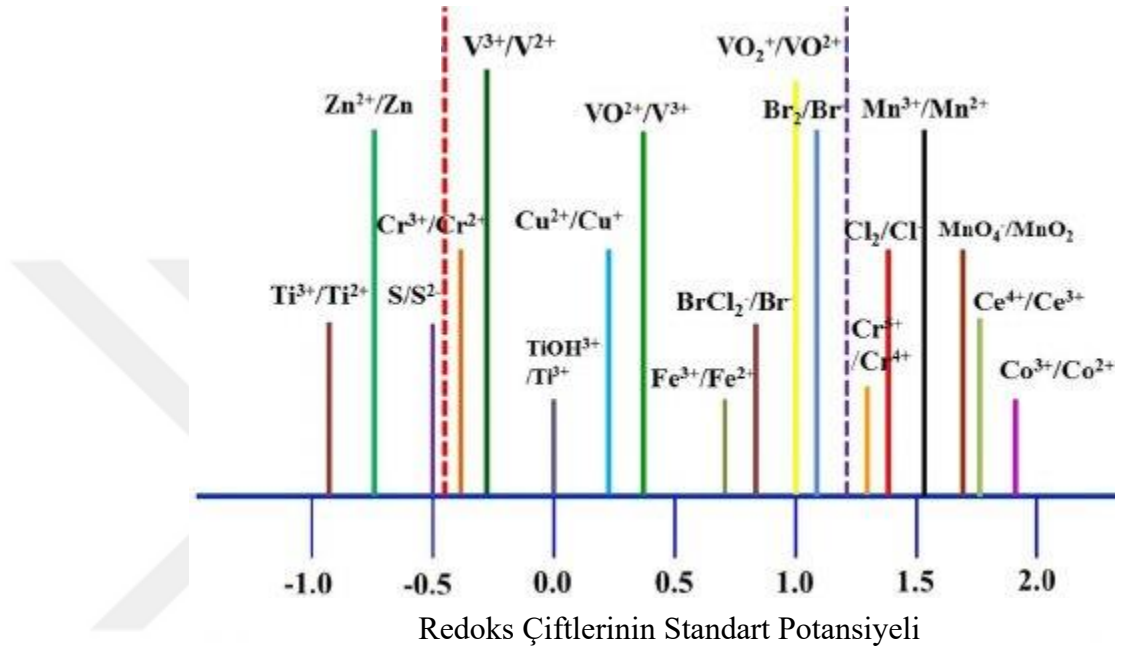


Şekil.2. 2: Vanadyum redoks akış bataryasının şematik gösterimi.

Şarj esnasında vanadyum redoks akış bataryalarının negatif ve pozitif elektrotlarında gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2'de verilmiştir. Toplam reaksiyon ise Eşitlik 2.3'de görüldüğü gibidir:



Vanadyum türlerinin genel elektrokimyasal reaksiyonları 1,26 V standart hücre potansiyeline sahiptir. Reaksiyonda da görüldüğü gibi diğer redoks çiftlerinin aksine, negatif ve pozitif elektrolitte aynı türden redoks çiftlerinin (V^{2+} - V^{3+} ve V^{4+} - V^{5+}) kullanılması birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Şekil 2.3’de çeşitli redoks çiftlerinin standart hücre potansiyelleri özetlenmiştir.



Şekil 2. 3: Çeşitli redoks çiftlerinin standart hücre potansiyelleri (X. Li vd., 2011)

Redoks akış bataryaları için uygun redoks çiftini belirlemek önem teşkil eden bir konudur. Kullanılan redoks aktif türler, bataryanın hücre potansiyelini, doğrudan enerji yoğunluğunu, elektrotların performansını ve stabilitesini etkilemektedir. Redoks çiftlerinin hücre potansiyeli (E^0) Eşitlik 2.4’te gösterildiği gibi belirlenir.

$$E_{cell}^0 = E_{anot}^0 - E_{katot}^0 \quad (2.4)$$

Burada E_{anot}^0 ve E_{katot}^0 , sırasıyla anolit ve katolit redoks çiftlerinin potansiyelini simgelemektedir. Literatürde RAB çalışmalarında genellikle yüksek potansiyele sahip E^0 değeri pozitif elektrodu (E_{anot}), düşük potansiyele sahip E^0 değeri negatif elektrodu (E_{katot}) temsil etmektedir (Weber vd., 2011).

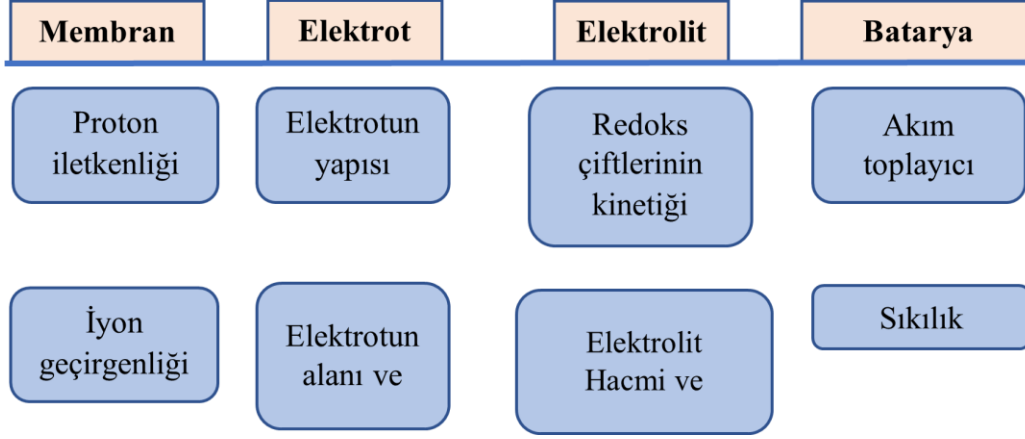
2.1.1.2 Vanadyum redoks akış bataryasının bileşenleri ve performansını etkileyen parametreler

Vanadyum redoks akış bataryası iki elektrot, farklı elektrokimyasal potansiyele sahip vanadyum elektrolit ve elektrolitleri ayıran iyon geçirgen membrandan oluşur. Redoks akış bataryasında tankta bulunan pozitif (katolit) ve negatif (anolit) elektrolit pompa ile stabil olarak sirkülasyon halindedir. Elektrolitlerin döngüsü ile elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyon (indirgenme-yükseltgenme, redoks) meydana gelir. İki farklı potansiyele sahip elektrolitler arasında iyon geçirgen membran yardımıyla iyon transferi gerçekleşir (Chen vd., 2019).

Negatif ve pozitif elektrot olarak yüzey modifikasyonlarına göre çeşitli yapılarda karbon malzemeler kullanılır. Camsı karbon, karbon süngeri, karbon fiber, karbon kâğıdı veya karbon keçe gibi karbon temelli malzemeler akış bataryalarının elektrotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasından karbon keçe yüksek elektronik iletkenliğe ve reaktifliğe sahip olması açısından dikkat çekmektedir. Ayrıca, diğer elektrotlara kıyasla düşük maliyette olması, mekanik stabilite sağlayabilen yüksek aktif yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle çok tercih edilmektedir. Ancak, karbon keçeler genellikle hidrofobik yüzey özelliklerine sahiptir. Bu durum sulu çözeltilerde yetersiz ıslanmaya ve elektrokimyasal aktivitenin zayıflamasına sebep olur. Araştırmacılar bu dezavantajları gidermek için çeşitli modifikasyonlar uygulamaktadırlar. Isıl işlem, kimyasal işlem, metalik modifikasyon, grafen temelli modifikasyon, karbon nano tüp temelli modifikasyon, polimer temelli modifikasyon gibi çeşitli işlemler üzerinde çalışılmaktadır. Modifikasyon sürecinden sonra, karbon keçenin elektrokimyasal aktivitesinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. VRAB uygulamalarında çoğunlukla ısıl işlem tercih edilmektedir (Eifert vd., 2020). Isıl işlem belirli bir sıcaklığı üzerinde genellikle oksijen ya da nitrojen gazı beslenen tavlama fırınında tavlınır. Araştırmacılar bu dezavantajları gidermek için çeşitli modifikasyonlar uygulamaktadırlar. Ayrıca, karbon keçe üzerine oksijen ya da azot gruplarının katılmasıyla redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği aktif alanları arttırmaktadır (Yu vd., 2019).

Pozitif ve negatif kompartımanları ayırmak ve iyon iletimini sağlamak için kullanılan iyon değişimli membran, VRAB sisteminin verimi, ömrü ve maliyeti açısından çok büyük öneme sahiptir. İdeal bir membran, yüksek proton iletkenliğine, düşük vanadyum iyon geçirgenliğine, uzun süreli kararlılık (stabilite) ve iyi bir mekanik güce

sahip olmalıdır. Günümüzde, yüksek proton iletkenliği ve üstün kimyasal kararlılık sayesinde Nafion membranlar VRFB'de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, Nafion membranların yüksek maliyeti ve hızlı vanadyum iyonu geçişinden dolayı araştırmacılar alternatif membran arayışı içine girerek sülfonlanmış poli(arilen tiyoeter keton), poli(florenil eter tiyoeter keton), poli(arilen eter sülfon), sülfonlanmış poli(tetrametildifenil eter eter keton), gibi membranların VRAB performansı üzerine etkilerini incelemişlerdir (Abdullayeva, Kumtepe, vd., 2020) (Semiz vd., 2014) (Jiang vd., 2021). Nafion membranlar, kimyasal kararlılığı nedeniyle çoğu büyük ölçekli VRFB enerji depolama sisteminde hala en iyi seçim olarak görülmektedir. Nafion membranlarda ön hazırlık işlemleri ve kalınlık oldukça önemli olarak görülmektedir (Y. Liu vd., 2018). Kalınlığı incelidikçe maliyeti ve yüzey alanı direnci düşmektedir. Yüzey alanının düşmesi daha yüksek voltaj verimliliğine anlamına gelmektedir. Ancak, kalınlığın azalması vanadyum iyon geçirgenliği artmasına ve dolayısıyla daha düşük kulombik verimliliğe ve daha hızlı kapasite düşmesine sebep olmaktadır (Semiz vd., 2014). Bundan dolayı VRAB uygulamalarında optimum kalınlığı belirlemek önemlidir. Netice itibariyle daha yüksek proton iletkenliği ve daha yüksek voltaj verimliliği elde edilmesine rağmen daha hızlı vanadyum iyon geçişi daha düşük kulombik verimliliğe sebebiyet verecektir (Dai vd., 2018). Bu yüzden uygulanacak ön hazırlık işlemleri ve kalınlık VRAB'da maliyet, kulombik verimlilik, voltaj verimliliği, batarya direnci, vanadyum iyonu geçirgenliği, şarj/deşarj döngü ömrü, kendiliğindendeşarj gibi birçok temel performansı doğrudan etkilemektedir (Semiz vd., 2014). Redoks akış bataryasının gücünü ve depolama kapasitesini etkileyen parametreler Şekil 2.4' de özetlenmektedir. Vanadyum redoks akış bataryaların yaygın olarak kullanıldığı uygulamalardan biri güneş enerjisinin depolamasıdır (Skylas-Kazocos vd. 2011, Ding vd. 2013). Bu depolama sistemlerinde güneş enerjisinin dönüşümü ve depolaması farklı sistemlerde gerçekleşmektedir. Bu da sistemi kompleksleştirerek düşük verimli entegrasyon sorunu ve maliyet artışı oluşturmaktadır. Bu soruna istinaden güneş enerjisinin dönüşümü ve depolanmasının tek sistemde olması ivme kazanan bir konu haline gelmiştir. (Kumtepe vd., 2020).

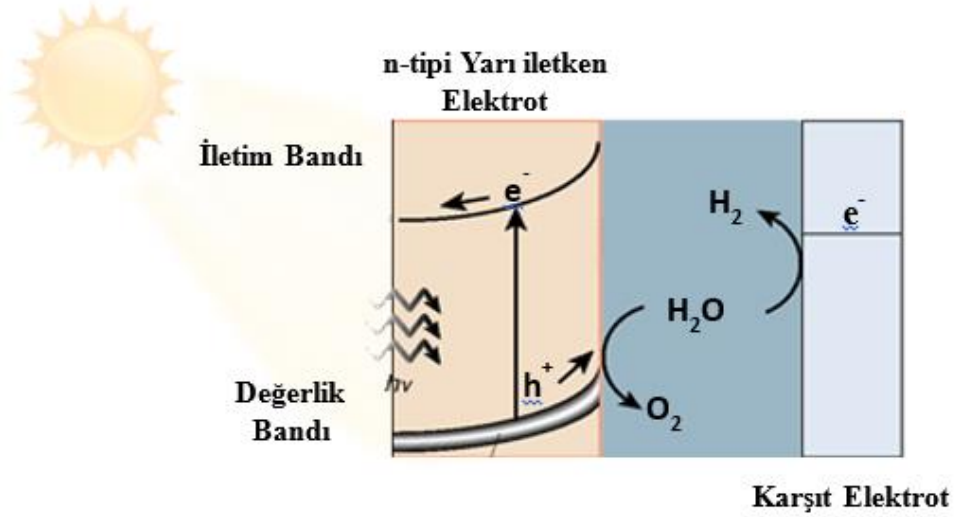


Şekil 2. 4: Redoks akış bataryalarının performansını etkileyen parametreler

Güneşten aldığı enerjiyi yüksek verimde dönüştürmek ve depolamak için vanadyum redoks akış bataryasının iyi optimize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Geleneksel bataryalarda depolamanın statik elektrotta gerçekleşmesi depolamayı sınırlandırmıştır. Vanadyum redoks akış bataryası esnek bir tasarıma sahip olması sayesinde depolama kapasitesi ve güç yoğunluğu bileşenler optimize edilerek geliştirilir.

2.1.2 Fotoelektrokimyasal Hücreler (PEC)

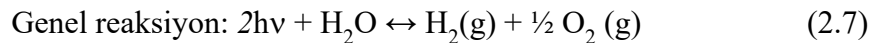
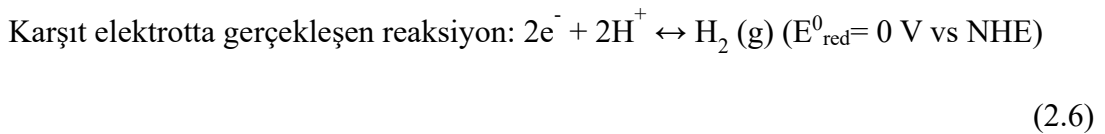
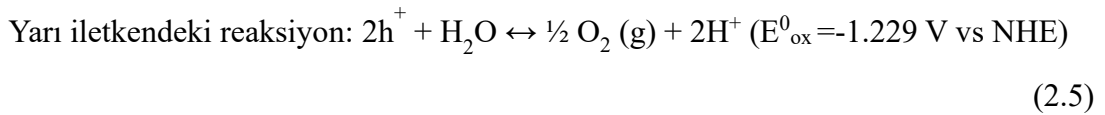
Fotoelektrokimyasal hücreleri (PEC), güneş ışığı ile suyu parçalayarak yenilenebilir, temiz hidrojen (H_2) üretimi için kullanılabilen sistemlerdir. Suyun fotoelektrokimyasal hidroliz reaksiyonundan etkili ve temiz bir yakıt olarak kullanılabilen hidrojenin ürün olarak elde edilebilmesi, güneş enerjisinden faydalanabilmek adına iyi bir alternatiftir. Fotoelektrokimyasal hücreler temel olarak fotoanot (çalışma elektrodu), karşıt elektrot, elektrolitten oluşur (Joy vd., 2018). Yarı iletken fotoelektrodun güneş ışığını soğurmasıyla elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçmesiyle elektron ve boşluk çiftleri oluşur. Elektron ve boşluklar yarıiletkenin içerisinde oluşan iç elektrik alandan dolayı ayrışır. Bu ayrışma ile oluşan potansiyel enerji, hidrojen üretimini başlatmak için gereken potansiyel enerjiye eşittir potansiyele sahiptir. Uyarılmış elektronlar değerlik bandından iletim bandına dış devreden kontaklar üzerinden geçerek karşıt elektrotta transfer olur. Elektronlar metal üzerinde reaksiyona girerek suyu hidrojene indirger. Boşluklar ise yarıiletken/elektrolit ara yüzüne aktarılarak suyu yükseltger ve oksijen açığa çıkarır (Şekil 2.5) (Ç. Tuc Altaf ve Demirci Sankir, 2019).



Şekil 2. 5: Fotoelektrokimyasal hücrelerin şematik (Niu vd, 2020)

2.1.2.1 Fotoelektrokimyasal hücrelerin çalışma prensibi

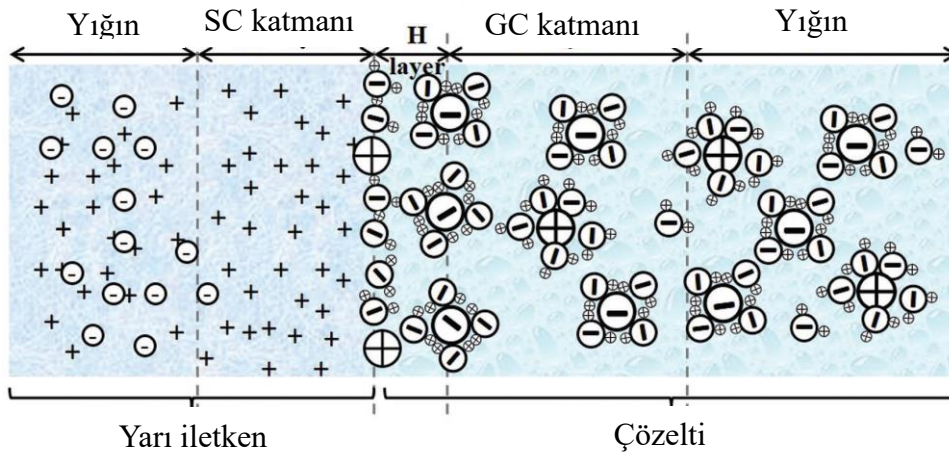
Nernst eşitliğine göre standart koşullar altında bir H₂O molekülünün H₂ ve 1/2 O₂'ye dönüşümü için serbest enerji değişimi, aktarılan elektron başına $\Delta E^{\circ} = 1,23$ Volt değerine karşılık gelen $\Delta G = 237,2$ kJ / mol' dür. Bir yarı iletkenin termodinamik olarak suyu ayırarak kadar bir bant aralığı enerjisine değerine sahip olması gerekir. Bir yarı iletken ile ışığın reaksiyona girmesi için gereken foton enerjisi 1,23 eV olmalıdır. Burada 1,23 eV, yaklaşık olarak 1000nm ve daha kısa dalga boylarına denktir. Reaksiyon sayesinde soğrulan ışık, H₂ ve O₂'ye dönüşmektedir ve bu işlem, H₂ molekülü başına iki elektron boşluk çifti oluşturmaktadır. Güneş enerjisi ile suyun parçalanmasında ve hidrojen üretiminde gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.5'te yarı iletken, Eşitlik 2.6'da karşıt elektrotta ve Eşitlik 2.7'de genel reaksiyon için verilmiştir (Minggu vd., 2010).



Suyun ayrıştırılması için teorik olarak minimum 1,23 eV enerjili foton uygulanması gerekir. Bu değer yaklaşık olarak 1100 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Ancak, fotoelektrokimyasal sistemlerde meydana gelen termodinamik kayıplardan dolayı daha geniş yasak bölge bant aralığına sahip fotoelektrotlar tercih edilmektedir (Hisatomi vd., 2014).

2.1.2.2 Fotoelektrokimyasal hücrelerde güneş enerjisinin dönüşümü

Güneşten gelen ışığı daha verimli kullanabilmek için görünür bölgede yüksek seviyelerde ışık soğurulması gerekir. Fotoelektrotun yasak bölge bant aralığı ile optimize edilmelidir. Fotoelektrotların elektrolit ile uyumunda bant aralığının genişliği ve konumu oldukça önemlidir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi yarı iletken ile sıvı ara yüzünün kullanımında yarı iletkende oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin yük ayrımı elektrolit çözeltisinde daha kolay olmaktadır. Güneş enerjisi doğrudan yakıt dönüşmektedir. Yarıiletken bir elektrolite daldırıldığında, yarı iletkenin Fermi enerji seviyesi ve çözeltinin indirgenme yükseltgenme potansiyeli arasında dengenin sağlanması için yarı iletken ile sıvı arasında bir eklem oluşur.

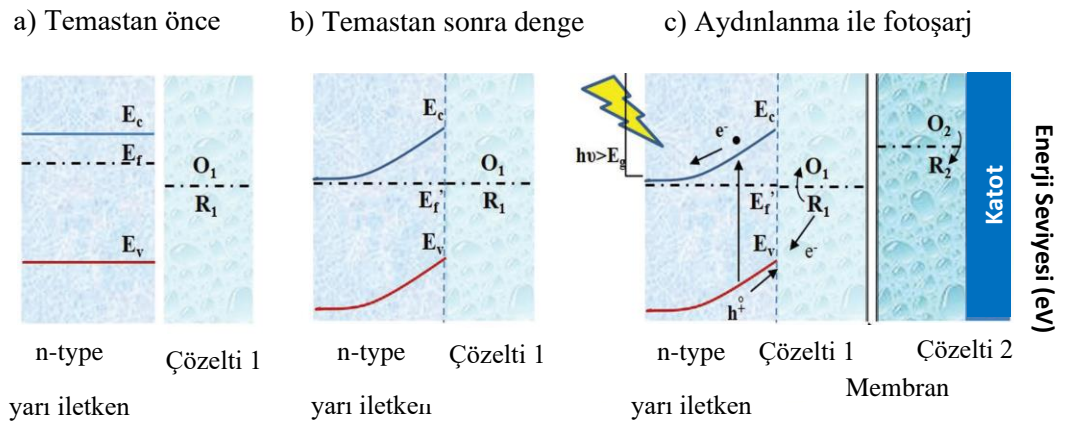


Şekil 2. 6: n-tipi yarıiletken ve sıvı ara yüzünün şematik görüntüsü (Cao vd., 2018).

Enerji farkından dolayı, yarıiletkenin Fermi seviyesi ile sıvının potansiyeli denge haline gelene kadar yük akışı gerçekleşmektedir. Yük akışı yarı iletken içerisindeki elektrik alan ile olmaktadır. n-tipi bir yarı iletken yığılın yüzeye doğru olur ve yukarı yönlü bant bükülmesi (deplasyon tabakası) görülür. p-tipi yarıiletken yarı iletken yüzeyden yığılın doğru ilerler ve aşağı yönlü bir bant bükülmesi (birikim

tabakası) oluşur. Deplasyon tabakası ve birikim tabakası genel olarak tükenim tabakası adı verilmektedir. Yarı iletken ve sıvı arasında denge kurulduktan sonra, yarıiletkendeki katkı iyonlarından kaynaklanan pozitif yükler birikirken çözeltide negatif yükler birikir. (Guijarro vd., 2015). Biriken pozitif yükler “W” genişliğinde tükenim tabakasını oluşturur. Negatif yükler ise çok daha dar bölgede Helmholtz (H) tabakasını oluşturur. Yarı iletken-sıvı eklemine daha ayrıntılı baktığımızda, yarıiletken üzerinde tükenim tabakası, sıvı tarafında sırasıyla Helmholtz (H) ve Gouy-Chapman (G) tabakası oluşmaktadır. Tükenim bölgesi yaklaşık 5-200 nm aralığındadır ve genellikle Helmholtz bölgesi yarı iletkenle sıvı arasında oluşan daha dar bir katmandır. Gouy-Chapman (G) tabakası ise sıvıdaki redoks türlerinin konsantrasyonuna göre ihmal edilebilir (Kavan vd., 1996).

Şekil 2.7.a’da Fermi enerji seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden daha yüksek n-tipi bir yarıiletken ile sıvının temas etmeden önceki ara yüzleri görülmektedir. Temas ettikten sonra dengenin kurulması için yarıiletken içerisindeki elektrik alan ile yük aktarımı gerçekleşir. (M. Liu vd., 2016). n-tipi bir yarı iletkende yük akışı yarıiletken yığından yüzeye doğru olur (Şekil 2.7.b). Dengeye geldikten sonra yarı iletkeni foton ile uyardığımızda elektron dış devreden karşıt elektrota geçerek indirgenme reaksiyonunu başlatır (Şekil 2.7.c). Boşluklar ise yükseltgenme reaksiyonunu başlatmak üzere sıvı ara yüzüne yönelecektir. (Bard, 1979).

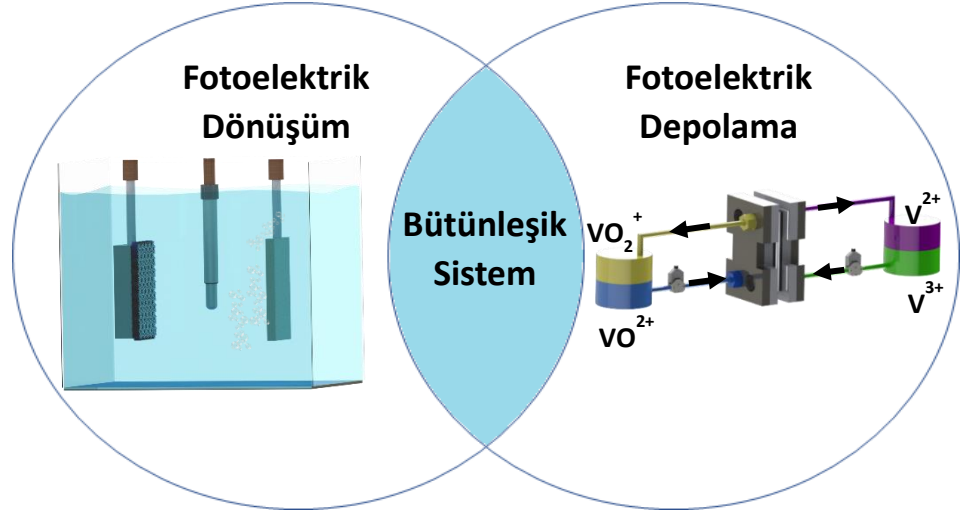


Şekil 2. 7: n-tipi yarıiletken ve çözeltinin (a) temastan önceki (b) temastan sonra denge halindeki (c) foton ile uyarılması esnasında gerçekleşen durumların şematik gösterimi (Cao vd., 2018).

2.1.3 Fotoelektrokimyasal hücre ve vanadyum redoks akış bataryasının entegrasyonu

İlk kez 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından yapılan buluş ile güneş enerjisi temiz enerji formuna dönüştürülmüştür (A Fujishima ve K Honda, 1972). Çalışma elektrodu (fotoanot) olarak TiO_2 kullanılmış ve karşıt elektrot üzerinde suyun indirgenmesi sonucu H_2 gazı elde edilmiştir. Bu çalışma, fotoelektrokimyasal hidrojen üretiminde kullanılmak üzere çeşitli yarıiletken malzemelerin arayışı için bir milat olmuştur (Hashimoto vd., 2005). Son yıllarda bu hücrelere büyük yatırımlar yapılmasına rağmen kayda değer bir gelişim görülmemiştir. Moleküler hidrojen, kütle bazında çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, ortam koşullarında bir gaz olarak hacimce çok düşük enerji yoğunluğuna sahip olması, suyun foto elektrolizinin yavaş bir kinetiğe sahip olması, düşük foto-dönüşüm verimliliği ve gaz halindeki hidrojen gazının depolanması sorunu gibi sorunlar bu sistemlerin gelişiminde büyük bir engel oluşturmaktadır (Zeng vd., 2020). Bu soruna istinaden güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü ve güneş enerjisinin depolanması eş zamanlı olarak tek bir cihazda gerçekleşebilmesi son yılların en önemli araştırma konularındandır. Araştırmacılar yenilenebilir enerji teknolojilerinin kullanımına paralel olarak, hidro pompalı tesisler, sıkıştırılmış hava, volanlar, süper iletken manyetik cihazlar, süper kapasitörler ve bataryalar gibi tamamlayıcı depolama sistemlerini geliştirmek için araştırma yapmışlardır. Bunlar arasında ikincil bataryalar büyük potansiyele sahiptir. İkincil bataryalarda depolama genellikle statik katı elektrotta gerçekleşmektedir (Z. Fang vd., 2020). Bu tip depolama sistemlerinde elektrotların büyüklüğü ve elektrolit hacmi sabittir. Redoks akış bataryalarında ise depolama kapasitesi elektrolit hacmi, konsantrasyonu ve redoks çifti ile, güç yoğunluğu ise elektrot alanı ve akım yoğunluğuyla belirlenmektedir. Esnek tasarımı redoks akış bataryasını önemli bir depolama yöntemi yapmaktadır. Günümüze kadar farklı redoks çiftleri üzerine çalışmalar yapılmış bunlardan en dikkat çeken ve ticari anlamda geliştirilen vanadyum redoks akış bataryası (VRAB) olmuştur (Khataee vd., 2019).

Son yıllarda güneş enerjisinin dönüşümü ve depolanmasının tek sistemde olması ivme kazanan bir konu haline gelmiştir. Dönüşümün ve elektrokimyasal depolamanın aynı sistem üzerinde ve eş zamanlı olarak yapılması birçok avantajı beraberinde getirmektedir.



Şekil 2. 8: Dönüşüm ve elektrokimyasal depolamanın aynı hücre gerçekleştiği sistemin fotoelektrokimyasal hücre (PEC) ve vanadyum redoks akış bataryası arasındaki ilişkinin şematik gösterimi

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi, bütünleşik sistemlerde ortak elektrolit kullanımı ile enerji kayıpları minimize edilmektedir. Sistemin kompleksliği azalmaktadır ve böylece daha az maliyet ile yüksek verim elde edilmektedir. Ayrıca bu sistemlerde vanadyum kullanılmasıyla diğer redoks çiftlerinin aksine, hızlı bir kinetiğe sahiptir (Sing ve Meyers, 2013). Buna ek olarak, anolit ve katolitte aynı türden redoks çiftlerinin (V^{2+} - V^{3+} ve V^{4+} - V^{5+}) olması elektrolitlerde çapraz geçişlerden kaynaklanan kontaminasyonu engellenmektedir (Zhang vd., 2018). Fotoelektrokimyasal hücrelerde suyun ayrışma prensibi çerçevesinde, enerji dönüşümünü gerçekleştirmek için uygun redoks çiftleri, yarıiletkenler ve karşıt elektrotlar ile güneş enerjisiyle şarj edilebilir VRAB oluşturulabilir. Özellikle yarı iletken fotoelektrotların ve redoks reaksiyonlarının uyumu başta olmak üzere malzeme seçim kriterleri detaylandırılacaktır.

VRAB'ların şarjı, VO^{2+} durumundan VO_2^+ durumuna yükseltgenmesi ve V^{3+} durumundan V^{2+} durumuna indirgenmesiyle gerçekleştirilirken, deşarj ise ters yöndeki reaksiyonlarla sağlanır. Eşitlik 2.3’te görüldüğü gibi toplam standart hücre potansiyeli 1,26 V’tur. Güneş enerjisiyle şarj edilebilen akış bataryalarında uygun redoks çiftini belirlemek oldukça önemlidir. Kullanılan redoks aktif türler hücre potansiyelini ve enerji yoğunluğunu etkilemektedir. Aynı zamanda fotoelektrotların performansını ve stabilitesini doğrudan etkilemektedir (Cao vd., 2018). VRAB'ların

ışıkla şarj reaksiyonlarını başlatmak için, fotoelektrodun yasak bölge bant aralığı 1,26 eV'den büyük (≈ 984 nm ve daha kısa dalga boylarına eşit) enerjiye sahip ışığı soğurması gerekir. Başka bir deyişle, teorik olarak yarı iletken fotoelektrodun iletim bandı (E_c) ve değerlik bandı (E_d) arasındaki mesafe yani yasak bölge bant aralığı, redoks potansiyellerini ($eE^0 (VO^{2+} / VO_2^+)$ ve $eE^0 (V^{3+} / V^{2+})$) kapsarsa dışarıdan harici bir etki olmadan şarj reaksiyonu başlatılabilir (Durant vd., 2019). Yeterli seviyede aydınlanma ile yarı iletken elektron ve boşluk çiftleri oluşturulabilir. n-tipi yarıiletkenlerde oluşan elektronlar değerlik bandından iletim bandına ve daha sonra harici devreden karşıt elektroda V^{3+} iyonlarını V^{2+} iyonlarına indirgemek için geçer. Eş zamanlı olarak yarı iletken/elektrolit ara yüzünde oluşan boşluklar VO^{2+} durumundan VO_2^+ durumuna yükseltir. Reaksiyonun başlamasıyla protonlar iyon değişimli membran yoluyla VO^{2+} / VO_2^+ elektrolitten V^{3+} / V^{2+} elektrolite geçer. p-tipi yarıiletkenlerde ise tersi olacak şekilde, fotoelektrot tarafında indirgenme (V^{3+} / V^{2+}), karşıt elektrot tarafında yükseltgenme reaksiyonu VO^{2+} / VO_2^+ meydana gelir (G. Kim vd., 2016). Teorik olarak fotoelektrotun yasak bölge bant aralığı 1,26 eV'den büyük enerjiye sahip ışığı soğurduğunda reaksiyon gerçekleşir (Wei vd., 2014). Pratikte ise omik, kinetik, konsantrasyon polarizasyonlarından ve rekombinasyonlardan kaynaklı enerji kayıpları mevcuttur. Buna bağlı olarak reaksiyonu başlatmak için, 1,26 eV'den çok daha geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler gereklidir. Ancak geniş bant aralığına sahip yarı iletkenlerde güneş spektrumunun soğurma aralığı oldukça sınırlıdır ve bu durum güneş ışığından yetersiz şekilde yararlanılmasına sebep olur. Güneşin spektrumları ve termodinamik kayıplar göz önünde bulundurulduğunda en uygun yasak bölge bant aralığı enerjisi 2,0 – 3,2 eV olarak görülmektedir. 3,2 eV üzerindeki enerjiler 400 nm altındaki dalga boyu morötesi (UV) bölgeye karşılık gelmektedir. (Durant vd., 2019). Bu da düşük yoğunlukta ışığın gelmesi ve soğurulmanın zayıf olduğu anlamına gelir. TiO_2 , WO_3 , ZnO gibi geniş bir bant aralığına sahip yarı iletkenler birçok çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Bunların arasından TiO_2 kimyasal stabilitesi, toksik olmaması ve yüksek reaktivitesi sayesinde en umut verici yarı iletken malzemelerden biri olarak kabul edilir (Wu vd., 2016). Wei vd., V^{3+}/VO^{2+} vanadyum redoks çiftlerini ve TiO_2 foto elektrot kullanarak çeşitli konsantrasyonlarda vanadyum elektrolitinin foto akım üzerindeki etkisini belirlemiştir. Vanadyum çiftlerinin hızlı redoks kinetiğine sahip olmasından dolayı elektrolit ile yarıiletken arasında rekombinasyonların oldukça az olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca 25 saat gibi uzun bir süre AM 1,5 aydınlanma altında fotoelektrokimyasal testler yapılmıştır.

Sonuç olarak, en yüksek akım yoğunluğu $0,20 \text{ mA.cm}^{-2}$ olduğunu raporlanmışlardır (Wei ve diğ., 2014). TiO_2 fotoelektrotun geniş bant aralığı nedeniyle, soğurulabilir dalga boyu aralığı sınırlıdır. Aynı çalışma grubu performansı geliştirmek için önceki çalışmaya ek olarak, TiO_2 katmanının üzerine WO_3 kaplayarak tandem yapı elde etmişlerdir. Böylelikle fotoelektrodun dayanıklılığını ve foto akım değerini arttırmayı hedeflemişlerdir. En yüksek akım yoğunluğu değerini $0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak raporlanmıştır. Bu sonuç WO_3 kullanımı ile görünür bölgedeki ışığı soğurma kapasitesinin arttığını göstermektedir. Ancak, iki yapının da geniş yasak bölge bant aralığına sahip olması sebebiyle aydınlık ve karanlık şartlardaki akım yoğunluğu farkında kayda değer bir gelişim görülmemiştir (Liu vd., 2014). Feng ve diğ., TiO_2 fotoelektrot ve çoklu duvar karbon nano tüp/asetilen siyah karşıt elektrot ile fotoelektrokimyasal hücre sistemi oluşturmuşlardır. Oluşturulan bu sistemle $0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğu elde edilmiştir. Genellikle güneş enerjisiyle şarj edilebilen vanadyum redoks hücrelerinde şarj-deşarj döngü testleri yapılmamıştır. İlk kez bu çalışma ile döngü testleri yapılarak kulomik verim hesaplanmıştır. Ancak, bu testlerde şarj esnasında dışarıdan $0,7 \text{ V}$ potansiyel (bias) uygulanmıştır. (Feng vd., 2018). TiO_2 fotoelektrot geniş bant aralığının sahip olduğu için güneş spektrumlarının çok az bir kısmını soğurabilmektedir. Bu çalışmalarda görüldüğü gibi en fazla $0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğu ve düşük foto dönüşüm verimi elde edilmiştir. Wei vd., organik-inorganik (antrakinon-2,7-disülfonik/vanadyum) redoks çiftleri kullanarak tersinirliği ve stabilitesini geliştirmeyi hedeflemişlerdir. AQDS/AQDSH_2 ve $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redoks çiftlerinin foto akım performansları karşılaştırıldığında organik elektrolit kullanımıyla çok daha yüksek foto akım değeri elde edilmiştir. Bu artışın AQDS/AQDSH_2 çiftleriyle daha pozitif denge potansiyeli olduğundan dolayı, böylece TiO_2 fotoelektrottan gelen elektronun enjeksiyonunu kolaylaştırdığı görülmüştür. Ayrıca, farklı konsantrasyonlarda destekleyici elektrolit (H_2SO_4) ile çalışmalara yapmışlardır. Sonuç olarak H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça foto akım performansında belirgin bir artış görülmüştür (Wei vd., 2018). Liu ve diğ. fotoelektrot olarak sıyırma bıçağı tekniğiyle ürettiği TiO_2 , karşıt elektrot olarak da platin elektrot kullanmışlardır. Elektrolit olarak $0,01 \text{ M V}^{3+}/\text{VO}^{+2}$ vanadyum redoks çiftleri 3 M sülfirik asit H_2SO_4 ve 3 M metansülfonik asit (MSA) destekleyici elektrolit kullanarak fotoelektrokimyasal analizleri gerçekleştirmişlerdir. 60 saat gibi literatürdeki diğer çalışmalara kıyasla oldukça uzun bir süre stabilite testi yapmışlardır. 3 M MSA destekleyici elektrolit ile yaklaşık $1,25 \text{ mA/cm}^{-2}$ elde ederek 3 M sülfirik asite kıyasla

7 kat daha fazla akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca, farklı destekleyici elektrolitler ile IPCE performansı araştırılmış. MSA elektrolit kullanılması ile %45,6 verim elde etmişlerdir. Vanadyum redoks türlerinin MSA destekleyici elektrolit kullanımıyla kinetiğinde kayda değer bir artış görülmüştür. (D. Liu vd., 2015). Nano kristal foto elektrotlarda difüzyonun tekli kristallere kıyasla yavaş olduğu bilinmektedir. Geleneksel TiO₂ nano kristallerde tane sınırlarından dolayı difüzyon hızı oldukça yavaştır. Bu yüzden araştırmacılar nanotel, nanoçubuk, nanobelt, nanotüp gibi yönlendirilmiş dizilimler kullanarak titanyum dioksitin (TiO₂) daha yüksek difüzyon katsayısı elde etmeyi ve elektron rekombinasyonunu azaltmayı amaçlamışlardır. Feng vd., çoklu nanoyapıda TiO₂ fotoelektrodu mikro akışkanlı vanadyum fotoelektrokimyasal hücre sisteminde denemişlerdir. Mikro akışkanlı hücre kullanılmasıyla sistemde daha geniş bir belirgin yüzey alanı elde etmişlerdir. Böylece, foton ve kütle transferinde belirgin bir gelişim görüldüğünü raporlamışlardır. TiO₂, fotoelektrot geliştirmek için P25 TiO₂ ile aktif yüzey alanının ve gözenek yapısının arttırarak foton ve kütle transferini geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Çoklu nano yapıda sentezlene TiO₂ nano tüp (TNT) ile 0,035 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmışlardır (Feng vd., 2018). Shen vd., geniş yasak bölge bant aralığına sahip ve literatürde geleneksel TiO₂ olarak kabul edilen P25 TiO₂ yerine, TiO₂ nanobelt (TNB) ve ışığa duyarlı rutenyum (Ru) ile boya hassasiyetli filmler (DS-TNB) üzerine çalışmalar yapmışlardır. Boya hassasiyetli fotoelektrot ile daha geniş bir bölgede ışık soğurularak daha iyi foto akım performansı göstermiştir. Bu durum 1 boyutlu geometri ile geliştirilmiş anataz yapıdaki TiO₂ nanobelt fotoelektrodun yüksek yüzey alanına sahip olmasına ve böylece ışığa duyarlı Ru boya için daha çok aktif alan sağlamasına bağlamışlardır (Shen vd., 2017). Wei ve diğ., yüzey kontrol ajanları ile nano yapısını değiştirerek TiO₂ nanobelt fotoelektrodu sentezleyerek foto akım performansını geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Dışardan herhangi bir etki olmadan 350 nm dalga boyunda ticari P25 TiO₂ fotoelektrotta %11 IPCE verim elde edilirken nano yapıdaki TiO₂ fotoelektrotta %22 verim elde edilmiştir. Nano yapısının geliştirilmesiyle elektron hareketliliği ve elektronların ayrılma hızının artmasına bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Wei vd., 2016). Aynı çalışma grubunun başka bir çalışmasında, TiO₂ fotoelektrotu iki kompartmanlı durgun hücre (H hücre) ve sürekli akışın olduğu vanadyum fotoelektrokimyasal hücre üzerinde deneyerek performanslarını araştırmışlardır. Akışın olduğu hücrede yaklaşık 0,2 mA/cm⁻² akım yoğunluğu elde ederek durgun hücreye kıyasla 5 katı daha fazla foto akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Bu performans artışını akışla birlikte foto elektrot üzerinde oluşan yük transfer direncindeki azalmaya bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Feng ve diğ., iki kompartmanlı hücre yerine foton ve kütle taşınımını geliştirmek için mikro akışkanlı vanadyum fotoelektrokimyasal hücre kullanmışlardır. Foto elektrot olarak spin kaplama yöntemiyle üretilen TiO_2 , karşıt elektrot olarak platin kaplı karbon kâğıt kullanılmıştır. Işık kaynağının güç yoğunluğu, membrane ve vanadyum konsantrasyonunu değiştirerek denemeler yapmışlardır. En iyi performansı 160 Wm/cm^2 ışık yoğunluğunda, 100 mM vanadyum konsantrasyonunda ve NafionTM 212 membran kullanarak $0,097 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğu elde edilmiştir (Feng vd., 2019). TiO_2 fotoelektrotun vanadyum elektrolitinin asidik yapısına karşı dayanıklılığı, stabilitesi ve düşük maliyeti sayesinde fazlasıyla tercih edilmiştir. Ancak, çalışmaların geneline bakıldığında soğurma alanının dar bir bölge olmasından dolayı istenilen sonuçlar alınamamıştır. Araştırmacılar iyi stabilite ve düşük maliyet gibi ön plana çıkan özelliklerini korurken karbon ve nitrojen gibi metal olmayan türler eklenerek görünür bölgedeki ışığı soğurmayı arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Wei vd., daha önceki çalışmasının devamı niteliğinde TiO_2 fotoelektrot üzerinde farklı sürelerde yüksek sıcaklıkta karbon kaplamışlardır. Yalnızca TiO_2 fotoelektrota kıyasla fotoakım performansı %40 artarak $0,175 \text{ mA}$ akım elde edilmiştir. Bu artış, karbonlu türlerin vanadyum türlerinin fotonla üretilen boşlukların reaksiyona girmesi için TiO_2 üzerinde ince bir adsorpsiyon tabakası oluşturulması ile olduğu öne sürülmüştür. Ayrıca, karbon kaplı fotoelektrotların foto akım artışı, elektron ve boşlukların daha verimli ayrılmasına ve yüksek elektronik iletkenliğine atfedilmiştir (Zi Wei, Dong Liu, Yi Shen, Hsu Chia-jen, 2015). Feng ve diğ., ticari P25 TiO_2 , katkısız TiO_2 ve azot katkılı TiO_2 fotoelektrot kullanarak 6 saat boyunca mikro akışkanlı vanadyum fotoelektrokimyasal hücrede stabilite analizi yapmışlardır. Sırasıyla, $0,073 \text{ mA.cm}^{-2}$, $0,086 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $0,103 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğu elde edilmiştir (Feng vd. 2019). Aynı ekip bütün spektrumlara duyarlı başka bir ifade ile daha geniş alanda soğurma yapan Ti_2O_3 fotoelektrot üreterek mikro akışkan vanadyum fotoelektrokimyasal hücrelere etmişlerdir. P25 fotoelektrotta göre fotokatalitik reaksiyon hızı ve verimliliği artarak iki kat daha fazla akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca mikro akışkanlı sistem kullanılmasıyla film üzerinde yük birikmesinin azaldığı ve kütle transferinin arttığı gözlemlenmiştir (Lin vd., 2019). Bu gibi çalışmalardan da anlaşıldığı gibi, TiO_2 geniş yasak bölge bant aralığına ($3,3 \text{ eV}$) sahip olması sebebiyle güneş spektrumlarının sadece %5 (UV bölgesi) gibi oldukça kısıtlı miktarda soğurabilir. Bu durum oldukça

düşük fotoakım ve dönüşüm verimliliği elde etmesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı daha dar bant yasak bölge bant aralığına sahip, vanadyum çözeltilisinin asidik yapısına dayanıklı bir malzeme olan silikon kullanılmıştır. Urbain vd., çoklu eklem silikon güneş pili ile vanadyum redoks akış bataryası birleştirerek bütünleşik bir sistem yapmayı hedeflemişlerdir. 300 mW/cm² ışık yoğunluğunda membrane ve vanadyum konsantrasyonunu değiştirerek araştırmalar yapmışlardır. NafionTM 212 membran ve 1,6 M VOSO₄ kullanarak %10,46 foto dönüşüm verimi (güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü) elde edilmiştir (Urbain vd., 2019). Azevedo ve diğ., foto dönüşüm verimini arttırmak için kadmiyum sülfür (CdS) ve kadmiyum sülfür/kadmiyum selenid (CdS/CdSe) gibi TiO₂ (3,3 eV) bant aralığına kıyasla daha dar fotoelektrot kullanmışlardır. 0.4 M V⁺³/V⁺³/2 M H₂SO₄ elektrolit kullanarak CdS fotoelektrot ile 0,47 mA.cm⁻² CdS/CdSe ile 1,2 mA.cm⁻² akım yoğunluğu raporlanmıştır. Zamana karşı akım yoğunluğu (stabilite) grafiğine baktığımızda 5 dakika gibi kısa bir süre sonra akım yoğunluğunda belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir (Azevedo vd., 2016). Ayrıca, CdS oldukça toksik bir malzeme olmasından dolayı çevresel faktörleri göz önünde bulundurduğumuzda kullanılması oldukça tehlikelidir. CdS ile yapılan başka bir çalışmada ise Peimanifard ve Rashid-Nadimi, karbonlu malzemelerin vanadyum çözeltilisiyle kombinasyonu daha uyumlu olacağını öne sürmüşlerdir. Fotoanot malzemesi olarak çoklu duvar karbon nano tüp/ kadmiyum sülfür (MWCNT/CdS), katot malzemesi olarak çoklu duvar karbon nano tüp (MWCNT) kullanarak %2,6 foto dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Ayrıca fotoelektrokimyasal testlerde 0,73 V gibi büyük bir potansiyel uygulanmasına rağmen aydınlık ve karanlık arasında 0,1 mA.cm⁻² gibi düşük bir akım yoğunluğu elde edilmiştir (Peimanifard ve Rashid-Nadimi, 2015). Bu çalışmalarda CdS katmanının üretilmesi genellikle kimyasal banyo yöntemi kullanılmaktadır. Üretiminde kullanılan Cd ve amonyak ciddi bir çevre sorununa neden olur (Cheng vd., 2011). Araştırmacılar bu sorunu önlemek için, güneş pili heteroyapılarındaki CdS tampon katmanını değiştirmek için uygun özelliklere sahip ek yarı iletken malzemeleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. İndiyum sülfür (In₂S₃), üstün optik ve elektronik özelliklerinin yanı sıra çevresel nedenlerden dolayı kadmiyum sülfürün en olası alternatifi olarak görülmektedir. İndiyum sülfür fotoiletken yapısı, üstün elektriksel özellikleri, dayanıklılığı ve değiştirilebilir yasak bölge enerji bant aralığı (2,0 - 3.7 eV) gibi özellikleri sayesinde son on yılda ön plana çıkmıştır (Nurdan Demirci Sankir vd., 2015). Tipik bir III – VI bileşik yarı iletken olan indiyum sülfür, atmosfer basıncında

α - In_2S_3 , β - In_2S_3 , γ - In_2S_3 , olarak üç kristal yapıda bulunduğu bilinmektedir. In_2S_3 'ü sentezlemek için spreylendirme, kimyasal banyo, spin kaplama, fiziksel buhar biriktirme, vakumlu termal buharlaştırma vb. gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bunlar arasından spreylendirme yöntemi oldukça düşük miktarda malzeme kullanılması, homojen bir film elde edilmesi, pratik kaplama tekniği olması ve vakuma gerek duyulmaması gibi özellikleri sayesinde dikkat çekmektedir (Aydın vd., 2014). Bu yöntem temel olarak hazırlanan çözelti ultrasonik nozül kullanılarak mikron boyutunda damlacıklar haline getirilir. Damlacıklar taşıyıcı azot gazı ile sıcak alt plaka üzerindeki alttaş üzerine püskürtülür. Burada solüsyon termal olarak ayrışır ve bir ince film oluşur. Spreylendirme yöntemi ile üretilen In_2S_3 filmlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, alttaş yüzey sıcaklığı ve çözeltinin stokiometrisi gibi proses parametrelerine göre değişkenlik göstermektedir. Özellikle değerli ve nadir malzemelerin verimli kullanım için uygundur. Ayrıca, basit kaplanabilir olmasıyla endüstride geniş skalada kullanılabilir. Güneş pilleri, sensör teknolojileri, biyomedikal ve fotovoltaik gibi çeşitli birçok uygulamada kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan solar vanadyum redoks hücresi çalışmalarının karşılaştırmaları Çizelge 2.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 2.1: Literatürdeki güneş enerjisi ile şarj edilen vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan bileşenleri ve performans sonuçlarının karşılaştırması

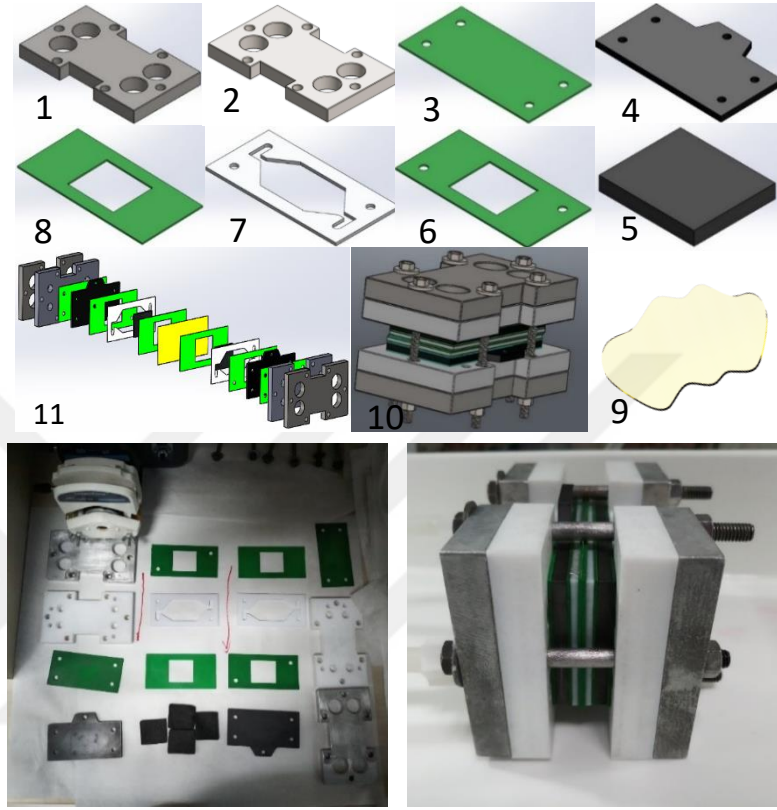
Elektrolit (Anolit/Katolit)	Foto elektrot	Hücre Tipi	J (mA.cm⁻²)	Membran	Referans / Yılı
0.01M $\text{V}^{3+}/\text{VO}^{+2}/2\text{M}$ H_2SO_4	TiO_2	H-tipi hücre	0.20	Nafion™ NM 117	(Wei vd., 2014)
0,01 M $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+3}/3\text{M}$ H_2SO_4	TiO_2/WO_3	H-tipi hücre	0.25	Nafion™ NM 117	(D. Liu vd., 2014)
0.05 M $\text{VO}^{+5}/\text{VO}^{+4}/0.1$ M H_2SO_4	TiO_2	H-tipi hücre	0.22	Nafion™ NM 117	(Feng vd., 2018)
0,01 M VO^{2+} $/\text{V}^{+3}/3\text{M MSA}$	TiO_2	H-tipi hücre	0.15	Nafion™ NM 117	(D. Liu vd., 2015)

Çizelge 2.1 (Devamı): Literatürdeki güneş enerjisi ile şarj edilen vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan bileşenleri ve performans sonuçlarının karşılaştırması

0,01 M $V^{+4}/V^{+3}/3M$ H_2SO_4	TNB ¹	H-tipi hücre	0.29	Nafion™ NM 117	(Wei vd., 2016)
0,01 M $V^{+4}/V^{+3}/3M$ H_2SO_4	P25 TiO ₂	Mikro akışkanlı hücre	0.45	Nafion™ NM 117	(Wei vd., 2017)
0.4 M $V^{+3}/V^{+3}/2$ M H_2SO_4	CdS	H-tipi hücre	0.47	Nafion™ NM 117	(Azevedo vd., 2016)
0.1 M $V^{+3}/V^{+3}/2$ M H_2SO_4	TiO ₂	Mikro akışkanlı hücre	0.097	Nafion™ NM 212	(Feng vd., 2019)
0,04 M $V^{+4}/V^{+3}/1 M$ H_2SO_4	MWCNT ² /CdS	H-tipi hücre	0,1	Nafion™ NM 117	(Peimanifard ve Rashid- Nadimi, 2015)
0.01M $V^{3+}/VO^{+2}/ 2 M$ H_2SO_4	TNT ³	Mikro akışkanlı hücre	0,035	Nafion™ NM 115	(Feng vd., 2018)
0.01M $V^{3+}/VO^{+2}/2 M$ H_2SO_4	CCT ⁴	H-tipi hücre	0,027	Nafion™ NM 117	(Zi vd, 2015)
0.01 M $VO^{+2}/$ AQDS/3 M H_2SO_4	P25 TiO ₂	H-tipi hücre	0,025	Nafion™ NM 115	(Wei vd., 2018)
0.01 M $V^{3+}/VO^{+2}/ 2 M$ H_2SO_4	In ₂ S ₃	H-tipi hücre	0.6	Nafion™ NM 212	<i>Bu çalışma</i>
0.01 M $V^{3+}/VO^{+2}/ 2 M$ $H_2SO_4^2$	TiO ₂ /InS ₃	Kanallı Hücre	0.7	Nafion™ NM 212	<i>Bu çalışma</i>

2.2 Deneysel Yöntem

2.2.1 Vanadyum redoks akış bataryasının iç bileşenlerinin oluşturulması



Şekil 2. 9: VRAB iç bileşenlerinin şematik görüntüleri ve fotoğrafları

Hücrenin pozitif ve negatif kompartımanları aynı dizaynda oluşturulmuştur ve Şekil 2.9'da numaralandırıldığı sıralama ile üst üste dizilerek kapatılmıştır. Fotoğraflar sırasıyla: 1. Dış çelik plaka, 2. Dış teflon plaka, 3. Sıvı sızdırmazlığını sağlayan viton conta, 4. Akım toplayıcı grafit plaka, 5. Karbon keçe, 6. Sıvı sızdırmazlığını sağlayan ve aktif alanı belirleyen viton conta, 7. Sıvı akış yolunu oluşturan teflon kanal, 8. Sıvı sızdırmazlığını sağlayan viton conta, 9. Membran, 10. VRAB yığın görüntüsü ve 11. VRAB ayrılmış görüntü. İyon değişimli membranlar, sızdırmazlığı sağlayan viton contaların boyutundan 1'er mm fazla olacak şekilde hazırlanmıştır. Viton contaların karbon keçeler için oluşturulan boşluğu ise tam olarak aktif alan kadar (karbon keçenin ölçülerinde) hazırlanmıştır. Akış esnasında basınç farkı olmaması için bütün iç

bileşenler aynı hızda titizlikle kapatılmıştır. VRAB iç bileşenlerinin şematik görüntüleri de Şekil 2.9’da yer almaktadır.

2.2.2 Vanadyum redoks akış bataryasına uygulanan ön hazırlık işlemleri

2.2.2.1 Elektrolit hazırlanması

Elektrolitler, 0,5 M vanadyum sülfat hidrat ($VOSO_4$, % 97,0, Sigma Aldrich,), 2 M H_2SO_4 sülfirik asit ve 18.2 mS.cm^{-1} (ELGA Purelab Option-Q) iletkenliğe sahip deiyonize su ile hazırlanmıştır.

2.2.2.2 Membran için yapılan ön hazırlık işlemleri

NafionTM (DuPont, USA) membranlar vanadyum redoks akış bataryalarında fazlasıyla tercih edilmektedir. Çapraz geçişlerden yaşanan kontaminasyonu azaltmak ve proton iletkenliğini arttırmak için NafionTM 212 membran 0.5 M (600 mL H_2O – 18 mL H_2SO_4) sülfirik asit solüsyonunda 2 saat kaynatılır. Asitle yapılan işlemin devamında membrandaki serbest asitin serbest kalması için saf su ile de 2 saat kaynatılarak membranlar hazır hale getirilir. Kullanılana kadar membranlar deiyonize su içerisinde kullanılmak üzere bekletilir (Semiz vd., 2014).

2.2.2.3 Karbon keçelere uygulanan ön hazırlık işlemleri

Karbon keçeler bataryaya yerleştirilmeden önce nitrojen ortamında farklı sürelerde $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılarak tutularak tavlama süresinin kulombik, voltaj, enerji verimliliklerine ve batarya ömrüne etkisi araştırılmıştır. Fırın oda sıcaklığına düştükten sonra kullanılmak üzere kilitli torbalarda bekletilir.

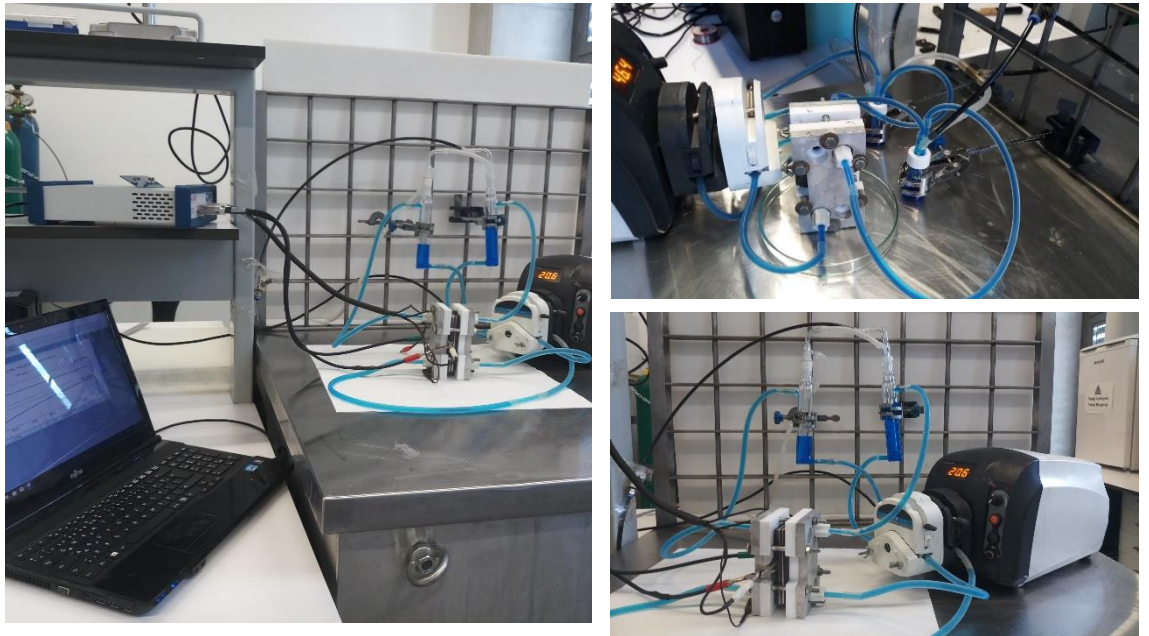
2.2.2.4 Kontak kayıplarını önlemek için yapılan ön hazırlık işlemleri

Karbon keçeler, kontak kayıpları önlemek için akım toplayıcı plaka ve membrana sıkı bir şekilde temas etmelidir. Akım toplayıcı plakalar zımpara kâğıdı ile zımparalandıktan sonra teknik saflıkta izopropil alkol (IPA) ile temizlenmiştir. Sıvı sızdırmazlığı sağlayan viton contaların kalınlığı ile yığın içerisine yerleştirilen karbon keçelerin sıkışıklığı optimize edilmiştir. Aynı zamanda akış bataryası torkmetre ile

farklı sıklıkta birleştirilerek sıklığın kulombik, voltaj, enerji verimliliklerine ve batarya ömrüne etkisi incelenmiştir.

2.2.3 Vanadyum redoks akış bataryası şarj-deşarj ölçüm parametreleri

Şarj /deşarj ölçümü için kullanılan deneysel düzenek Şekil 2.10'da verilmiştir. Ölçümler Gamry Potansiyostat ile yürütülmüştür ve şarj vedeşarj işlemleri için düşük limit voltaj 0.7 V ve yüksek limit voltajı 1.65 V olarak seçilmiştir. Membran olarak aktif alanı 8,5 cm² olan Nafion™ 212 (DuPont, ABD) membran kullanılmıştır. Şarjdeşarj ölçümleri için kullanılan elektrolit 2.0 M H₂SO₄ içinde hazırlanan 0.5 M VOSO₄ (Vanadyum (IV) oksit sülfat hidrat, Sigma-Aldrich) çözeltisidir. Katot ve anottaki elektrolit hacimleri sırasıyla 10 ve 20 ml'dir Şarjdeşarj döngüsel ölçümleri boyunca 90 mL.dk⁻¹ elektrolit akış hızı peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Anot ve katot olarak 9 cm² aktif alana sahip alanlı karbon keçe elektrot (sıkıştırılmamış kalınlığı 3,2 mm ve alan ağırlığı 285 g/m², AvCarb C100 Yumuşak Karbon) kullanılmıştır. Ölçümler esnasında elektrotlar %65 sıklığında olacak şekilde torkmetre ile eşit olarak kapatılmıştır. Akım toplayıcılar olarak düz grafit plakalar kullanılmıştır.



Şekil 2. 10: Vanadyum redoks akış bataryası (VRAB) deney düzeneği

Isıl işlem gören karbon keçeler ve protonlanmış membranlar hazırlanan vanadyum çözeltisi içerisine daldırılarak 30 dakika bekletilir. Batarya komponentleri birleştirildikten sonra akım uygulamadan argon ortamında 30 dakika 90 mL.min-1 elektrolit akış hızında vanadyum çözeltisi sirküle edilmiştir. Başlangıçta her iki tarafa VO²⁺ çözeltisi eklendi. Tam şarj durumuna ulaştığında pozitif elektrolit (katolit) yükseltgenerek VO₂⁺, negatif elektrolit (anolit) indirgenerek V²⁺ elde edilmiştir. Bu şekilde 50 döngü ölçüm yapılmıştır. Şarj deşarj performans ölçümleri için Kulombik verimlilik (CE) Eşitlik 2.8’de, voltaj verimliliği (VE) Eşitlik 2.9’da ve enerji verimliliği (EE) Eşitlik 2.10’da verilen formüller ile hesaplanmıştır.

$$CE (\%) = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (2.8)$$

$$VE (\%) = \frac{V_d}{V_c} \times 100 \quad (2.9)$$

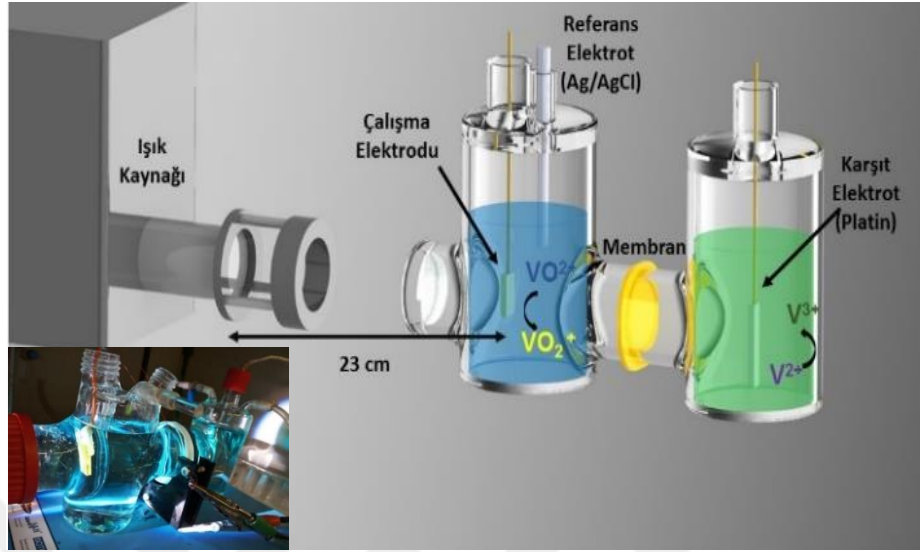
$$EE (\%) = CE \times VE \quad (2.10)$$

Bu formüllere göre t_c şarj süresini, t_d deşarj süresini, V_c ortalama şarj voltajlarını V_d deşarj voltajlarını göstermektedir (Jia vd., 2010). Yapılan çalışmalar bataryada kullanılan bazı bileşenlerin ön hazırlık işleminden geçirildikten sonra performans testleri yapılmıştır.

2.2.4 Solar vanadyum redoks akış bataryalarının tasarımı, üretimi ve bileşenlerinin oluşturulması

Güneş enerjisiyle şarj edilebilen fotoelektrokimyasal hücrelerin (PEC) vanadyum redoks akış bataryasına entegre edilmesi kapsamında öncelikle standart PEC hücreleri kullanılarak ön denemeler yapılmıştır. Bu çalışmalara göre fotoelektrokimyasal ölçümlerde kullanılan fotoanot hücre içerisinde her zaman sabit olmalıdır. Buna ek olarak, ışık kaynağından fotoanot üzerine gelen ışık her zaman dik ve AM 1,5 (100 mW/cm²) güç yoğunluğunda olacak şekilde eşit mesafeli olması beklenmektedir. Hücre içerisinde elektrolite daldırılan fotoanotun sabit pozisyonda olamamasından dolayı açı ve mesafe değişkenlik gösterebilmektedir. Geleneksel bir PEC hücresinde (Şekil 2.11) ışık elektrolitten geçerek fotoanotta soğurur. Ayrıca, kullanılan elektrolitin konsantrasyonu arttıkça depolama kapasitesinde artış görülmektedir.

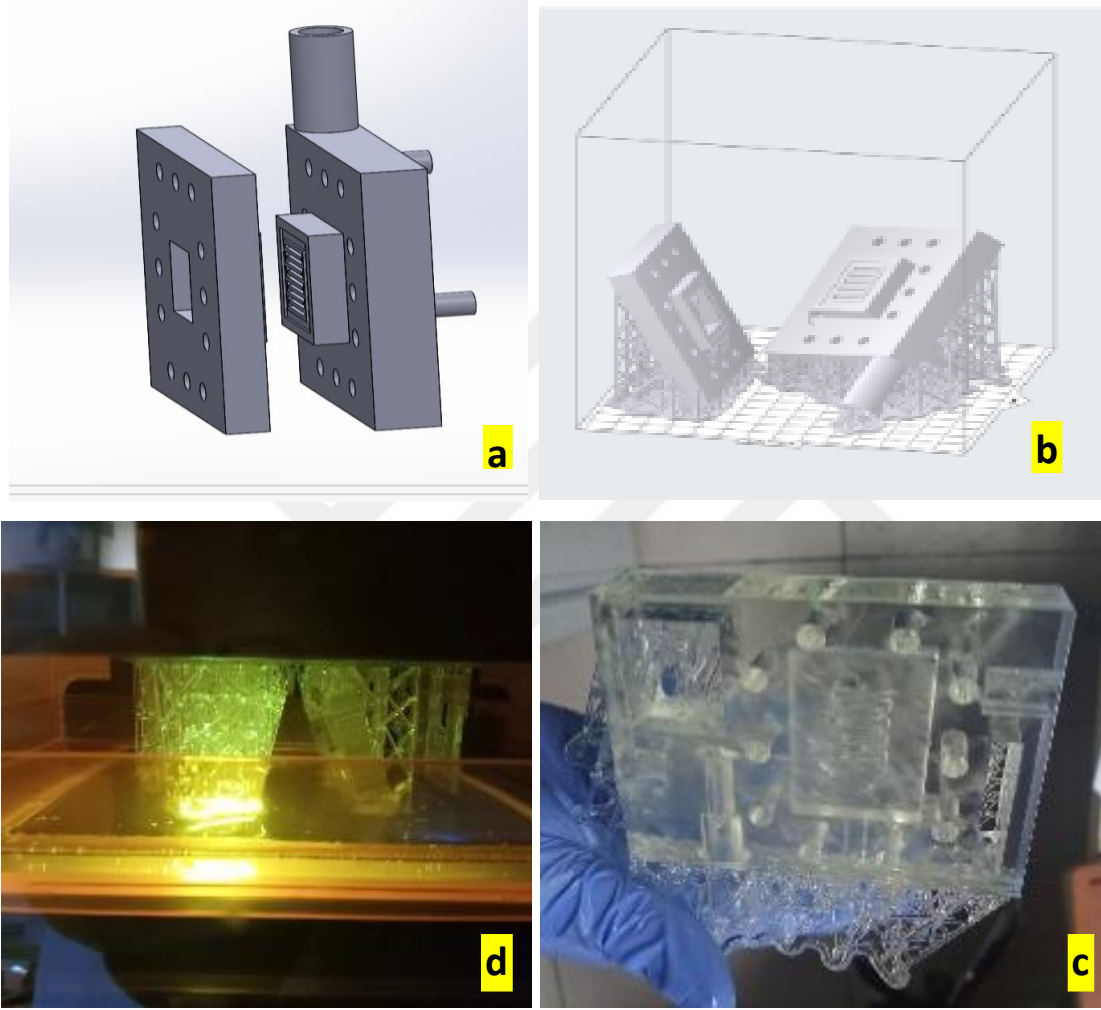
Ancak, renk koyuluğu yarı iletkenin ışık soğurma kapasitesini düşürmektedir ve dolayısıyla PEC performansını fazlasıyla etkilemektedir (Durant vd., 2019).



Şekil 2. 11: Geleneksel vanadyum fotoelektrokimyasal hücrenin şematik görüntüsü ve fotoğrafı

PEC hücredeki elektrolitin ışığı soğurmasından dolayı ve fotoanota gelen ışığın kayıplara uğraması verim kaybı oluşturmaktadır. Geleneksel PEC hücrelerinde konseptin başarılı bir şekilde çalıştığını fakat kayıpların olduğunu gözlemledikten sonra tasarımı ve üretimi tamamen yenilikçi ve niş bir hücre üretilmiştir. Geliştirilen entegre sistemlerde elektrolitin ışık soğurmasını minimize etmek için, fotoanotun mümkün olduğu kadar geçirgen pencereye yakın bir pozisyonda ve sabit tutulmuştur. Güneş ışınının hücreye nüfuz etmesini ve fotoanota doğrudan gelecek şekilde tasarlanmıştır. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot, elektrolit, referans elektrot ve transparan pencereye uyacak şekilde özel olarak tasarlanmıştır. Tez kapsamında farklı yapılarda hücreler tasarlanmış ve üretilmiştir. Fotoelektrokimyasal (PEC) testleri ikili hücrede, şarj deşarj testleri kanallı gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12). Hücreler ilk olarak Solidworks bilgisayar destekli tasarım (CAD) programı ile tasarlanmıştır. (Şekil 2.12.a). Sonrasında Formlab tarafından geliştirilen Preform yazılımı steryolitografik (STL) dosya formatına dönüştürülmüştür (Şekil 2.12.b). Baskı standart (FormLabs Clear) reçine ile Form 2 üç boyutlu yazıcıda gerçekleştirilmiştir. Baskı tamamlandıktan sonra parça üzerindeki fazla reçineler Formlabs firmasının Form Wash cihazı ile teknik saflıkta izopropil alkol (IPA) ile 1 saat yıkanmıştır. Ardından

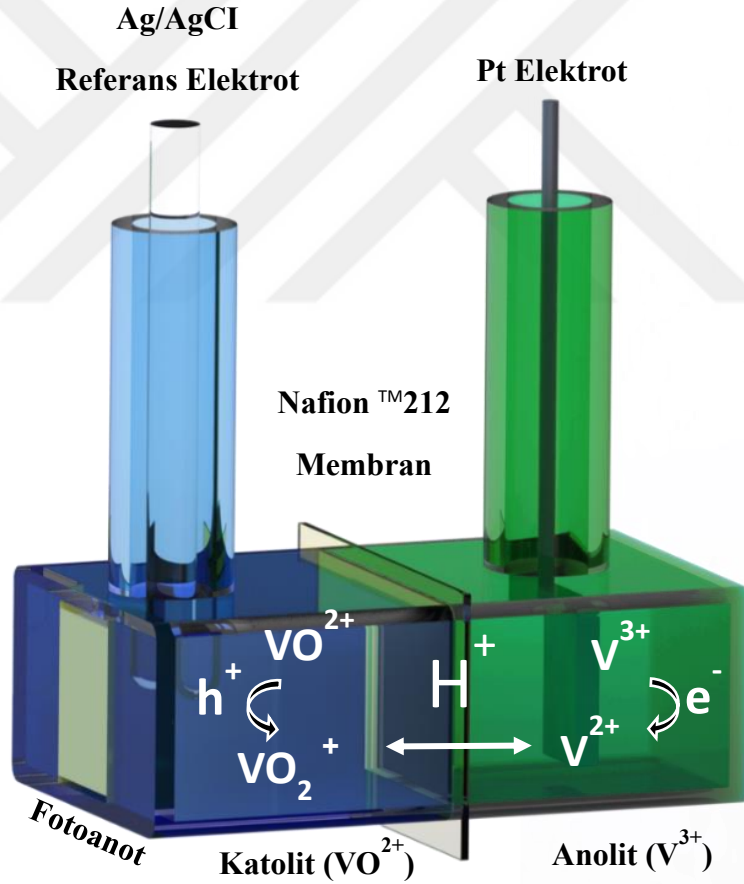
Form Cure marka cihaz ile 60 °C sıcaklıkta 1 saat son kütleme işlemi uygulanarak hücre kullanıma hazır hale getirilmiştir. Reçineler iyi mekanik özelliklere sahip olan ve kimyasal olarak dirençli olan polimetil metakrilat (PMMA) malzemesi ile üretildiği için vanadyum çözeltisinin asidik yapısına karşı dirençlidir.



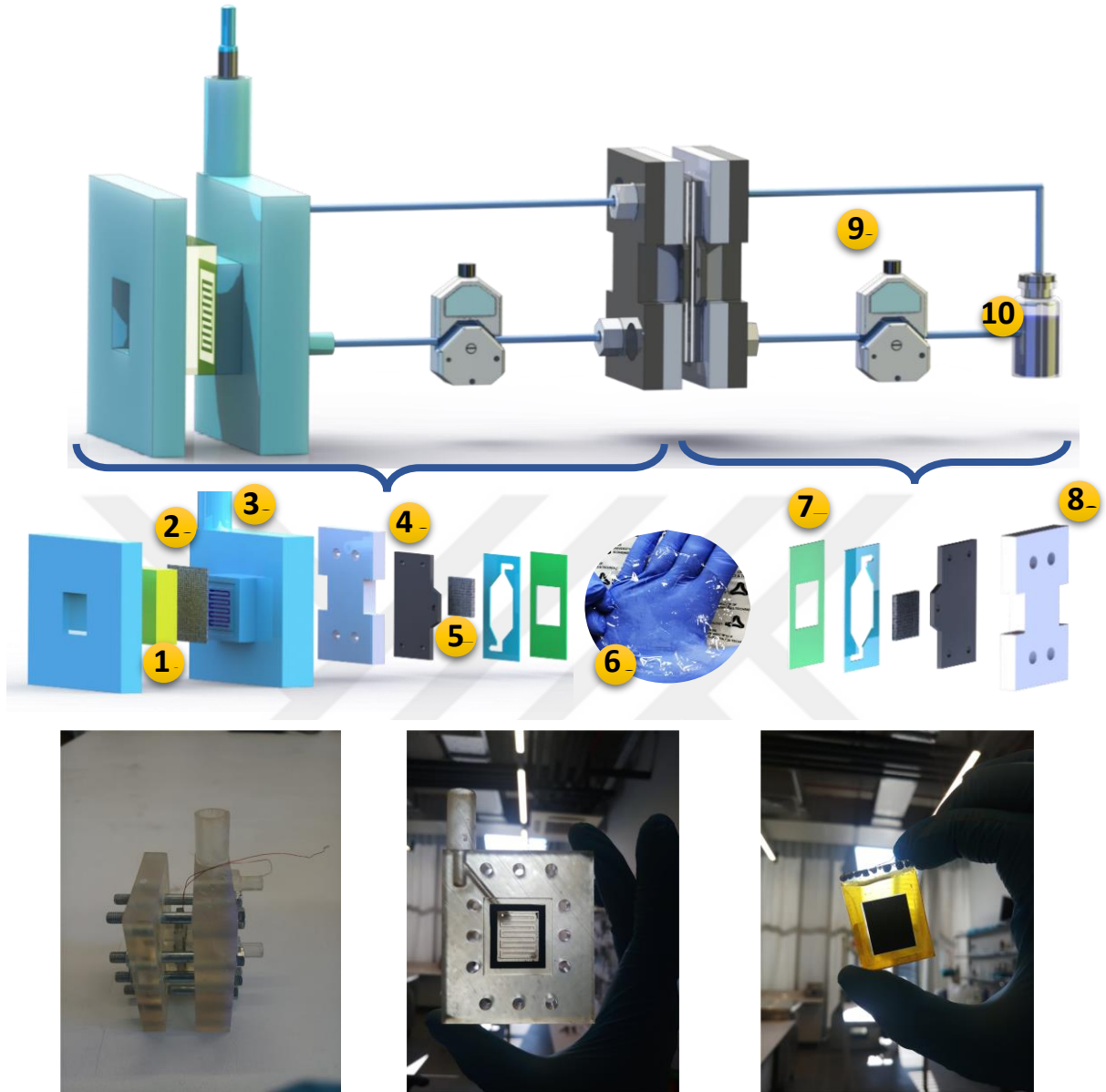
Şekil 2. 12: Fotoelektrokimyasal testlerde kullanılan hücrelerin tasarım ve üretim süreçlerinde yapılan işlemlerin görüntüsü

Fotoanotun fotoelektrokimyasal performans testlerinin yapıldığı hücre iki kompartımana sahiptir. Bu hücre 1 cm² aktif alanlı fotoanot, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç kısımdan oluşacak şekilde tasarlanmıştır. Tasarımda örnek hücrenin sol kısmına yerleştirilir. Reaksiyon sırasında elektrolitin sızması için viton conta ve kapakla sıkıştırılmıştır. Hücrenin tasarımda güneş ışığını alan pencerenin alanı ile fotoanotun elektrolitle temas eden alanı yani aktif alanla aynı alana sahiptir.

Sistemde fotoanotun sabit olmasıyla her zaman aynı koşullar altında ve daha hassas ölçüm alınması sağlanmıştır. İki kompartımanlı hücrenin şematik gösterimi Şekil 2.13'de verilmiştir. Şarj deşarj testlerinde kullanılan kanallı hücre ise vanadyum redoks akış bataryasına entegre edilmiştir. Hücrede 1 mm genişliğinde ve derinliğinde serpantin akış kanalları vardır. Fotoşarj-deşarj döngü testlerinde kanallar üzerine Toray Paper 060- PTFE Treated karbon kâğıt kullanılmıştır. Bu sayede kanallardan akan elektrolit fotoanot üzerinden eşit bir şekilde akışı sağlanmıştır. Ayrıca, elektrolitin asidik yapısından oluşan bozulmalara karşı dayanıklılığı artırılması amaçlanmıştır. Şarj deşarj testlerinde kullanılan kanallı hücrenin şematik gösterimi Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2. 13: İki kompartmanlı vanadyum fotoelektrokimyasal hücreni şematik görüntüsü

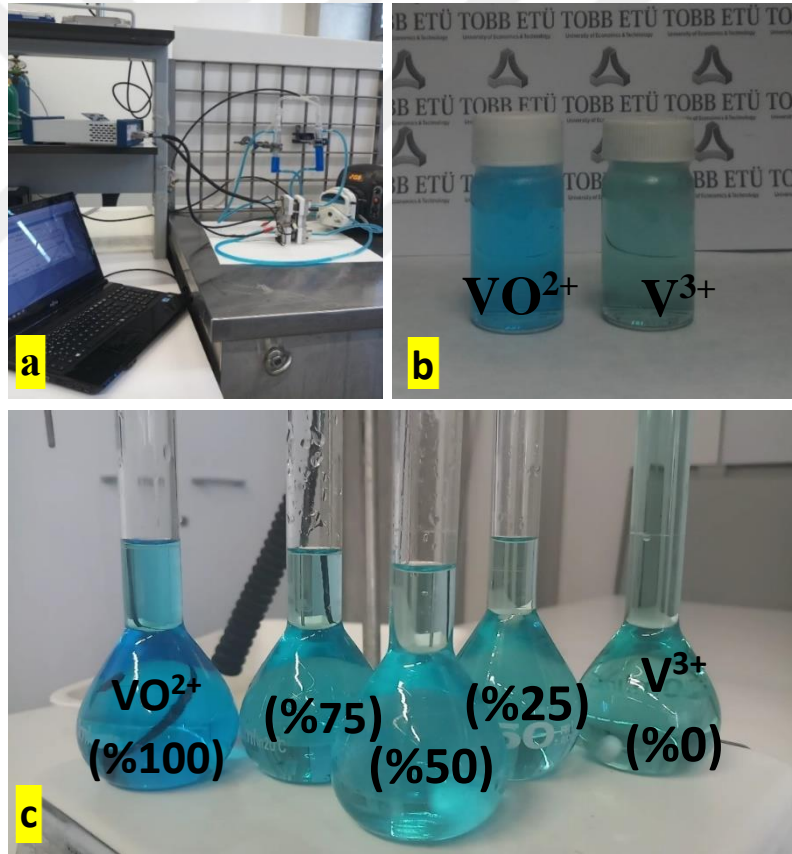


Şekil 2. 14: Kanallı fotoelektrokimyasal VRAB katı modelin ve iç bileşenlerin şematik görüntüsü

Şekil 2.14’de verilen görüntüler sırasıyla: 1.TiO₂-In₂S₃ fotoanot, 2. Karbon kâğıt, 3. Serpantin akış kanalı, 4. Akım toplayıcı grafit plaka, 5. Karbon keçe, 6. Nafion™ 212 membran, 7. Viton conta, 8. Dış Plaka,9. Peristaltik pompa, 10. Vanadyum çözeltisi.

2.2.5 Elektrolit çözeltilerinin sentezi

Fotoelektrokimyasal ölçümlerde ve fotoşarj-deşarj döngü testlerinde anolit ve katolit olarak sırasıyla 0,01 M VO^{2+} ve 0,01 M V^{3+} çözeltisi kullanılmıştır. V^{3+} çözeltisi bölüm 2.15'te belirtilen vanadyum akış bataryası döngü testleri için kullanılan düzenekte sentezlenmiştir. İlk olarak 0.5 M vanadyum (IV) oksit sülfat hidrat ($\text{VOSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) 2 M H_2SO_4 içinde çözülerek hazırlanmıştır. Çözelti VRAB düzeneğinde her iki tarafa da eşit hacimde olacak şekilde rezarvuarlara eklenmiştir. Sentez Gamry Potansiyostat ile 1,65 V potansiyele ulaşana kadar $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sabit akımda yapılmıştır (Şekil 2.15.a).



Şekil 2. 15: Elektrolitlerin sentezlenmesinde kullanılan deney düzeneği, (b) VO^{2+} - V^{3+} çözeltisinin görüntüsü ve (c) Farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltileri

Sentez esnasında sentezin tam anlamıyla gerçekleşmesi için ve yan reaksiyonları önlemek düşük bir akım uygulanmıştır. VO^{2+} çözeltisinin, V^{3+} çözeltisine indirgenmesi esnasında vanadyum (III) türlerinin yükseltgenmesini önlemek argon

gazı ortamında gerçekleşmiştir (Şekil 2.15.b). Ayrıca, farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltilerinin fotoelektrotla uyumunu ve ışığa karşı tepkisini belirlemek için V^{+3} (% 0)- V^{+4} (% 100) aralığında çözeltiler hazırlanmıştır. (Şekil 2.15.c) Vanadyum çözeltileri testlerde kullanılacak derişimlere seyreltikten sonra dönüşüm kontrolü kuvartz küvet içerisinde Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda2S cihazı kullanılarak karakteristik absorpsiyon spektrumları doğrulanmıştır.

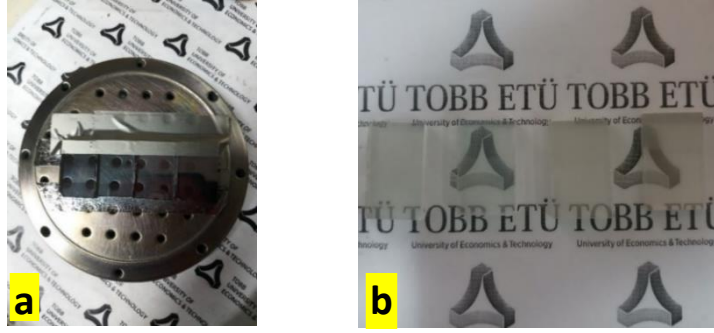
2.2.6 Fotoanotun Hazırlanması

2.2.6.1 Alttaş ön hazırlık işlemleri

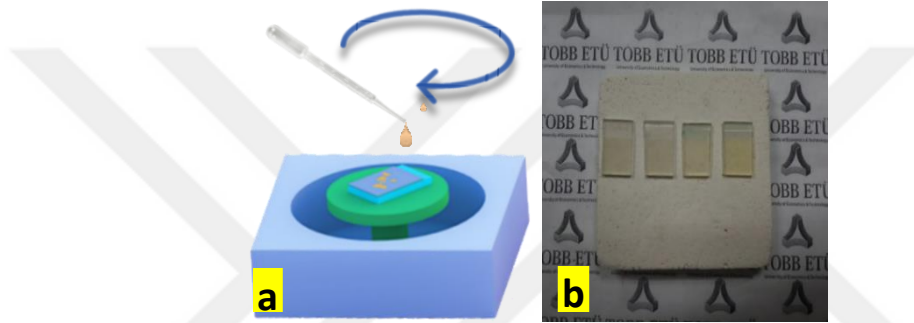
Florin katkılı indiyum kalay oksit kaplı (FTO) cam (Sigma-Aldrich) alt taşları fotoelektrokimyasal ve fotoşarj-deşarj döngü ölçümlerinde kullanılan hücrelere uygun (15 mm x 25 mm) olarak cam kesme elması ile kesilmiştir. Ön temizlik için her biri 10 dakika olacak şekilde sırasıyla toz deterjan (Alconox™), saf su, aseton ve teknik saflıkta izopropil alkol (IPA) ile ultrasonik temizleyici ile temizlenmiştir. Sonrasında kurutma fırında kurutulduktan Diener oksijen plazma temizleyici ile yüzeydeki kalıntılar ve kontaminasyonlar temizlenerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir (Altat vd., 2021). FTO cam alt taşların ön hazırlık işlemleri Şekil 2.16’da görülmektedir.

2.2.6.2 Titanyum dioksit ince filmlerin üretimi

Florin katkılı indiyum kalay oksit kaplı (FTO) cam alt taşları üzerinde yoğun titanyum dioksit ($d\text{-TiO}_2$) tabakası RF magnetron saçtırma tekniği ile kaplanmıştır. Ti metalinin kaplaması Vaksis Midas PVD-MT/2M2T cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazne basıncı yüksek vakum (7.6×10^{-6} Tor) şartlarında tutularak argon gazı ortamında 100 W saçtırma gücünde 16 dakika kaplanmıştır. Ti ince filmler, $500\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 30 dakika kül fırınında kalsine edilerek TiO_2 tabakası oluşturulmuştur. Şekil 2.17’de kaplamada kullanılan saçtırma cihazının görüntüsü ve TiO_2 kaplı ince filmlerin görüntüsü verilmektedir. Kalsinasyon işlemi tamamlanmış yoğun titanyum dioksit (TiO_2) tabakasının üzerine mezofor titanyum dioksit ($mp\text{-TiO}_2$) tabakası kaplanmıştır. TiO_2 macun 1-bütanolde 1:6 ağırlık oranlarıyla karıştırılarak hazırlanmıştır. 4000 dev/dak’da 30 saniye süreyle Midas System Spin 1200 T spin kaplama cihazı ile kaplanmıştır. Ardından $550\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 1 saat kalsinasyon işlemi uygulayarak mezofor TiO_2 tabakası üretilmiştir (Şekil 2.18).



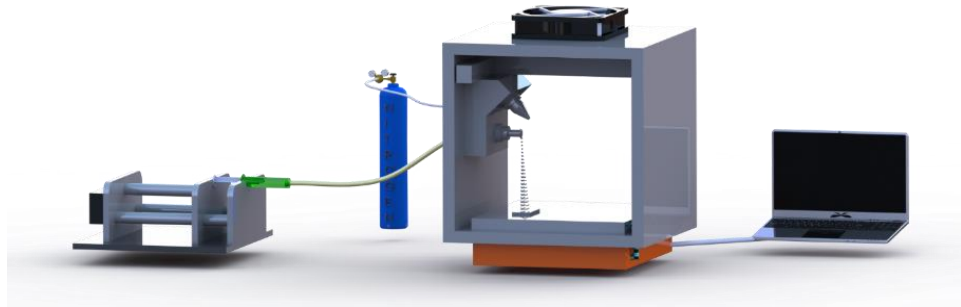
Şekil 2. 16: (a) saçırma tekniği ile kaplanan Ti ince filmler, (b) Kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen yoğun TiO₂ ince filmler



Şekil 2. 17: (a) Spin kaplama yöntemi ile kaplanan ince filmlerin şematik gösterimi, (b) Kalsinasyon işleminden sonra TiO₂ ince filmlerin görüntüsü

2.2.6.3 İndiyum sülfür (In₂S₃) ince filmlerin üretimi

İndiyum sülfür (In₂S₃) ince filmler SonoTek FlexiCoat ultrasonik sprey piroliz (USP) sistemi kullanılarak florin katkılı indiyum kalay oksit kaplı (FTO) cam alt taşları üzerinde hazırlanmıştır. In₂S₃ ince filmlerin kaplamasında kullanılan USP cihazı ve şematik olarak bileşenleri Şekil 2.19'da gösterilmiştir.



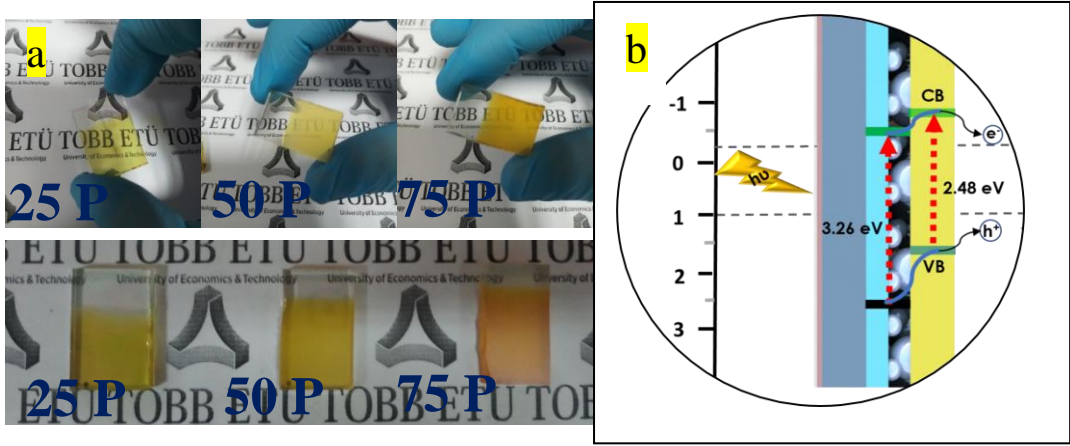
Şekil 2. 18: (a) Ultrasonik sprey piroliz (USP) cihazının şematik gösterimi

İndiyum ve kükürt kaynağı olarak sırasıyla indiyum (III) klorür (InCl_3 , %99.9, Sigma – Aldrich) ve tiyoüre (NH_2CSNH_2 , $\geq\%$ 99, Across Organics) kullanılarak hacimce 1:1 metanol-su karışımında çözdürülmüştür. Elde edilen çözelti ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika, manyetik karıştırıcıda 30 dakika olmak üzere toplam 1 saat karıştırılmıştır. Kaplama esnasında sprej cihazının plaka sıcaklığı $300\text{ }^\circ\text{C}$, prekürsör çözeltinin debisi 1ml/dak, sıvı azot gazının basıncı 4 MPa olarak belirlenmiştir. İnce filmlerin kalınlığı ultrasonik etkili püskürtücü başlığın (nozıl) paso sayısı ile optimize edilmiştir. Nozıl 25, 50 ve 75 pas sayıları olacak şekilde ayarlanmıştır ve her geçişte $6\ \mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}$ solüsyon kullanılmıştır (Nurdan D. Sankir vd., 2014). Sprej piroliz yöntemiyle kaplanan In_2S_3 ince filmlerin diğer kaplama parametreleri Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2: İndiyum sülfür (In_2S_3) ince filmlerin kaplamasında kullanılan parametreler

Kaplama Parametreleri	Değer
Isıtıcı Plaka Sıcaklığı	$300\text{ }^\circ\text{C}$
Çözelti	10 mM InCl_3 /80 mM $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
Çözücü	% 50 Deiyonize Su- % 50 Metanol (MeOH)
Çözelti Besleme Debisi	1 ml/dk
Taşıyıcı Gaz	Azot
Taşıyıcı Gaz Basıncı	4 MPa
Her bir pasoda kullanılan solüsyon miktarı	$6\ \mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}$
Ultrasonik Püskürtücü Başlık Frekansı	120 kHz
Pas (Geçiş) Sayısı	25/50/75

Tez kapsamında, fotoelektrokimyasal performanslarına bakılmak üzere FTO cam alttaşı üzerine ve FTO/d- TiO_2 /mp- TiO_2 kaplı ince film üzerine farklı paso sayılarında kaplanmıştır (Şekil 2.19)



Şekil 2. 19: (a) Ultrasonik sprej piroliz (USP) cihazı ile üretilen 25 P/50 P/75 P In_2S_3 ve 25 P/50 P/75 P $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ ince filmler (b) Üretilen FTO/d- TiO_2 /mp- TiO_2 / 75 P In_2S_3 fotoelektrode VO_2^+ ile eşleşmesinin şematik gösterimi

2.2.6.4 İletken bakır kontak tellerin bağlantısı

Hazırlanan ince film fotoelektrokimyasal hücrenin fotoanot kısmına yerleştirilecektir. Bakır tellerin elektriksel olarak bağlantısı iletken gümüş epoksi reçine ile yapılmıştır. Elektrolit içerisine daldırıldığında elektrolitin asidik yapısından oluşabilecek bozulmalara karşı iletken kontaklar ve bakır bağlantı teller doğrudan temasını önlemek için epoksi reçine ile maskeleme yapılmıştır.

2.2.7 Karbon keçeler ve Nafion™ 212 membrana yapılan ön hazırlık işlemleri

Nafion™ 212 membran 0.5 M (600 mL H_2O – 18 mL H_2SO_4) sülfürik asit solüsyonunda 2 saat kaynatılır. Asitle yapılan işlemin devamında membrandaki serbest asitin serbest kalması için saf su ile de 2 saat kaynatılarak membranlar hazır hale getirilir. Kullanılana kadar membranlar deiyonize su içerisinde kullanılmak üzere bekletilir. Karbon keçeler ise bataryaya yerleştirilmeden önce azot ortamında 6 saat boyunca 400 °C'de ısıtılma tabi tutulmuştur. Fırın oda sıcaklığına düştükten sonra kullanılmak üzere kilitli torbalarda bekletilir.

2.2.8 Fotoanot ince filmlerin karakterizasyonu

TiO₂ ve TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotların yüzey morfoloji ve ara yüzey kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG cihazı ile elde edilmiştir. Mezofor yapıdaki TiO₂ (m- TiO₂) ince filmin kristal yapısını incelemek için Panalytical X'pert Pro MPD X-ışını difraktometresi (CuK α , $\lambda = 1.5405$ A) kullanılmıştır. XRD ölçümleri 15 °-70 ° aralığında 3°/dak tarama hızıyla yapılmıştır. Vanadyum çözeltilerinin şarj durumu ve tüm ince filmlerin optik özellikleri Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda2S cihazı kullanılarak karakteristik absorpsiyon spektrumları araştırılmıştır. Ayrıca, fotoelektrokimyasal testlerin tamamı Gamry potansiyostat kullanılarak yapılmıştır.

2.2.9 Enerji-kuantum dönüşümü ve kulomik verimlilik hesaplamaları

TiO₂/In₂S₃ 25 P/ 50 P/ 75 P ince filmlerin foto dönüşüm verimlilikleri (% ABPE) Eşitlik 2.11'de verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$ABPE \% = \frac{P_{\text{çıkış}} - P_{\text{giriş}}}{P_{\text{ışık}}} = \frac{J_{\text{foton}}(V_{\text{redoks}} - V_{\text{uygulanan}})}{P_{\text{ışık}}} = \frac{|J_{\text{foton}}(\frac{mA}{cm^2})| \times (1.03 - |V_b|)(V) \times n_F}{P_{\text{ışık}}(\frac{mW}{cm^2})} \quad (2.11)$$

Bu formüle göre J_{foton} , uygulanan V_b potansiyellerine karşı elde edilen foto akım yoğunluğudur, $V_{\text{uygulanan}}$, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasındaki potansiyel, $P_{\text{ışık}}$ ışık yoğunluğu ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). V_{redoks} , Nerst Eşitliğine göre VO^{+2} ve VO_2^+ çiftlerinin hesaplanan redoks potansiyel değeridir. Hesaplamalar Eşitlik 2.12 ve Eşitlik 2.13 verilen formüller kullanılarak yapılmıştır.

$$V_{\text{redoks}} = E_{\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+} = 1 - \frac{0.059}{1} \log \frac{|\text{VO}^{+2}|}{|\text{VO}_2^+||\text{H}^+|} \quad (2.12)$$

$$V_{\text{redoks}} = E_{\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+} = 1 - 2(0.0591)pH = 1.03 \text{ vs. NHE}, 0.83 \text{ vs Ag/AgCl} \quad (2.13)$$

Farklı dalga boylarında uygulanan fotona karşılık elde edilen akımın verimliliği (IPCE) genellikle fotoelektrokimyasal sistemlerde performansı değerlendirmek için kullanılır (Eşitlik 2.14).

$$\text{IPCE}(\%) = \frac{\text{Dönüştürülmüş elektronların toplam enerjisi}}{\text{Gelen fotonların toplam enerjisi}} = \frac{J_{sc} \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right)}{P \left(\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right)} \times \frac{hc}{\lambda(\text{nm})} \times 100 \quad (2.14)$$

Burada J_{sc} aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları arasındaki fark, λ gelen ışığın dalga boyu, h Plank sabiti (6.626×10^{-34} J s), c ışık hızı ($3.0 \times 10^8 \times 10^9$ nm.s⁻¹) ve P monokromatik ışık kaynağından gelen spesifik dalga boyundaki güç yoğunluğunu ifade etmektedir (G. Fang vd., 2020).

Kulombik verimlilikleri ise Eşitlik 2.15'te verilen formüle göre hesaplanmıştır.

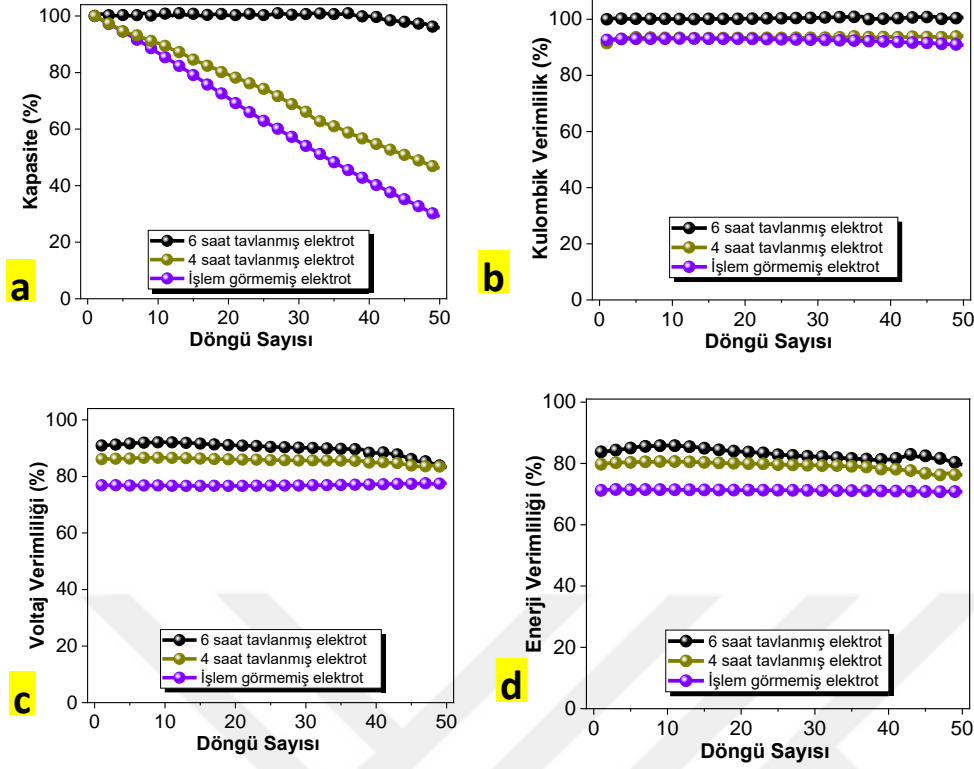
$$CE = \frac{\text{Deşarj Süresi}}{\text{Fotoşarj Süresi}} = CE (\%) = \frac{t_d}{t_s} \times 100 \quad (2.15)$$

Burada t_d bataryanın tamamen deşarj olduğu süre, t_f ise AM 1,5 koşullarında ışık ile şarj olduğu süredir (G. Kim vd., 2016).

2.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

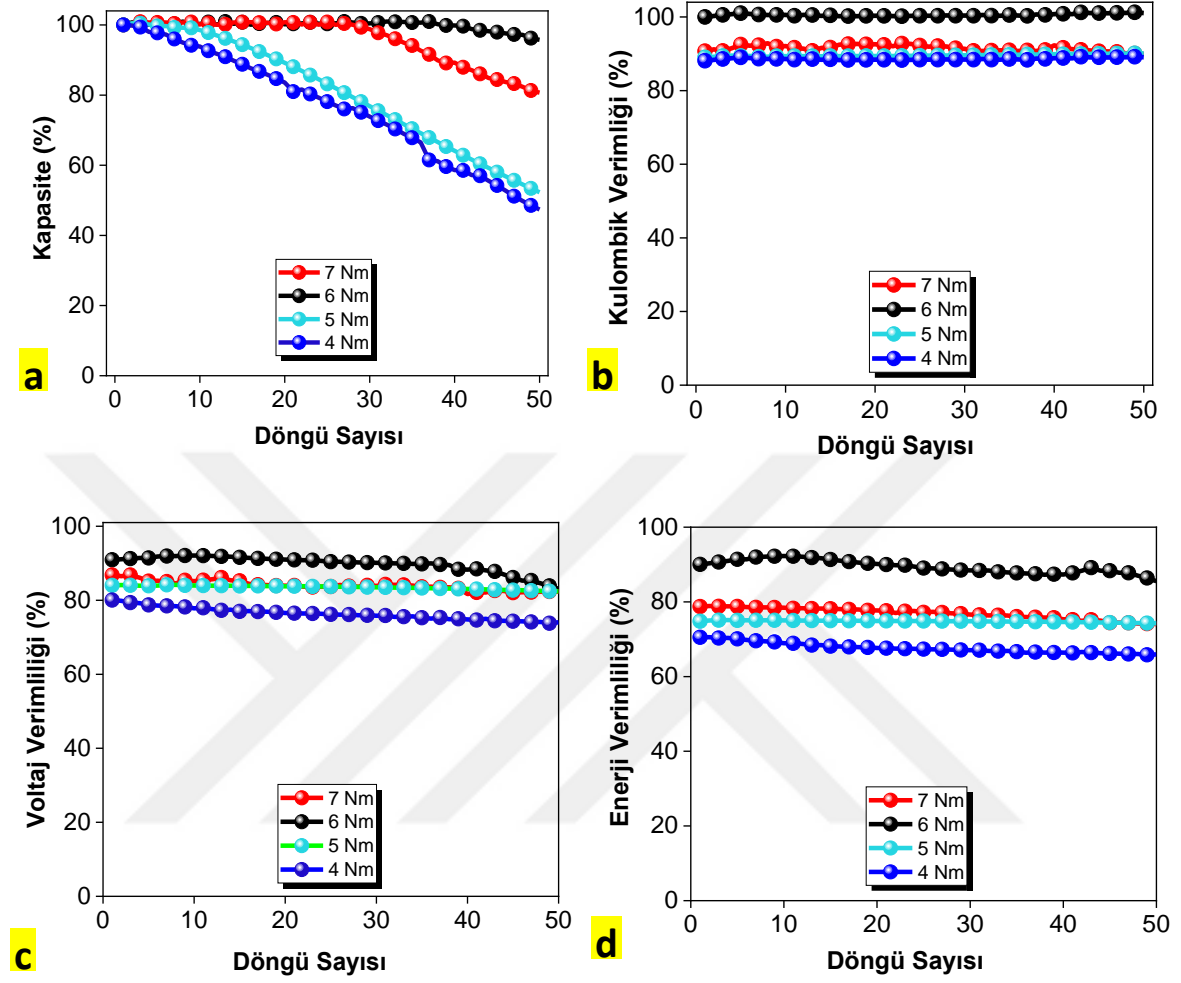
2.3.1 Vanadyum redoks akış bataryasının şarj-deşarj döngü testleri

Ticari olarak kullanılan karbon keçelerin vanadyumun redoks reaksiyonlarına aktivitesinin düşük ve hidrofilitliğinin zayıf olması nedeniyle, elektrotların özelliklerini iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında, yüzey alanını ve fonksiyonel grupları artırma, metal ya da metal oksitler gibi destekleyici katalizörler katkılayarak keçeyi geliştirme, sıkışıklığını optimize etme ve çeşitli yüzey modifikasyonları bulunur. Bunlar arasında VRAB uygulamalarında en yaygın ve pratik yöntem elektrot yüzeyinin oksijen gruplarının arttığı ya da nitrojen katkılı olduğu ısıl işlemdir. (S. C. Kim vd., 2022). Isıl işlem, karbon keçeler nitrojen içeren gaz akışı ile beslenen bir kalsinasyon fırınında tavlama işlemidir. Tavlama süresinin temel VRAB performansına etkisi incelenmiştir. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi tavlama süresi arttıkça kapasitede ve verimlerde kayda değer bir gelişim gözlenmiştir. Karbon keçelere azot besleyerek yapılan modifikasyonla elektrokimyasal özellikleri ve hidrofilitliğinin iyileştirilmiştir. Ayrıca, bu gelişim karbon keçe üzerindeki azot gruplarının katılmasıyla redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği aktif alanları arttırdığına atfedilmektedir (Sarkar ve Bhattacharyya, 2012).



Şekil 2. 20: Tavlanmamış, 4 saat ve 6 saat 400 °C’de tavlanmış karbon keçe elektrotlar kullanılarak yapılan şarj/deşarj döngü testlerinde (a) kapasite değişimi (b) kulombik verimlilik (c) voltaj verimliliği (d) enerji verimliliği grafikleri

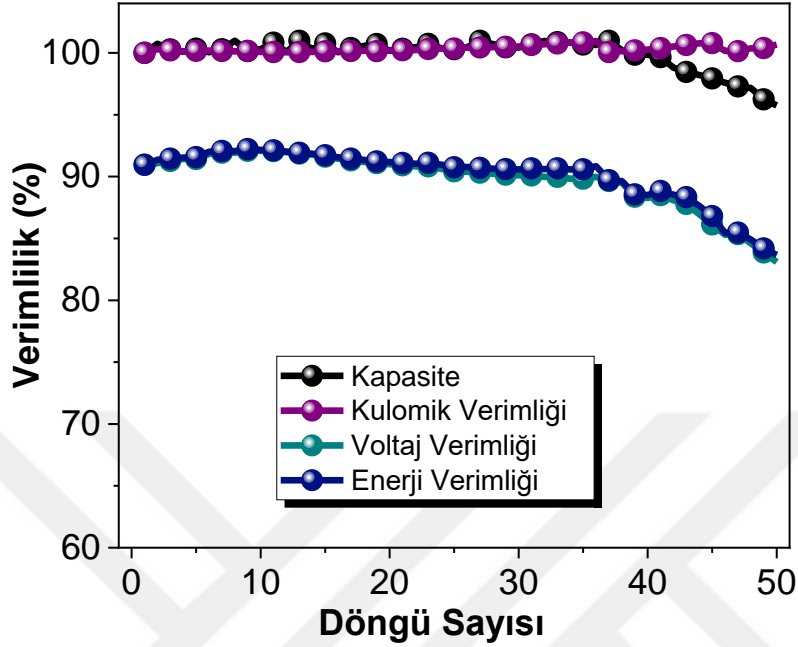
Sıklılığın temel redoks akış bataryası özelliklerine etkisinin belirlemek için torkmetre ile farklı sıklılıkta kapatılmıştır. Deneyde bir önceki sonuçlarda en iyi performans gösteren 6 saat boyunca azot ortamında 400 °C’de ısıl işlem görmüş karbon keçeler kullanılmıştır. Şekil 2.21’den anlaşıldığı üzere sıkıştırmanın artmasıyla kontak direnci azalmıştır. Direncin azalması kapasite ve verimliliğin üzerinde pozitif bir etki yaratmıştır. Ancak, kapasite ve verimlilik grafiklerine baktığımızda en iyi performans 6 N.m sıkıştırmada görülmüştür. Bunun sebebi belirli bir sınırdan fazla sıkıştırıldığında karbon keçenin yapısındaki gözeneklerde daralma görülür ve vanadyum elektrolitinin akışında bozulmalardan kaynaklanır. Akıştaki bozulmalar elektrot üzerinde gerilme oluşturarak performans üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır. (Chang vd., 2014).



Şekil 2. 21: Vanadyum redoks akış bataryaları 4, 5, 6, ve 7 N.m tork sıklıkta kapatılarak yapılan şarj/deşarj döngü testlerinde (a) kapasite değişimi (b) kulombik verimlilik (c) voltaj verimliliği (d) enerji verimliliği grafikleri

Vanadyum akış bataryası ile PEC hücresinin entegresinden önce yukarıda verilen elektrot iyileştirmeleri işlemleri ve farklı sıklıklarda denemeler yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda optimum parametreleri belirlenerek 80 mA/cm^2 akım yoğunluğu gibi güneş enerjisinden elde edilecek akım yoğunluğu değerlerine kıyasla katbekat fazla akım yoğunluğu uygulanmıştır. En iyi performansın elde edildiği performans grafiği ve parametreler Şekil 2.23'te verilmiştir. 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 50 döngü şarjdeşarj yapılarak kulombik, voltaj, enerji verimlilikleri ve kapasite ömürleri belirlenmiştir. 40. Döngüye kadar stabil bir formda ilerlemiştir. Sonrasında, kapasitede

bir düşüş gözlenmiştir. Ortalama CE, VE ve EE değerleri sırasıyla 99.9, 89.9 ve 89.8'dir.



Şekil 2. 22: 6 saat 400 C'de tavllanmış karbon keçe ve 6 N.m sıklıkta kapatılmış VRAB düzeneğinde 50 şarj/deşarj döngü ve verimlilik performans grafiği

Çizelge 2.3: Şarj/deşarj döngü testlerinde optimum verim elde edilen VRAB parametreleri

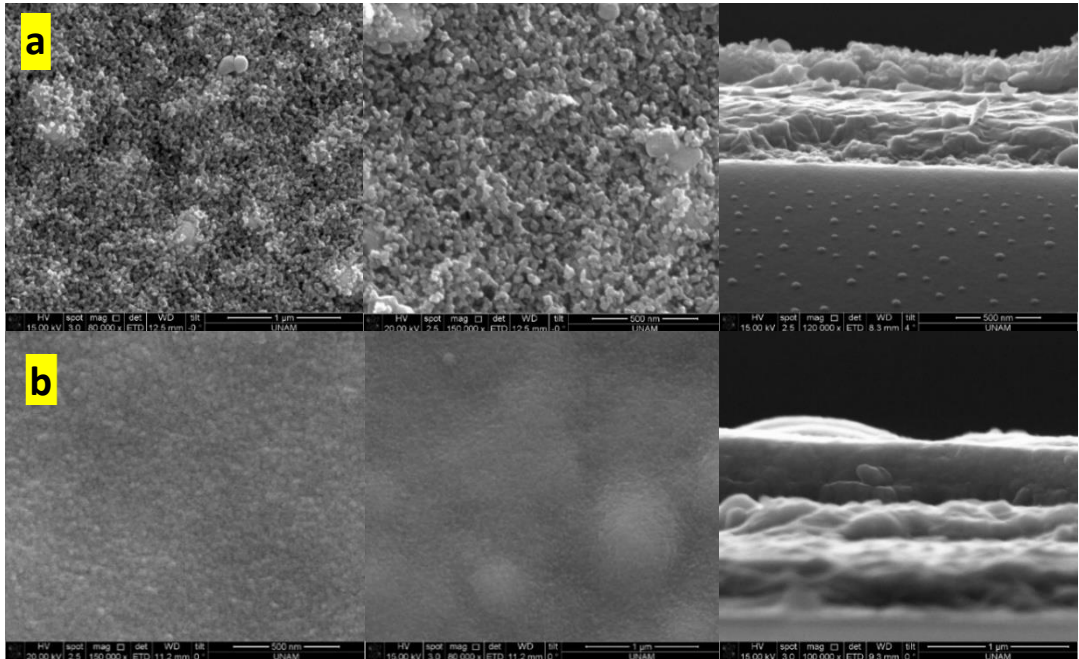
Elektrot	Karbon keçe (6 saat boyunca azot ortamında 400 °C'de tavllanmış)
Sızdırmazlık Elemanı	1 mm kalınlığında viton conta
Elektrolit Hacmi	Pozitif Elektrolit (VO^{2+} - VO_2^+): 24 ml, Negatif Elektrolit (V_3^+ - V_2^+):12 ml
Elektrolit Konsantrasyonu	0,5 M $VOSO_4 \cdot x H_2O$ – 2M H_2SO_4
Pompa Hızı	40 rpm (90 mL/dak)
Membran	Nafion™ 212
Sıklık	6 Nm
Şarj-Deşarj Geçiş Süresi	3 Saniye

2.3.2 Solar vanadyum redoks akış bataryası fotoanotlarının karakterizasyon ve fotoelektrokimyasal sonuçları

2.3.2.1 TiO₂/In₂S₃ fotoanotların SEM görüntüsü

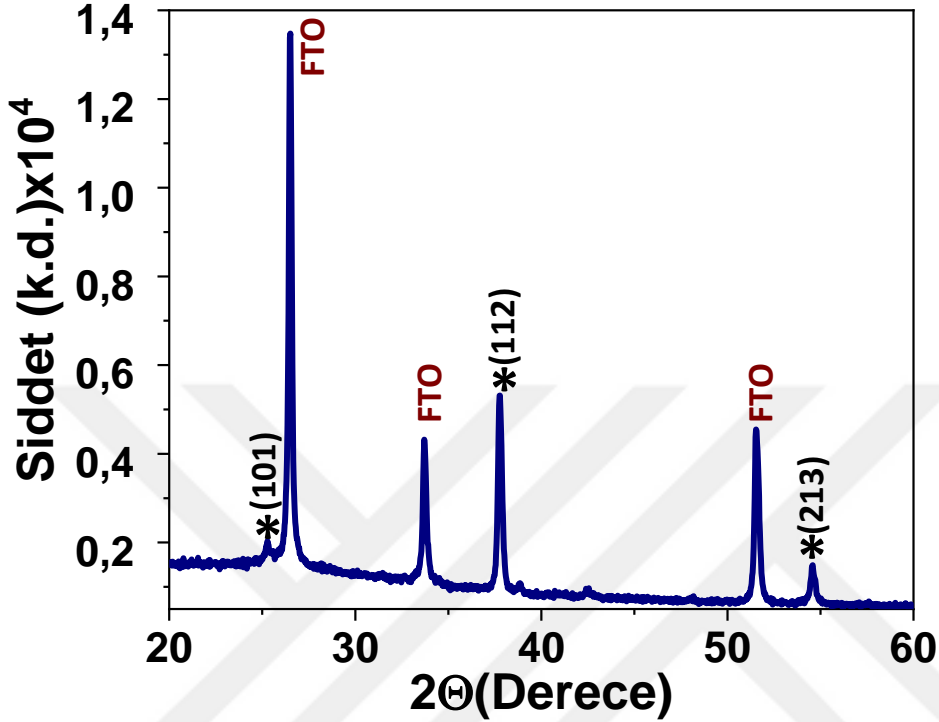
TiO₂ ve TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotların yüzey morfoloji ve ara yüzey kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG cihazı ile elde edilmiştir. Elektron ve boşlukların ayrılmasını kolaylaştırmak ve stabiliteyi artırmak için In₂S₃ kaplamadan önce yoğun ve mezogözenekli TiO₂ yapı oluşturulmuştur. Bu yapılar (FTO) cam alt taşları üzerinde RF magnetron saçtırma ve spin kaplama teknikleri ile sırasıyla yoğun titanyum dioksit (d-TiO₂) ve mezofor titanyum dioksit (mp-TiO₂) tabakaları oluşturulmuştur.

Şekil 2.24'te görüldüğü üzere, mezo gözenekli TiO₂ fotoanotlar homojen bir şekilde tutunmuştur ve yapıda herhangi bir kusur görülmemiştir. Ara kesit SEM görüntüsünde yaklaşık 245 nm kalınlığa sahip olduğu tespit edilmiştir. TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotun SEM görüntülerine baktığımızda benzer şekilde herhangi bir yüzey kusuru olmayan homojen bir yapı elde edilmiştir.



Şekil 2. 23: TiO₂ (a) ve TiO₂/In₂S₃ (75P) (b) fotoanotların yüzey morfoloji ve ara kesit SEM görüntüleri

2.3.2.2 Mezafor TiO₂ yapının X-ışını kırınım (XRD) spektrumu

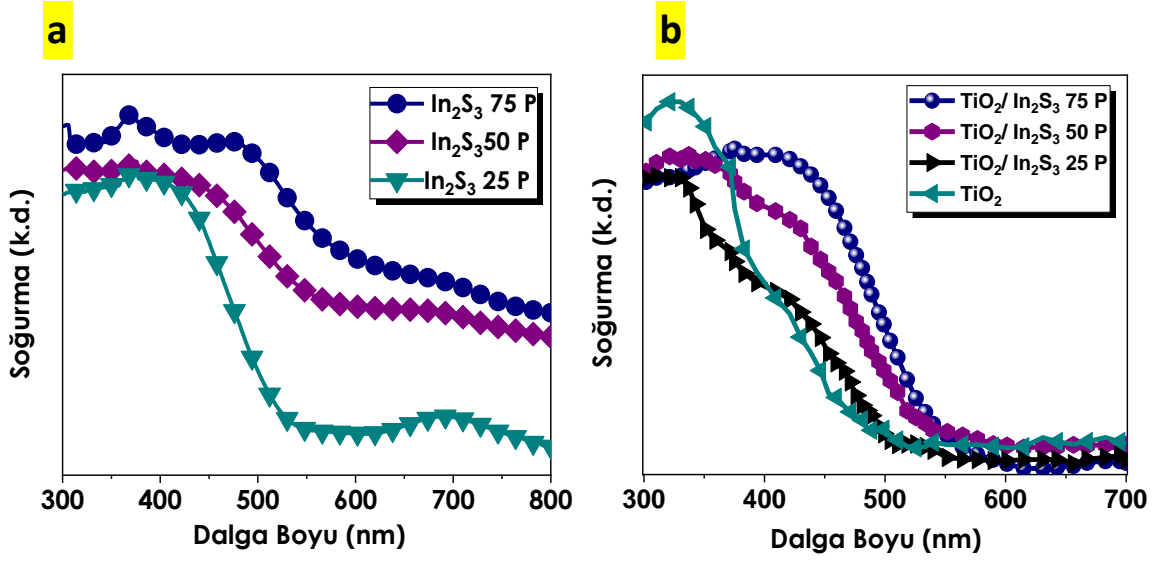


Şekil 2. 24: TiO₂ ince filmin XRD spektrumu

Mezofor yapıdaki TiO₂ (m- TiO₂) ince filmin kristal yapısını incelemek için Panalytical X'pert Pro MPD X-ışını difraktometresi (CuK α , λ = 1.5405 Å) kullanılmıştır. XRD ölçümleri 20 °-60° aralığında 3°/dak. tarama hızıyla yapılmıştır. Spin kaplama ve kalsinasyon aşamaları sonrasında elde edilen m-TiO₂ katmanının XRD spektrumu, anataz TiO₂ kristal yapı oluşumu sergiler. m- TiO₂ XRD spektrumunu (Şekil 2.25) incelediğimizde 26,5, 37,8, 54,7, 2 θ (derece)'de görülen pikler sırasıyla (101), (112) ve (213) yansımalarıyla bağlantılı olduğuna söylenebilir.

2.3.2.3 In₂S₃ ve TiO₂/In₂S₃ fotoanotların soğurma spektralleri

In₂S₃ fotoelektrotun kalınlık etkisi ile soğurma arasındaki ilişkiyi araştırmak için UV-VIS spektrofotometresi ile soğurma spektrallerine bakılmıştır. 300-800 nm dalga boyu aralığında yapılan ölçümlerde soğurma eğrileri belirlenmiştir (Şekil 2.26).



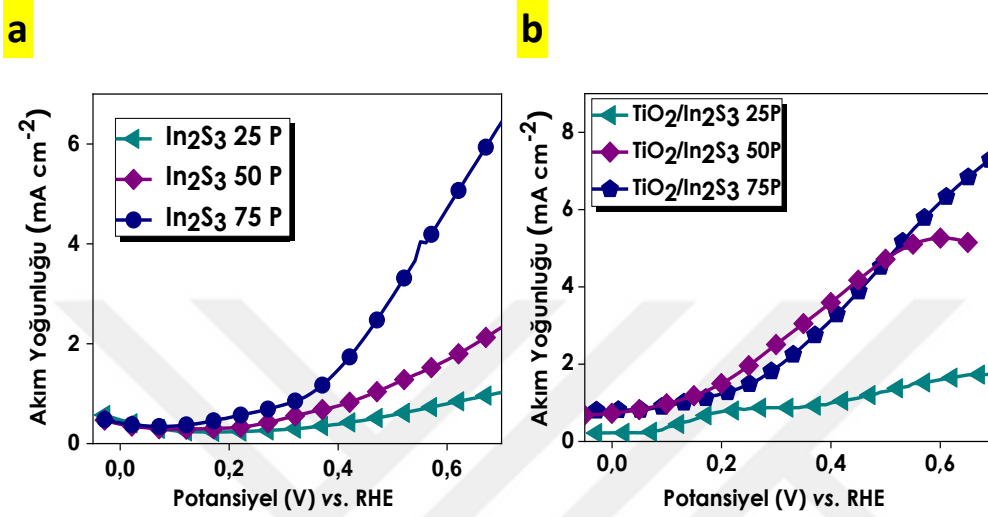
Şekil 2. 25: 25,50 ve 75 pas sayılarındaki (a) In_2S_3 ve (b) $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoanotun soğurma spektrumları

In_2S_3 75 pas ile kaplanan ince filmin UV ve görünür bölgede daha fazla ışık soğurmuştur. Genel olarak In_2S_3 katmanının kalınlığı artmasıyla tüm dalga boylarında daha fazla ışık soğurulmuştur. Bu durum kalınlığın arttıkça yasak bölge bant aralığındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoanotun soğurma kapasitesi araştırılmıştır. In_2S_3 ince filmlerdeki sonucu ile aynı eğilimi göstererek kalınlığın artmasıyla soğurmanın arttığı açıkça gözlemlenmektedir. Elde edilen soğurma verileri daha önce laboratuvar ekibimizce yapılan geçirgenlik analizi ile karşılaştırıldığında tutarlı sonuç elde edilmiş olup kalınlığın azalması ile filmlerin geçirgenliği artmıştır ve 550 nm dalga boyundan itibaren kayda değer soğurma başlamaktadır. (Kumtepe vd., 2020).

2.3.2.4 In_2S_3 ve $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoanotların akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) performansları

Paso sayılarına bağlı olarak farklı kalınlıklarda üretilen In_2S_3 ince filmler iki kompartımanlı hücrede performansları incelenmiştir. Hücrede katolit ve anolit olarak sırasıyla 25 mL 0,01 M VO^{2+} ve 0,01 M V^{3+} vanadyum redoks çiftleri kullanılarak Nafion 212 membran ile ayrılmıştır. Şekil 2.27.a'da In_2S_3 fotoanotların kalınlığı değişmesiyle birlikte akım yoğunluğu artmıştır. 75 paso ile basılan In_2S_3 ince filmler 0,6 V potansiyelde yaklaşık $4,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Elektron ve

boşluğun ayrılmasını geliştirmek ve dayanıklılığını artırarak daha stabil bir fotoelektrot elde etmek için In_2S_3 tabakasının altına TiO_2 katmanları eklenmiştir. $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotların vanadyum redoks hücresinde 25 mL 0,01 M VO^{2+} ve 0,01 M V^{3+} elektrolit kullanarak akım yoğunluğu potansiyel (J-V) grafiği oluşturmuştur (Şekil 2.27.b).

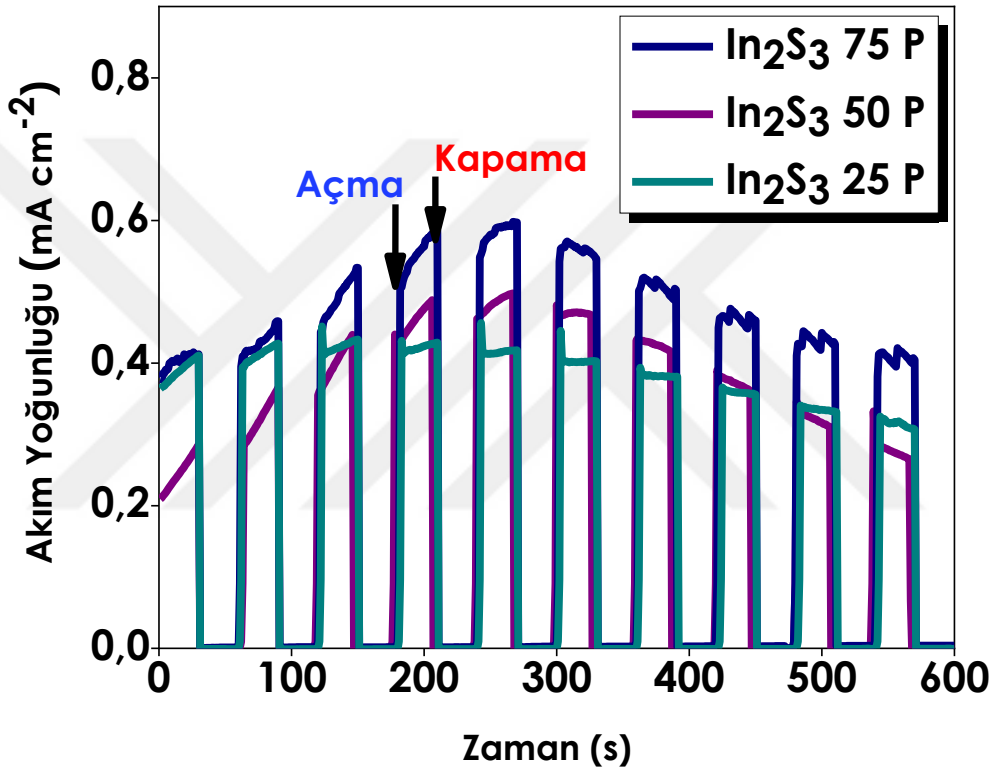


Şekil 2. 26: (a) In_2S_3 ve (b) $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotların vanadyum redoks hücresinde AM 1,5 standardına göre aydınlık altında akım yoğunluğu potansiyel (J-V) grafiği

$\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotların kalınlığının artmasıyla birlikte daha önce Şekil 2.27'de gösterilen sadece In_2S_3 katmanının olduğu fotoelektrotlarla benzer davranış göstererek akım yoğunluğu artmıştır. Buna ek olarak, TiO_2 katmanının üzerine 75 paso In_2S_3 üretilmesiyle karakteristik (J-V) değerinde 0,6 V potansiyelde yaklaşık $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ değerinde artış görülmüştür.

2.3.2.5 In₂S₃ ve TiO₂/In₂S₃ fotoanotların aydınlık-karanlık stabilite performansları

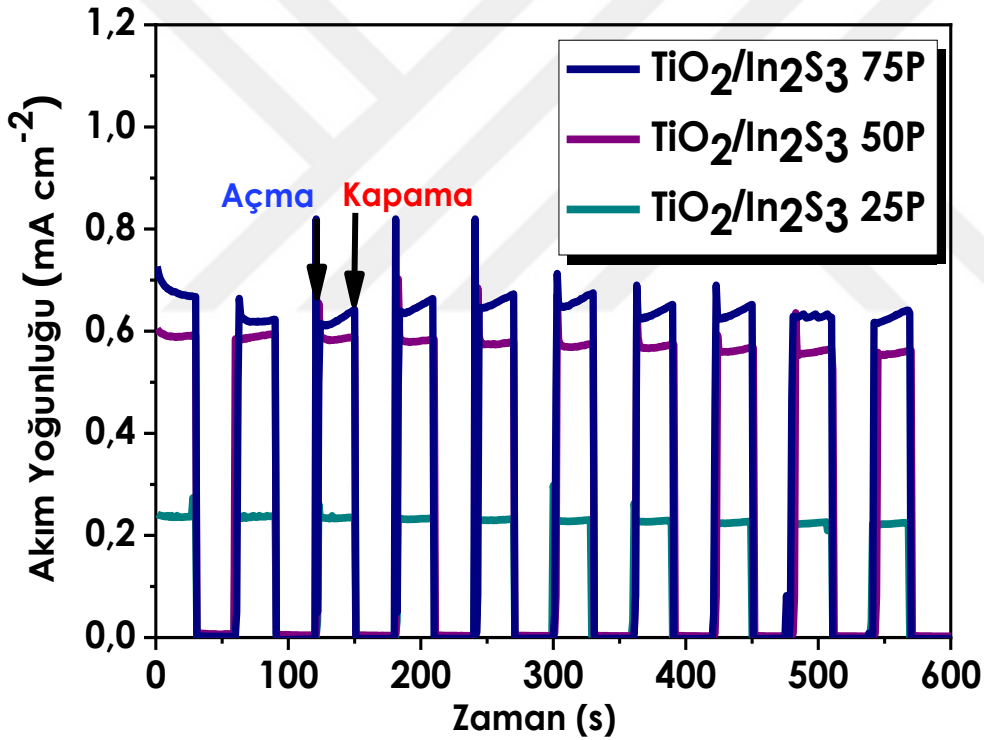
In₂S₃ fotoelektrotun AM 1,5 standardına göre aydınlık ve karanlık durumlardaki zamana karşı akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. 0 V (vs Ag/AgCl) potansiyelde 25 ve 50 pas ile kaplı örneklerden sırasıyla 0,4 mA.cm⁻² ve 0,48 mA.cm⁻²'lik bir akım yoğunluğu elde edilmiştir (Şekil 2.28).



Şekil 2. 27: In₂S₃ fotoelektrotun aydınlık ve karanlık durumdaki stabilite grafiği

75 paso sayısına sahip örneğe baktığımızda 0,6 mA.cm⁻² gibi literatürdeki çalışmalara kıyasla yüksek bir akım yoğunluğuna elde edilmiştir. Ayrıca, bütün In₂S₃ fotoelektrotların 300 saniye sonunda akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş vanadyum çözeltisinin (0,01 M VO²⁺/V³⁺ / 2 M H₂SO₄) asidik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. TiO₂/In₂S₃ fotoelektrotun AM 1,5 standardına göre aydınlık ve karanlık durumlardaki zamana karşı akım yoğunluğu standardına göre aydınlık ve karanlık durumlardaki zamana karşı akım yoğunluğu

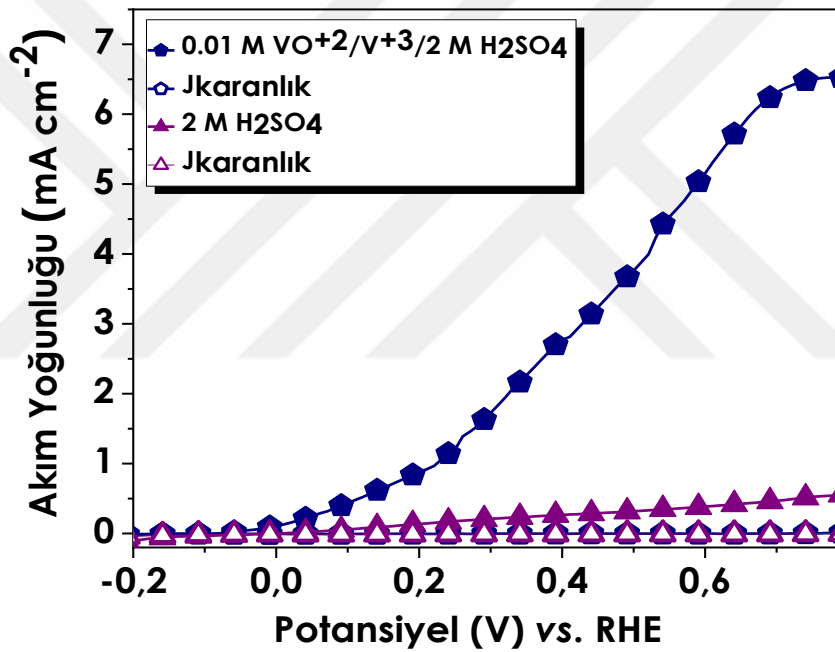
değerleri belirlenerek foto hassasiyeti araştırılmıştır. 0 V (vs Ag/AgCl) potansiyelde TiO₂ katmanının üzerine 25,50,75 pas In₂S₃ katmanı kaplandıktan sonra sırasıyla yaklaşık 0,25, 0,60 ve 0,70 mA.cm⁻² değerinde bir akım yoğunluğu elde edilmiştir (Şekil 2.28). In₂S₃ fotoanottun performansına (Şekil 2.29) benzer olarak kalınlığın artmasıyla akım yoğunluğunda artış görülmüştür. Akım yoğunluğu değerlerini kıyasladığımızda 25 pasda bir değişim görülmezken, 50 ve 75 pas kaplamalarda artış görülmektedir. Bunun yanı sıra, dayanıklılığında kayda değer bir gelişim görülerek test boyunca stabil ilerlemiştir. Bu davranış TiO₂ tabakasının eklenmesiyle yarıiletken-elektrolit etkileşiminin gelişmesiyle ve vanadyum çözeltisinin asidik yapısına (2 M H₂SO₄) karşı direncin artışıyla ilintili olduğu söylenebilir.



Şekil 2. 28: TiO₂/In₂S₃ fotoelektrotun aydınlık ve karanlık durumdaki stabilite grafiği

2.3.2.6 TiO₂/In₂S₃ (75 P) fotoanotun vanadyum çözeltisiyle uyum testi

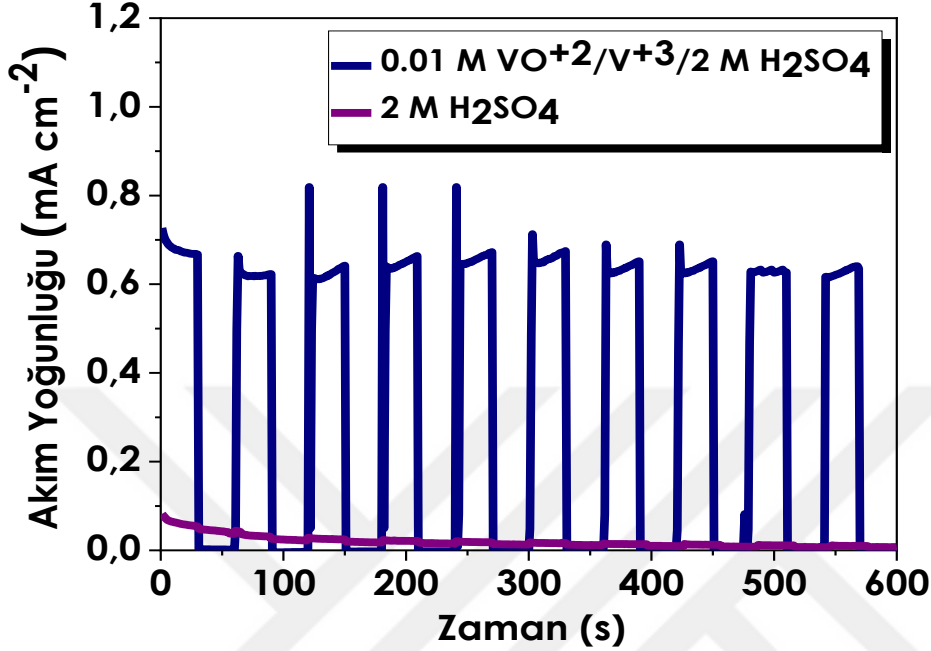
Genel olarak en yüksek akım elde ettiğimiz TiO₂/In₂S₃ fotoanot kullanılarak 2 M H₂SO₄ ve 0.01 M VO²⁺/V³⁺ - 2 M H₂SO₄ elektrolitlerin karakteristik J-V eğrileri araştırılmıştır. Şekilden görüldüğü üzere fotoanot 2 M H₂SO₄ elektrolit (mor çizgi ile belirtilmiştir) kullanıldığında aktivitesi oldukça yetersizdir. Bütün potansiyel değerlerinde karanlıkla aydınlık arasındaki fark ihmal edilebilir düzeydedir. Fotoelektrokimyasal performanslarının incelendiği analizlerde kullanılan konsantrasyonda vanadyum çiftlerinin eklenmesiyle aydınlık ve karanlık ortamlarda belirgin bir fark görülmektedir (Şekil 2.30).



Şekil 2. 29: 75 P TiO₂/In₂S₃ fotoelektrot 2 M H₂SO₄ ve 0.01 M VO₂₊/V₃₊- 2 M H₂SO₄ elektrolitler ile aydınlık-karanlık durumda akım yoğunluğu -potansiyel grafiği

2 M H₂SO₄ elektrolit kullanılmasıyla ışığa herhangi bir tepki görülmemiş karanlık ve aydınlık arasındaki fark görülmemiştir. 0.01 M gibi düşük molaritede vanadyum çiftlerinin kullanılmasıyla bile akım yoğunluğu değerinde ciddi bir artış görülmektedir. Bu artış vanadyum çiftlerinin hızlı bir kinetiğe sahip olduğuna ve yarıiletken-elektrolit ara yüzünün oldukça uyumlu olduğuna işaret etmektedir. 2 M H₂SO₄ elektrolit kullanılmasıyla ışığa herhangi bir tepki görülmemiş karanlık ve aydınlık arasındaki fark görülmemiştir. 0.01 M gibi düşük derişimde vanadyum çiftlerinin kullanılmasıyla

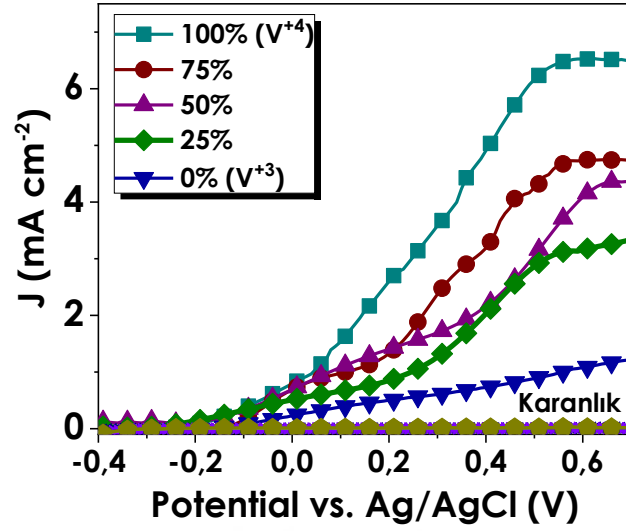
bile akım yoğunluğu değerinde ciddi bir artış görülmektedir. Bu artış vanadyum çiftlerinin hızlı bir kinetiğe sahip olduğuna ve yarıiletken-elektrolit ara yüzünün oldukça uyumlu olduğuna işaret etmektedir (2.31).



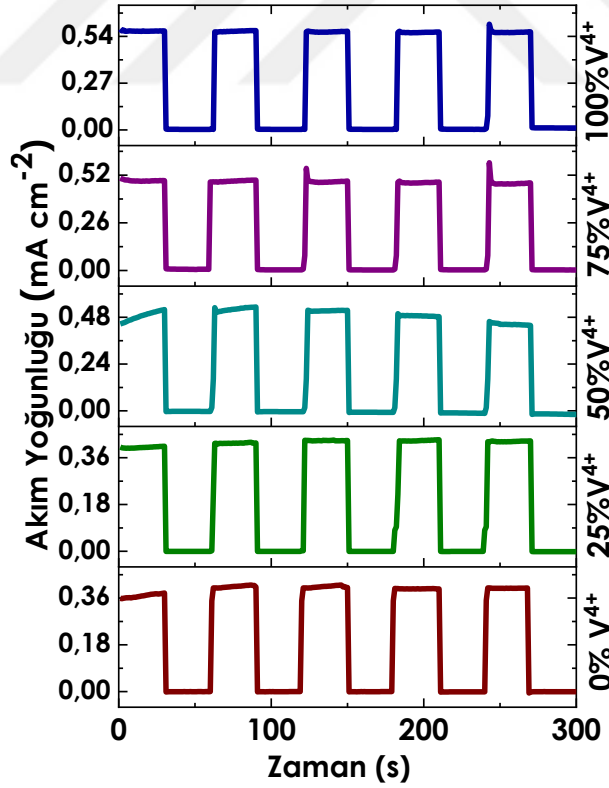
Şekil 2. 30: 75 P TiO₂/In₂S₃ fotoelektrot 2 M H₂SO₄ ve 0.01 M VO²⁺ /V³⁺- 2 M H₂SO₄ elektrolitler ile aydınlık-karanlık durumda stabilite grafiği

2.3.2.7 TiO₂/In₂S₃(75P) fotoanotun farklı şarj durumundaki vanadyum çözeltilerde fotoelektrokimyasal performanslar

Farklı pas sayılarında üretilen TiO₂/In₂S₃ ince filmlerden en yüksek akım yoğunluğu elde edilen 75 P TiO₂/In₂S₃ ile farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltilerinin foto akım yoğunluğunda stabilite ve J-V ölçümleri yapılmıştır. Şekil 2.32'deki grafiğe bakıldığında, V⁴⁺ elektrolit ile aydınlık koşullar altında foto-akım yoğunluğu 6.5 mA·cm⁻²'ye ulaşırken, V³⁺ elektrolit ile yalnızca 1 mA·cm⁻² foto-akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Şarj durumu ile akım yoğunluğu ilişkisine baktığımızda grafikten çok açık bir şekilde anlaşıldığı gibi şarj durumu %100'e (V⁴⁺) yaklaştıkça akım yoğunluğu aşamalı bir şekilde artmıştır. Karanlık koşullarda ise benzer şekilde hiçbir şarj durumunda foto akım yoğunluğu gözlemlenmemiştir.



Şekil 2. 31 TiO₂/In₂S₃(75P) fotoanotun farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltileri V⁴⁺ (100%) -V³⁺ (0%) ile aydınlık ve karanlık durumdaki akım yoğunluğu-potansiyel grafiği

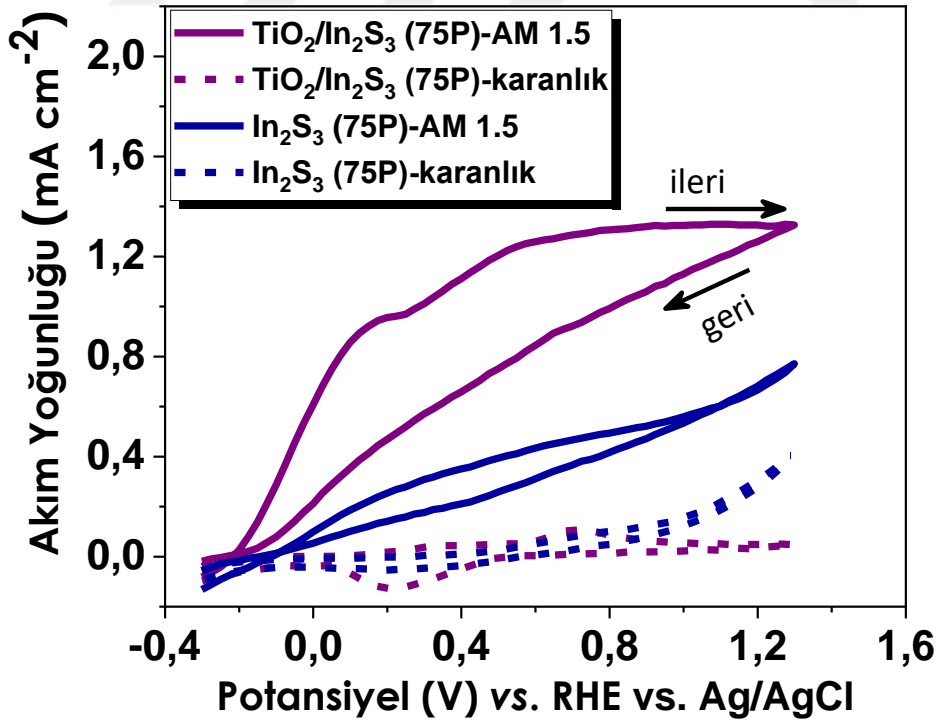


Şekil 2. 32: TiO₂/In₂S₃(75P) fotoanotun farklı şarj durumlarındaki vanadyum çözeltilerinin V³⁺ (0%) -V⁴⁺ (100%) aydınlık ve karanlık durumdaki stabilite grafikleri

TiO₂/In₂S₃(75P) fotoelektrot kullanılarak beş döngü aydınlık ve karanlık koşullarda farklı şarj durumlarındaki vanadyum elektrolitlerinin stabilite grafikleri incelenmiştir. Tam yüklü vanadyum türü V⁴⁺ maksimum fotoakım yoğunluğuna ulaşırken, aynı koşullarda ölçülen V³⁺ çözeltisi, V⁴⁺ ile elde edilen foto akım yoğunluğunun yalnızca yarısıdır (Şekil 2.33).

2.3.2.8 In₂S₃ ve TiO₂/In₂S₃ fotoanotların döngüsel voltammogram performansları

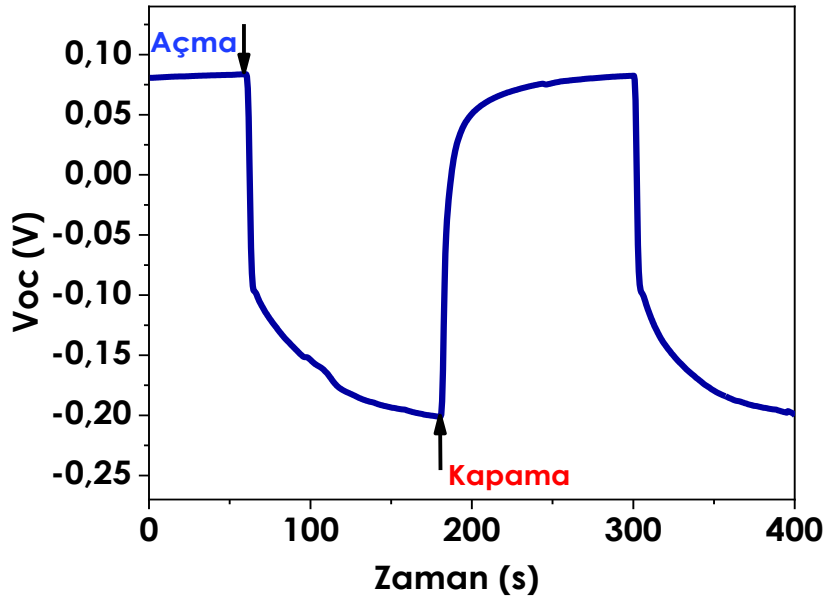
Döngüsel voltammogram eğrileri, AM 1.5 ve karanlık koşullarda incelenmiştir. Ölçümler üç elektrotlu sistemde ve -0,4 V-1,3 V potansiyel aralığında yapılmıştır. Fotoelektrotlar güneş ışığına maruz kaldığında, yükseltgenme ve indirgeme potansiyellerinde kaymalar gözlemlenmiştir ve aydınlanma anında, her iki fotoelektrotun yüzeyindeki In₂S₃ ile V⁴⁺ iyonlarının ile etkileşimi nedeniyle geniş pikler oluşmaktadır (Şekil 2.34). Karanlık şartlarda ise TiO₂ tabakası bulunan ince filmler Ti(IV)/Ti(0) redoks reaksiyonunun indirgeme ve yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla, 0,2 ve 0,7 V'da gözlemlenmiştir.



Şekil 2. 33: In₂S₃ (75P) ve TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotların döngüsel voltammogram grafikleri

2.3.2.9 Zamana bağılı açık devre potansiyel (V_{oc}) performansları

Zamana bağılı açık devre potansiyeli (V_{oc}) grafiğinde oluşan profil ile fotoelektrotların yük davranışlarını etkileyen dahili elektrik alanını doğrulamak için kullanılır. Ayrıca, elektron ömrü veya rekombinasyon hızı sabitini incelemek için kullanılır. Literatürdeki açık devre potansiyel araştırmalarına baktığımızda, Zhong vd. tarafından yapılan araştırmaya göre, karanlıktaki V_{oc} voltajı ile aydınlatma altındaki açık devre voltajı arasındaki fark, bant bükülmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bant bükülmesinin, fotoelektrot üzerinde boşlukların transferi üzerinde büyük bir etkisi vardır. Boşlukların transferi aydınlanma altında gerçekleşen redoks reaksiyonunun kinetiğini etkilemektedir. Buna ek olarak, V_{oc} grafiğinde oluşan profil ile aydınlatma kesildikten hemen sonra karanlığa hızlı tepki vermesi karanlıkla birlikte taşıyıcı yüklerin kısa ömürlü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhong vd., 2015). 75 P TiO_2/In_2S_3 fotoelektrotun karanlık ve aydınlık şartlarda zamana Zamana bağılı açık devre potansiyel analizi yapılmıştır. Işık 60. saniyeden sonra açıldıktan sonra V_{oc} değerinin negatif bölgeye yönelim görülmüştür.

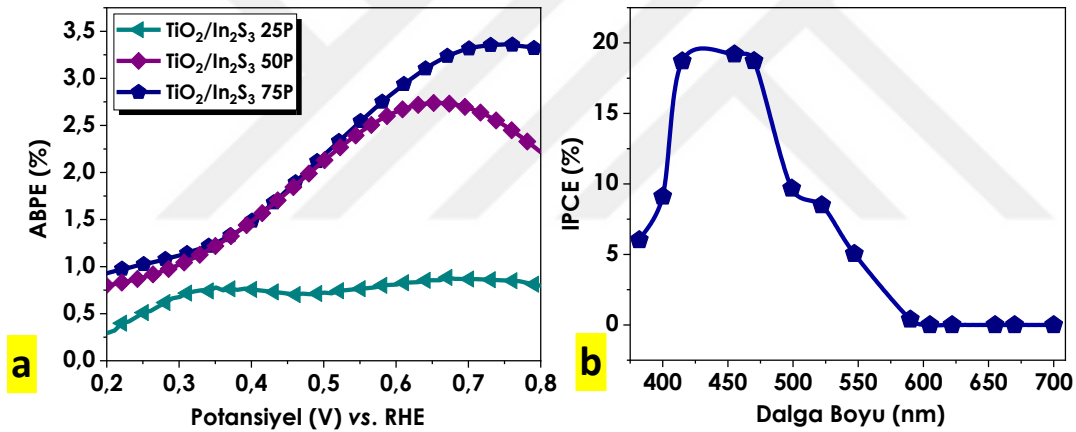


Şekil
2.

34: Zamana bağılı açık devre potansiyel ölçüm grafiği

2.3.2.10 Enerji ve kuantum dönüşüm verimlilikleri

Fotoelektrokimyasal (PEC) sistemlerde dışarıdan bir potansiyel uyguladığımızda elektrik enerjisi oluşur. Işık ile birlikte uygulanan potansiyele karşı akım yoğunluğu verimliliği (ABPE) bu sistemlerde sıklıkla kullanılır. Farklı paso sayılarındaki $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotların foto dönüşüm verimleri (% ABPE) araştırılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi paso sayısı arttıkça verimlilik artmıştır. $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 75 P fotoelektrot %3,3 foto dönüşüm verimliliğine sahiptir. Farklı dalga boylarında uygulanan fotona karşılık elde edilen akımın verimliliği (IPCE) genellikle fotoelektrokimyasal sistemlerde performansı değerlendirmek için kullanılır. Fotoelektrokimyasal olarak en yüksek performansa sahip 75 P $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotun 0,4 V potansiyelde 382 ve 700 nm dalga boyu arasında kuantum verimleri (IPCE) incelenmiştir

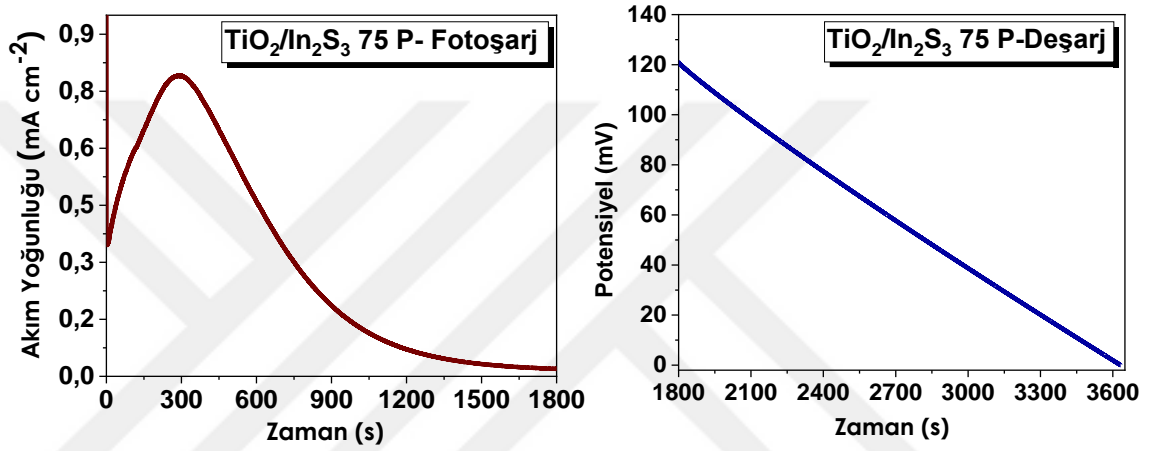


Şekil 2. 35: Şekil 2.35.a. $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 25P/50P/75P fotoelektrotların foto dönüşüm verimliliği grafiği (ABPE%) b. 75 P $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotun farklı dalga boylarındaki kuantum verimleri

Grafikte görüldüğü üzere 382 nm'de % 6, 415 nm'de % 19, 455 nm'de % 20, 522 nm'de % 8 ve 588 nm'de 700 nm'ye kadar oldukça düşük bir değer hesaplanmıştır. Bu değerlere göre en iyi performans 455 nm'de elde edilmiştir.

2.3.2.11 Solar vanadyum redoks akış bataryasını şarj-deşarj performansları

Fotoşarj-deşarj testlerinde kanallı hücreyi vanadyum redoks akış bataryasına entegre ederek performansları belirlenmiştir. Fotoanot olarak J-V ve stabilite performanslarında en iyi değerler elde edilen $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ (75P) ince film kullanılmıştır. Deneysel düzeneği olarak deneysel yöntemde açıklanan kanallı hücrenin kullanılmıştır. Bu hücrenin yapısı daha önce Şekil 2.14’de gösterilmiştir.



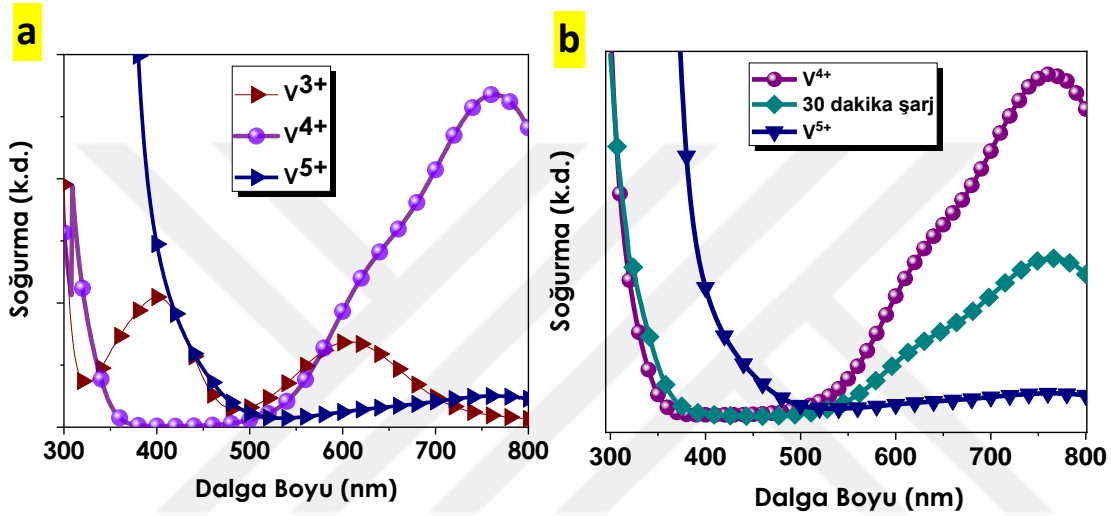
Şekil 2. 36 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ (75P) fotoelektrotun fotoşarj vedeşarj grafikleri

Şekil 2.37’de görüldüğü üzere, $0,83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ maksimum foto akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Ayrıca, %100’e yakın kulombik verim elde edilmiştir. Kulombik verimlilikleri Eşitlik 2.16’da verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$CE = \frac{\text{Deşarj Süresi}}{\text{Fotoşarj Süresi}} = CE (\%) = \frac{t_d}{t_s} \times 100 \quad (2.16)$$

Burada t_d bataryanın tamamendeşarj olduğu süre, t_s ise AM 1,5 koşullarında ışık ile şarj olduğu süredir. Başlangıçta 300 saniye foto akım yoğunluğunda büyük bir artış gözlemlenmiştir ve ardından aşamalı şekilde azalma gözlemlenmiştir. Hızlı bir şekilde pik yaparak 300 saniyeden sonra aşamalı olarak azalması literatürde daha önce belirtilen yakalama ve bırakma etkisine bağlanabilir (Jrad vd., 2019)(Solis vd., 2020). Buna ek olarak, ince film katmanlarında bozulmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bataryanın şarj durumunu doğrulamak için vanadyum türlerinin soğurma spektrumları incelenmiştir. VO_2^+ ve V^{3+} çözeltileri daha önceki bölümde belirtilen elektrolitlerin hazırlanmasındaki prosedürler kullanılarak hazırlanmıştır.

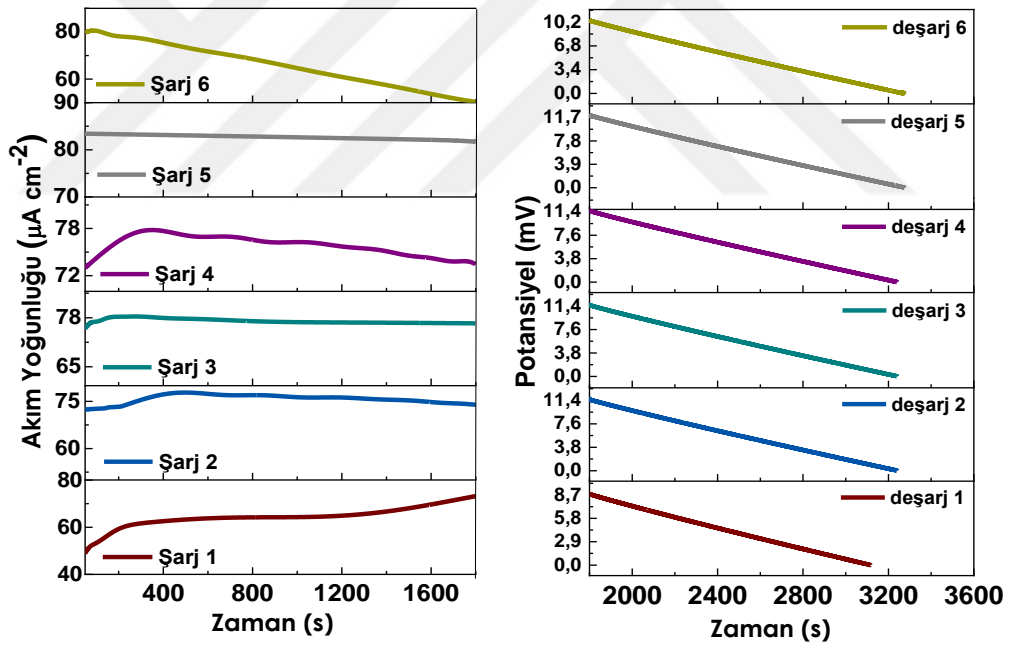
Hazırlanan vanadyum çözeltileri testlerde kullanılacak molaritelere seyreltikten sonra kuvarz küvet içerisinde karakteristik absorpsiyon spektrumları incelenmiştir (Şekil 2.38.a). Literatür ile tutarlı olarak V^{3+} çözeltilisine ait soğurma pikleri 400 ve 600 nm dalga boyunda ortaya çıkarken, 760 nm dalga boyunda VO^{2+} çözeltilisinde soğurma pikleri gözlenmiştir. Güneş enerjisiyle şarj edilebilen vanadyum redoks hücresinin 2 M H_2SO_4 solüsyonunda 0,1 M VO^{2+} / V^{3+} çiftinde TiO_2/In_2S_3 (75P) fotoelektrot kullanılarak 0 V potansiyelde (vs. Ag / AgCl) 30 dakika boyunca 1,5 AM aydınlatma altında şarj edilmiştir (Şekil 2.38.b).



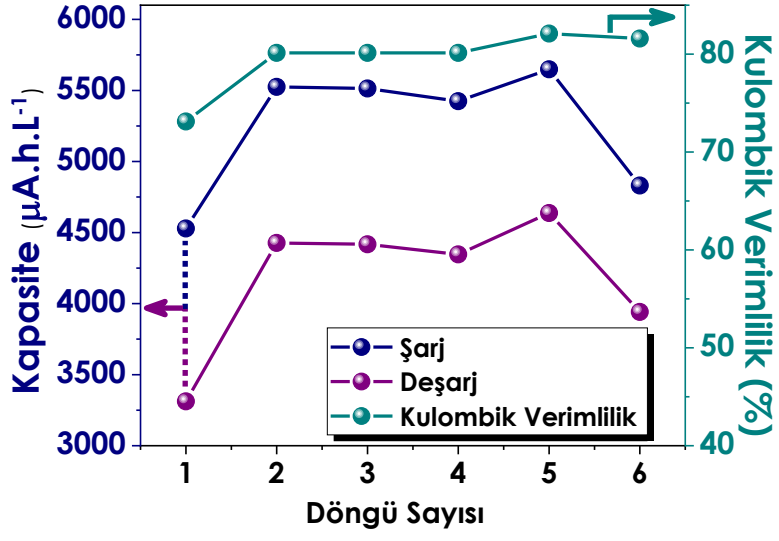
Şekil 2. 37: (a) $VO_2^+/VO^{2+}/V^{3+}$ redoks çiftlerinin absorpsiyon spektrumları (b) VO_2^+ , VO^{2+} ve 75 P TiO_2/In_2S_3 fotoanot ile 30 dakika şarj edilmiş redoks çiftlerinin absorpsiyon spektrumları

Şarj işlemi ardından çözeltilerin soğurma spektrumları tekrar incelendi. Sonuç olarak, zaman içinde katolit çözeltisinin soğurma spektrumları belirgin bir değişiklik göstermiştir. VO^{2+} eğrisinin VO_2^+ eğrisine yaklaşması fotoelektrot ile yükseltgenme indirgenme reaksiyonunun gerçekleşerek vanadyum redoks hücresinin foto şarj olduğunu ispatlamaktadır. Fotoelektrotun yapısında meydana gelen bozulmalardan dolayı ve daha önce bahsedilen yakalama ve bırakma etkisi sebebiyle akım yoğunluğu hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu nedenle, fotoelektrotun stabilitesini artırmak için TiO_2/In_2S_3 ince filmin üzerine bir ısıl işlemde geçirilmiş PTFE karbon kâğıt (Toray Paper 060) yerleştirilmiştir. Karbon kâğıt yerleştirilecek şarj-deşarj işlemleri, kanallı hücrede 6 döngü olmak üzere 0 V'da (vs. Ag / AgCl) yapılmıştır. Bu grafiklerde görüldüğü gibi, karbon kâğıdı yerleştirdikten sonra akım yoğunluğu yaklaşık on kat azalmasına rağmen, altı şarj /deşarj döngüsü (yaklaşık 6 saat) boyunca $80 \mu A.cm^{-2}$

civarında sabit kalarak kayda değer bir azalma görülmemiştir. Foto şarj sırasında akım yoğunluğu değişken olduğundan, tüm analizlerde optimum deşarj akımını değerlendirmek için I-t eğrisinin altındaki alan belirlenerek hesaplanmıştır. Bu değerlere göre, karbon kâğıt/TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotun kanallı hücredeki şarj / deşarj döngüsü için kapasitesi ve kulombik verimlilik grafiği Şekil 2.40'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere 5. Döngüde %82 kulombik verim hesaplanmıştır. Aynı zamanda şarj/deşarj döngü testi boyunca kapasitede ve verimde belirgin bir değişim olmamıştır. ince filmler üzerinde karbon kâğıt kullanımıyla Şekil 2.37'deki sadece TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotun değerlerine kıyasla akım yoğunluğu on kat azalmasına rağmen dayanaklılığında ciddi bir artış gözlemlenerek 6 saat stabil kalmıştır. Vanadyum çözeltisi ile fotoelektrot arasında bir difüzyon bariyeri oluşturulmuştur. Çözeltisinin asidik yapısından kaynaklanan ince film katmanlarındaki ayrılmalar azalmıştır.



Şekil 2. 38: PTFE Karbon kâğıt/TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotun fotoşarj ve deşarj grafikleri



Şekil 2. 39 Karbon kâğıt TiO₂/In₂S₃ (75P) fotoelektrotun kapasite, kulombik verimlilik ve döngü sayısı değişim grafiği

3. FARKLI MORFOLOJİDEKİ ZNO NANOYAPILARIN X-IŞINI SOĞURMA SPEKTROSKOPİSİ (XAS) ANALİZİ

3.1 Giriş

3.1.1 X-ışını Soğurma Spektroskopisi (XAS) Analizi

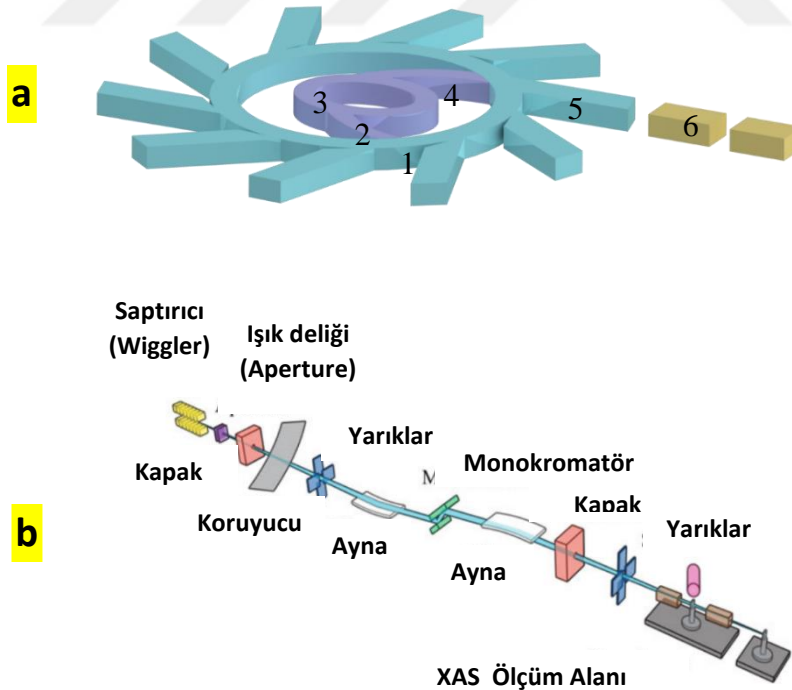
X-ışınları, yaklaşık 10 Å ile 0.01 Å aralığında dalga boyuna sahip, yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır ve elektromanyetik spektrumda morötesi ışık ile gama ışınları arasında yer alır. (T. Li vd., 2019). X-ışınları ile sinkrotron merkezlerinde uzun yıllardır ayrıntılı araştırmalar yapılmaktadır. Sinkrotron ışık kaynağı, yoğun ve modern bir ışık kaynağıdır. Bu kaynaktan elde edilen X-ışınları, tüplerden elde edilen ışıklardan yaklaşık olarak 10^9 kat daha büyüktür (Cornelius ve Thomas, 2018). (Scheinost vd., 2021). Sinkrotron ışığı birçok konuda uygulamalı bilimlerin ve endüstriyel faaliyetlerin gelişmesine yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda yoğun X-ışınlarının üretilmesi ile insan hücresi, virüsler, atomlar gibi farklı bazlarda araştırma alanları için ayrıntılı çalışmaların olanak tanımaktadır. Son yıllarda arkeoloji, biyoloji, kimya, çevre bilimi, jeoloji, tıp, fizik gibi konularda sinkrotron ışığının öne çıkan özellikleri kullanılmaktadır (Ketenoglu, 2019). Çalışma prensibi temel olarak şu şekildedir: elektron hızlandırılır ve yardımcı bileşenlerin katkısı ile depolama halkasına yönlendirilir. Depolama halkasındaki elektrona güçlü bir manyetik alan uygulanır ve böylece yüksek enerjili elektronun enerjisi bir elektromanyetik radyasyona/ışığa dönüştürülür. Bir sinkrotron ışık kaynağının en önemli bileşeni, elektronların yüksek enerjiye hızlandırıldıktan sonra depolandığı mıknatıs halkasıdır. Elektronlar tarafından yayılan sinkrotron ışığı, depolama halkasını çevreleyen ve ona bağlı olan ışın hatlarına yönlendirilir. Her bir ışın hattı, araştırma türüne uygun tekniklerle kullanılmak üzere tasarlanmaktadır. (Abdellatif vd., 2022).

X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) analizi ilk kez 1920 yıllarında Friche ve Hertz tarafından gözlemlenmiştir. O tarihten bu yana yüzyıllık bir geçmişe sahip olmasına rağmen teorik ve deneysel yöntemlerin geliştirilmesi için doğru yaklaşımları

belirlemek 70 yıldan fazla sürmüştür. (Carlomagno vd., 2021). Sinkrotron radyasyonu kullanılarak ortaya çıkan XAS spektrumları, X-ışınları tüplerinden elde edilen spektrumlara kıyasla daha az gürültülüdür. Bu sonuçlar çerçevesinde, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi çalışmaları için sinkrotron ışığı kullanmak son derece yararlı hale gelmiştir. Sinkrotron sisteminde elektronlar, depolama halkasında uzun süre korunabilmektedir. Depolama halkasında elektronlar 1 GeV'den daha fazla enerjiye sahip olduğunda X-ışını bölgesinde radyasyonlar elde edilmektedir. (Shao vd., 2021). Günümüzde XAS fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimleri vb. bilimsel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gaur, 2012).

3.1.1.1 Sinkrotron Işınımı

XAS deneyleri genellikle yüksek X-ışını yoğunluğu ve sürekli bir enerji spektrumu gereksinimi nedeniyle sinkrotron kaynaklarında gerçekleşmektedir. Sinkrotron kaynağında üretilen elektronlar, güçlendirici halkadan geçerek doğrusal bir hızlandırıcıda ve mikrotronda hızlandırılır (Stiefel, 1983). Yüklü parçacık bir manyetik alan boyunca ilerlediğinde, hareket yönü değişime zorlanır ve elektromanyetik radyasyon yayar.



Şekil 3. 1: (a) Sinkrotron merkezinin şematik gösterimi. (1. Elektron kaynağı, 2. Lineer hızlandırıcı, 3. Yükseltici halka, 4. Depolama halkası, 5. Işın hattı, 6. Deney alanı), (b) XAS ışın hattının bileşenlerinin şematik gösterimi (Gaur vd., 2013).

Hızlandırılan elektronlar depolama halkasına enjekte edilerek bir dizi bükülmüş mıknatıslar ile depolama halkası boyunca aktarılır. (Gaur vd., 2013). Bu şekilde oluşturulan ışın ile, kızılötesinden sert X-ışınına kadar geniş bir dalga boyu aralığında sürekli bir enerji spektrumunda ve yüksek yoğunlukta karakterize edilmektedir. Bu sayede yoğun elektromanyetik radyasyon olduğu ve saniyede bir milyondan fazla kez döngüye girilen depolama halkasına aktarılır (W. Li vd., 2018). Ardından, ışın hattından çeşitli deneysel teknikler için kullanılabilir istasyona iletilmektedir. Şekil 3.1’de modern bir sinkrotron tesisinin temel tasarımı ve XAS ışın hattının ek bileşenlerinin şematik gösterimi verilmiştir.

3.1.1.2 Elektronların X-ışını ile uyarılması

XAS malzemedeki ayrı atom tipleriyle kimyasal ve yapısal bilgi sağlamaktadır. XAS, gelen X-ışını enerjisinin bir fonksiyonu olarak $\mu(E)$ 'deki değişimi ölçmeyi hedeflemektedir (Y. Wang vd., 2020). Belirli bir t kalınlığındaki numuneye iletilen X-ışını yoğunluğu (I_0), Eşitlik 3.1’de verildiği gibi Beer-Lambert yasasına göre soğurma katsayısı $\mu(E)$ ile ilişkilendirilebilir.

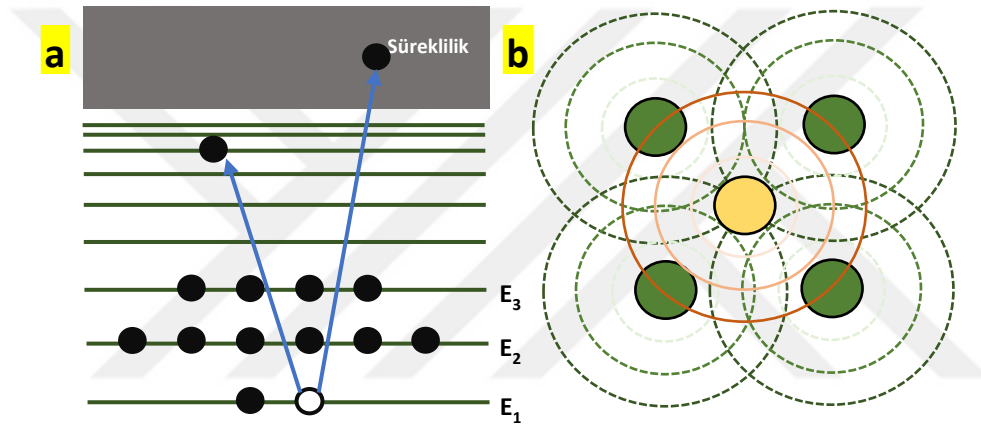
$$\mu(E) t = \ln \frac{I_0}{I_t} \quad (3.1)$$

$I_0(E)$ ve $I(E)$ sırasıyla gelen ve iletilen X-ışını yoğunluğunu, E soğurma katsayısı foton enerjisi, t numunenin kalınlığını ve $\mu(E)$ X-ışını enerjisinin bir fonksiyonu olarak soğurma derecesini ifade eden doğrusal soğurma katsayısıdır. Geniş enerji bölgelerinde, $\mu(E)$, yaklaşık olarak Eşitlik 3.2’de verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\mu(E) \sim \frac{dZ^4}{mE^3} \quad (3.2)$$

Burada d , hedef yoğunluğunu belirtirken, Z ve m sırasıyla atom numarası ve kütedir. Böylece foton enerjisi arttıkça $\mu(E)$ azalır. X ışını soğurma katsayısının $\mu(E)$ verildiği eğri üzerindeki büküm noktası soğurma kenarını vermektedir. Fotonun soğurulduğu en düşük enerji seviyelerinden boş bağ durumlarına uyarılacaktır. Çekirdek seviyesi ile boş durumdaki enerji farkı soğurma katsayısının hızla artışına karşılık gelmektedir. (O. Murat Ozkendir, 2020). Daha yüksek X-ışını enerjisi için ise serbest veya sürekli duruma yükseltilir (Şekil 3.2.a). Bu durumlarda dalga dışarı ve komşu atomlara saçılmaktadır. Gelen ve saçılan dalgalar soğurucu atomun geometrisine ve fotoelektron dalga boyuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Böylece gelen ve

saçılan dalgaların yapısına bağlı olarak soğurma katsayısının enerjiye bağlı ince yapısı oluşmaktadır. XAS analizinde, X-ışını soğurma olasılığı atomun fiziksel ve kimyasal durumuna bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir (Poccia vd., 2014). Başka bir ifadeyle, XAS ile bir atomun bağlanma enerjisi seviyesinde veya daha yüksek enerji seviyesinde X-ışını nasıl soğurulduğu ayrıntılı olarak ifade edilebilmektedir. X-ışınının fotoelektrik etkisine bağlı olarak atomun atom X-ışını soğurur ve iç orbitalden bir elektron serbest kalır. Fotoelektron dalgası X-ışını soğuran atomun etrafındaki atomlardan saçılır ve fotoelektron dalgaının gelen ve saçılan bölümleri arasında etkileşim gerçekleşir. Etkileşimler ölçülebilir miktarda olan X-ışını soğurma katsayısı ile enerjiye bağlı bir değişim oluşturmaktadır (Şekil 3.2.b).



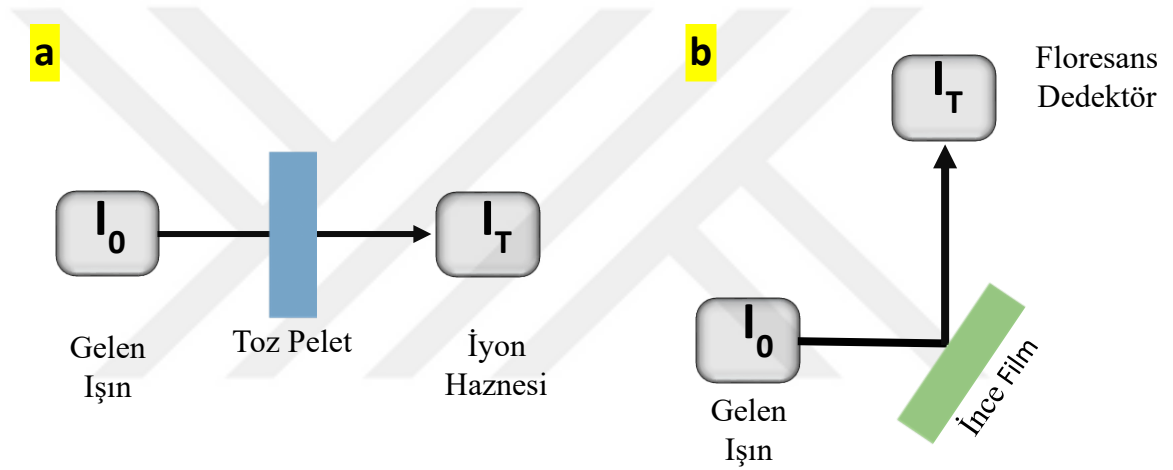
Şekil 3. 2: (a) X-ışını soğurma sürecinin şeması, (b) Soğurucu atom (sarı) ve en yakın komşularının (mavi) şematik gösterimi

Bu değişimin uygun bir şekilde analiz edilip çözümlenmesi; komşu atom yapısı, yapısal bozukluk, atomlar arası uzaklık gibi atomun yerel yapısı hakkında bilgiler vermektedir (Sun vd., 2015).

3.1.1.3 XAS ölçüm modları

Toz ve ince film yarı iletken örnekler ile sinkrotronlarda genellikle transmisyon ve floresans modda ölçüm yapılmaktadır. Bu modların şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Transmisyon modda gelen ve iletilen ışın ölçülerek soğurma katsayıları belirlenir. Ölçümler I_0 ve I_t arasındaki farkın ölçülebilir olması için numunelerin homojen, sabit kalınlıkta ve boşluksuz olması gerekmektedir. Geçirimli modda verimli bir şekilde ölçüm yapmak için numunelerin ezilerek ve selüloz gibi bağlayıcı gerekli ek malzemelerle karıştırmaktır. Tozlar ile ince ve homojen bir yapı elde ettikten sonra

preslenerek pelet haline getirilir. Sonrasında kapton bant ile yapıştırılarak ölçüme hazır hale getirilmektedir. Floresans modda gelen ve iletilen ışın arasındaki ilişki Si-Ge katı hal dedektör ile belirlenmektedir (Schreck vd., 2011). Karakteristik floresans X-ışınları yoğunluğundaki ölçüm katı hal dedektörü ile sağlanmaktadır. Bu modda elastik olarak saçılan X-ışınının izole edilmesi gerektiğinden transmisyon modunda yapılan ölçüme kıyasla daha karmaşık olabilmektedir. Ayrıca, sinyal gürültü oranını iyileştirmek için maliyeti yüksek dedektörler kullanılmaktadır. Floresans modunda ölçüm, transmisyon moduna uygun olmayan homojenliği az numuneleri incelemek için uygundur. (Harfouche vd., 2005).



Şekil 3. 3: (a) Transmisyon modunun şematik gösterimi (b) Floresans modunun şematik görüntüsü

3.1.1.4 XAS Spektrumlarında X-ışını soğurma yakın kenar spektroskopisi (XANES) ve genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapı spektroskopisi (EXAFS) bölgeleri

XAS verilerini analiz etmek için çeşitli programlar ve yazılımlar geliştirilmiştir. Genel olarak, X-ışını soğurma yakın kenar spektroskopisi (XANES) ve genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapı spektroskopisi (EXAFS) bölgesinden gelen veriler ayrı ayrı analiz edilmektedir. Her iki spektral bölge de farklı bilgiler vermektedir. Transmisyon modunda ışının aktarıldığı ara bölgede referans kullanılmaktadır. Referanslar ölçüm yapılan numunenin enerji ölçeklerini hizalamak için kullanılmaktadır ve veriler

referanslar göz önüne alınarak analiz yapılmaktadır (Shaltout vd., 2020). Floresans modda, genellikle numunenin alttaşı kullanılması nedeniyle genellikle uygulanamamaktadır. Ayrıca, floresans modda yapılan ölçüm için XANES bölgesindeki kenar kaymalarının ve EXAFS bölgesindeki bağ uzunluklarının doğru analiz edilmesi için hizalama doğru hizalanma önem teşkil etmektedir (Benfield vd., 2001). Spektrumlar genel olarak X-ışını soğurma yakın kenar spektroskopisi (XANES) ve genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapı spektroskopisi (EXAFS) olmak üzere iki enerji bölgesine ayrılır. Bununla birlikte, X-ışını soğurma spektroskosi (XAS) terimi, EXAFS, XANES, NEXAFS (yakın kenar XAFS); ve SEXAFS (yüzey EXAFS) gibi terimlerin en genel hali olarak nitelendirilmektedir. Her element için, belirli çekirdek seviyesindeki elektronların uyarılmasına izin verilen soğurma kenarları (karakteristik enerjiler) adı verilen karakteristik enerjiler vardır. Soğurma kenarından tipik olarak 30-50 eV üstündeki enerji aralığını kapsayan spektral bölge, genellikle XANES olarak belirtilir. Soğurma kenarının 1000-1500 eV geniş enerji aralığı EXAFS olarak adlandırılır. EXAFS ve XANES spektrumlarının karmaşıklığı ve analiz yöntemi oldukça farklıdır. Soğurma kenarında keskin bir sıçrama ile azalan bir eğri şeklindedir. Spektrum kendi içinde farklı bölgelere ayrılır. Bu bölgelerden EXAFS ve XANES yaygın olarak kullanılmaktadır. İki bölgenin çözümlemesi ve yorumlaması farklıdır (Yadav vd., 2016a). EXAFS bölgesindeki yapılar, uzun periyotlara sahip salınımlardır ve dolayısıyla çözünürlük çok kritik değildir. XANES bölgesinde, nispeten dar bir enerji penceresindeki küçük değişimlerden veya tepe noktalarının bölünmelerinden bilgi alınmaktadır. Bu nedenle genellikle yüksek bir çözünürlük gerekmektedir. Gelen fotonun enerjisi, incelenen atomun belirli bir yörüngesinde (K, L₁, L₂, L₃, ...) bulunan bir elektronu uyarmak için gereken enerjiden daha büyük olduğunda elektron atomu terk eder ve sürekliliğe doğru hareket eder (Frenkel, 2012). EXAFS bölgesinde ışıkla yayılan elektronlar, en yakın komşularına müdahale edebilecek kadar kinetik enerjilere sahiptir. Sonuç olarak, EXAFS spektrumu soğurucu atom ve en yakın komşuları arasındaki ortalama mesafe ile ilgili bilgi verir. Bu ile bilgiler, EXAFS bölgesinin periyodik dalgalı kısmından Fourier analizi vasıtasıyla veriler çıkarılır. Soğurma spektrumlarının XANES bölgesi olarak adlandırılan yaklaşık 50-60 eV'lik kısmın yorumlanması daha karmaşık olarak görülmektedir. Düşük enerjili bölgede ilk 10 eV'luk kısım kenar bölgesi, 50-60 eV'luk kısım XANES bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgede X-ışını soğurma spektrumlarının elektronik yapısı, soğurucu atomdan en yakını komşu atomun

mesafesi ile ilgili bilgilerin yanı sıra, X-ışınının soğurulma enerjisi, yapıdaki bozulma gibi faktörler hakkında da bilgiler içerir. Gelen fotonun enerjisi arttıkça, saçılan fotoelektron soğurucu atomu terk etmek ve sürekliliğe girmek için yeterli kinetik enerji elde eder (Kuzmin ve Chaboy, 2014).

XANES bölgesinde fotoelektronun kinetik enerjisi komşu atomlara çarpmaya zorlar. Giden fotoelektron, komşu atomlar tarafından geri saçılan küresel bir dalga olarak düşünülebilir. Bu çarpma (saçılma), XANES'i geometrik şekillere karşı oldukça hassas bir yöntem yapar. Bu nedenle, atomik bağlar arasındaki açılar ve komşu atomların göreceli mesafeleri gibi çift dağılım fonksiyonunun ötesine geçen bilgileri almak için XANES spektrumlarını kullanmak mümkündür. (Abdullayeva, Tuc Altaf, vd., 2020).

XAFS spektrumunda ayrılan bölgeler (Şekil 3.4) atomun özellikleri hakkında ayrıntılı olarak bilgi verirken; XANES bölgesi atomun kimyasal duyarlılığı, bağ yapısı, elektronik yapısı hakkında bilgi vermektedir. EXAFS bölgesinden ise atomlar arası uzaklık, koordinasyon sayıları gibi özellikleri hakkında bilgiler elde edilmektedir. Soğurma kenarı boyunca keskin bir sıçrama ve ardından daha yüksek enerjilerde dalgalı bir yapı sergiler. Keskin sıçrama noktasının enerjisi yaklaşık olarak soğurma işlemi sırasında elektronun dışarı atıldığı iç kabuğun bağlanma enerjisine karşılık gelir. Keskin yükselmenin tam konumunu belirlemek için kullanılan en iyi prosedür türev eğrisindeki bükülme noktasının konumu veya ikinci türevinde X eksenini kesen noktayı belirlemektir. Soğurma kenarı değeri, bileşiklerin özelliklerine bağlı olarak saf metal kenara göre yüksek veya düşük enerji tarafa doğru kaymaktadır. Genellikle bu kayma K-kenarının soğurma katsayısı 1 eV ile 15 eV arasında pozitif olarak değişmektedir. (Koningsberger vd., 2000).

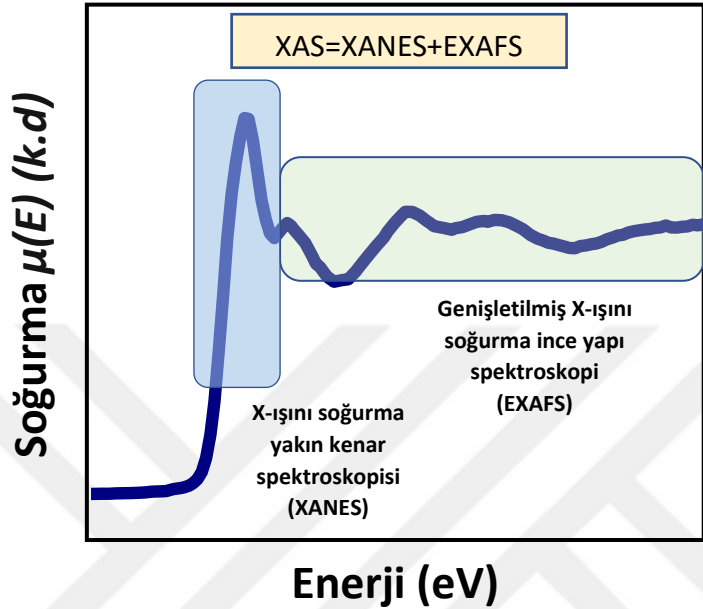
3.1.1.5 X-ışını soğurma verilerinin dönüşümü

Bileşikteki bir element için X-ışını soğurma kenarının, saf elemente göre kaymasındaki enerji değişimi Eşitlik 3.3'e göre belirlenmektedir:

$$\Delta E_i = E_i (\text{örnek}) - E_i (\text{saf metal}) \quad (3.3)$$

Bu eşitliğe göre ΔE enerjideki değişimi, i ise soğurma kenarını (K,L,M...) simgelemektedir. Soğurma kenarındaki kayma çeşitli sebeplerden kaynaklanabilmektedir. Bileşiğin pozitif ve negatif yüklerine bağlı olarak saf metal

kenara göre yüksek veya düşük enerji tarafına doğru kaymaktadır. Çoğunlukla yükteki artışla birlikte kimyasal kayma gözlemlenmektedir (Poswal vd., 2014). EXAFS spektrum bölgesi ile soğurucu atomları çevreleyen atomların mesafesine, koordinasyon sayısına ve türlerine duyarlıdır. (Sigircik vd., 2015).



Şekil 3. 4 XAFS spektrumunda XANES ve EXAFS bölgeleri

XANES spektrum bölgesi ile, elektronik durumu ve üç boyutlu koordinasyon geometrisini (simetri, atomik tipler, bağ açıları ve mesafeler dahil) ayırt edebilir. EXAFS bölgesindeki dalgalar arası mesafeler belirlenerek en yakın komşu ile olan mesafe tespit edilmektedir (tekli saçılma için yaklaşık iki katı). EXAFS bölgesindeki salınımlar normalize edilerek fonksiyonu çıkartılmaktadır. Soğurma spektrumlarındaki salınımlarından $\mu(E)$, soğurma fonksiyonuna Eşitlik 3.4'te verildiği gibi geçilmektedir.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (3.4)$$

Burada E_0 soğurma kenar enerjisi başka bir deyişle soğurma kenarının sıçramasının ortası ya da ilk bükülme noktasıdır, $\mu_0(E_0)$ atomun arka planı, $\Delta\mu_0(E_0)$ soğurma kenarındaki $\mu(E)$ değerindeki değişim olarak nitelendirilmektedir. Enerjiye bağımlı

soğurma fonksiyonu $\chi(E)$ ilişkisi kullanılarak dalga sayısına bağlı $\chi(k)$ fonksiyonuna dönüşebilmektedir. Bu dönüşüm, Eşitlik 3.5'te verildiği gibi hesaplanmaktadır:

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2} \quad (3.5)$$

Burada m elektronun kütlesi, E foton enerjisi ve E_0 EXAFS bölgesindeki salınımlar saçılan fotoelektronun fazı ve genliğinden kaynaklı değişkenlik göstermektedir. $\chi(k)$ ise k^2 fonksiyonlarıyla yükselterek Fourier dönüştürülmüş (FT) -EXAFS spektrumlarını oluşturmak için $\chi(R)$ fonksiyonuna geçiş yapılmaktadır (Yong vd., 2010). Bu fonksiyon ile $\chi(R) - R$ eğrisi oluşturularak soğurucu atom ile mesafesi belirlenmektedir. Aynı zamanda bu salınımlar soğurucu atomun yakınındaki komşu atomların türü hakkında da bilgi vermektedir. Atomlar arası mesafe ve atomlar arası düzensizliğin belirlenmesini sağlamaktadır. (Yadav vd., 2016b). Malzemenin niteliksel özelliklerinin incelenerek analiz edilmesi ve belirli bir karşılaştırma yapabilmek için Fourier $\chi(k)$ EXAFS verisi formuna dönüştürülmesi uygun görülmektedir. Dönüşümler genellikle IFEFFIT paket programında bulunan EXAFS veri yazılım seti ile gerçekleştirilmektedir. $\chi(R) - R$ spektrumlarını soğurma spektrumundan türetmek için veriler belirli işlemlerden geçmesi gerekmektedir (Amy vd., 2021). Bunlar kısaca arka plan azaltma, Fourier dönüşümünü sağlama ve teorik olarak EXAFS spektrumlarının son haline ulaşması için fitting uygulanması işlemleridir. Fourier dönüşümler ATHENA yazılımı, son deneysel verilere fitting işleminin uygulanması ARTEMIS yazılımı ile verileri işlenerek $\mu(E) - E$ versiyonundan $\chi(R) - R$ formuna geçer. Kullanılabilir verileri işlemek ön plana çıkarmak için ve Fourier dönüşümünden gelecek hataları (artefacts) en az indirmek için k , k^2 ya da k^3 gibi ağırlık faktörleri kullanılmaktadır (Calas vd., 1987).

3.1.1.6 Çinko oksit (ZnO) nanoyapıların X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) analizi

Metal oksit malzemeler arasından çinko oksit (ZnO), geniş yüzey-hacim oranına ve yüksek iletkenliğe sahiptir. Toksik olmaması, foto korozyona karşı dirençli olması, uzun süre stabil kalması ve ayarlanabilir yasak bölge bant aralığına sahip olması gibi birçok önemli özelliği sayesinde ön plana çıkan bir yarı iletkenidir (Altaf vd., 2019). Bunun yanında, farklı üretim teknikleri ve parametrelerle birlikte ayarlanabilir boyutta

mikro ve nano yapıları da elde edilmektedir. Son yıllarda güneş enerjisini daha geniş yüzey alanıyla soğurulması için yüksek yüzey/hacim oranlarına sahip morfolojiler ön plana çıkmaktadır. (Abdullayeva vd., 2019). Nanotel, nanoçubuk, nanotüp vb. gibi tek boyutta (1D) nanoyapılar son yıllarda endüstriyel uygulamalarda ve günümüz akademik araştırmalarında nanoteknoloji araştırmalarında yoğun ilgi görmektedir. 1D nanoyapılar, boyutsallığın ya da başka bir deyişle boyut küçültmenin, elektriksel, termal taşımanın veya mekanik özelliklerin üzerindeki etkilerini araştırmak için oldukça uygun yapılardır. 3D-ZnO yapılar geniş yüzey/hacim oranları nedeniyle güneş enerjisi malzemelerindeki potansiyel uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Aynı zamanda, enerji seviyelerinin ayarlanabilir olması optik ve lüminesans yetenekleri ile dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, ZnO fotoelektrokimyasal hücreler, piezoelektrik cihazlar, sensörler, ışık yayan diyotlar (LED) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Geniş uygulama alanı olan bu özel malzemeden daha kapsamlı bilgi edinilmesi için çalışmalar giderek artmaktadır. X-ışını soğurma analizi ZnO atomlarının kimyasal duyarlılığı, bağ yapısı, elektronik yapısı, atomlar arası uzaklık gibi parametreleri hakkında bilgi verir. Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalara bakıldığında; Liew vd yaptıkları çalışmada, bulk ve toz yapıdaki ZnO yapıların Zn ve O eksikliğini belirlemek ve kusur yapısı hakkında ayrıntılı bilgiye sahip olmak için ve XAS analizi yapmıştır. Çalışmalarında Zn ve O korelasyonu EXAFS verilerinin Fourier dönüşümleri kullanılmıştır. Sonuçlara göre ilk baskın pik, merkezi Zn atomu ile en yakın komşu oksijen arasındaki bağı, ikinci baskın pik Zn-Zn bağıntıları hakkında bilgi vermektedir. Genel olarak sonuçlar O eksikliğinden ziyade Zn eksikliğinin daha baskın olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yığın haldeki Zn-Zn korelasyonlarının, çözelti içinde sentezlenen ZnO tozlarından daha yüksek olduğu belirlenmektedir (Liew vd., 2012). Yadav vd. yaptıkları çalışmada, RF magnetron saçtırma yöntemi ile ürettiği ZnO ince filme farklı yükseltgenme durumlarında ve farklı stokiyometrik oranlarda Fe katkılarak lokal yapısındaki değişimler incelenmiştir. Fe metali ve FeO bileşiğinde XANES spektrumları ilk bölgede doğrusal olarak ilerlemektedir. Zn ve Fe K kenarlarındaki EXAFS ölçümleri, Zn atomlarının Fe katkı maddeleri ile katkılı olduğunda o bölgelerin yakınında Zn boşluklarının oluştuğunu göstermektedir (Yadav vd., 2016a). Oksidasyon durumunun X-ışını soğurmasına etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada Joseph vd, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi ile farklı Zn bileşiklerinin efektif yükünü ve kimyasal kayma değeri hesaplanmıştır. Sonuçlar saf metalin soğurma kenarına kıyasla pozitif yönde kaydığını

göstermektedir. Yükteki artışla birlikte kimyasal kaymada (ΔE) artış gözlenmiştir. Bu durum yük artışıyla birlikte ligandların elektronegatifliğinin artmasına bağlanmakta ve bileşiklerdeki bağların kovalent karakterinde bir azalmaya neden olmasına atfedilmektedir. (Joseph vd., 2012). Yong vd. tarafından yapılan çalışmada Ti katkılı ZnO ince filmlerin X ışını soğurma spektroskopisi ile elektronik ve kimyasal özellikleri belirlenmektedir. Ti katkılı ZnO ince filmlerin farklı katkılama oranlarında ve atmosferlerinde üretilmesinin yerel yapısına etkisi araştırılmaktadır. Fourier dönüşüm ve fit sonuçları farklı ortam koşullarında Ti-O etkileşiminin yüksek olması kafes uyumsuzluğu nedeniyle büyük bir bozulmaya neden olabileceğini göstermektedir. Bu durum ZnO yapısının yük dengesini ve Zn konsantrasyonunu değiştirmektedir (Yong vd., 2010). Jeong vd. tarafından yapılan çalışmada, toz ZnO nanoçubuk ve nanopartiküllerin XAS analizi yapılmaktadır. ZnO nano parçacık ve nano çubuğun boyutu sırasıyla 4,5nm ve 40 nm'dir. X-ışını soğurma değerlerinde nano seviyeye inildikçe boyut etkisine bağlı olarak bağlar arasında bazı bozulmaların ve düzensizlikleri meydana geldiği raporlanmaktadır (E. S. Jeong vd., 2008). Aynı ekibin yaptığı başka bir çalışmada, 70 nm ve 4,5 nm çapındaki ZnO nanopartiküller ve toz halindeki ZnO yarı iletkenin Zn-K kenarında XAFS analizi ile atomik çiftlerin ortalama bağ uzunluğu belirlenmektedir. Ölçümler Zn K kenarında (9600 eV) transmisyon ve floresans modunda yapılmaktadır. Normalize edilmiş X-ışını soğurma katsayısı-enerji eğrisinden XANES bölgesinde yapısal özelliklerinden kaynaklanan belirgin bir değişiklik gözlemlenmektedir. X-ışını soğuran atomun soğurma katsayısı μ_0 değeri belirlendikten sonra soğurma kenarı üzerindeki komşu atomlarından "Chi" değeri belirlenerek dönüşümler gerçekleştirilmektedir. Fourier dönüşümlerine bakıldığında toz ve 70 nm çapındaki karakteristik Zn-O ve Zn-Zn pikleri belirgindir. Ayrıca 70 nm çapındaki nano partikülün bağ uzunluğu ZnO tozunkinden daha kısa olduğu belirtilmektedir. (Eun Suk Jeong vd., 2010). Farley vd. yaptığı çalışmada, Co ve Mn katkılı ZnO filmlerin lokal konumlarını araştırmak için XRD ile birlikte destekleyici karakterizasyon olarak X-ışını soğurma spektroskopisi (XAFS) kullanılmaktadır. EXAFS ve K-kenarı XANES verileri referans oksit spektrumları ile karşılaştırıldığında Co ve Mn katkı maddelerinin dört kat koordineli konumlara dahil olduğu belirlenmiştir (Farley vd., 2008). Bhardwaj ve diğerleri yapılan çalışmada, sol jel metodu ile Cu katkılı ZnO üretilmektedir. Cu katkısının X-ışını soğuran atomun etrafındaki yerel atomik yapısına etkisi araştırılmaktadır. Zn ve Cu K-kenarları aralığında Cu katkılı nano yapıların XAFS ölçümleri yapılmıştır. Cu katkılı

ZnO nano yapının Zn–Zn, Zn–O, Cu–O ve Cu–Cu/Zn bağ mesafeleri değişimleri veri fit yoluyla gerçekleştirilerek yerel elektronik yapı incelemektedir. Cu katkılanmasıyla Zn bölgelerinin yakınında düzensizliğin arttığı gözlemlenmektedir (Bhardwaj vd., 2020). Liew vd. tarafından yapılan çalışmada, ticari ZnO EXAFS verilerinin Zn K-kenarlı EXAFS ile ilgili Fourier dönüşümlerinin (FD) ve çözüm işleme yöntemleri kullanılarak sentezlenenlerin karşılaştırmalarını incelediğimizde FT eğrisinde iki farklı tepe göstermektedir. İlk baskın pik, merkezi Zn atomu ile en yakın komşu oksijen arasındaki bağ mesafesi, yani Zn–O korelasyonu hakkında bilgi verir ve bu koşul baskın tepe, Zn–Zn korelasyonlarını göstermektedir. Zn-Zn korelasyonlarını ile ilgili tepe noktalarının yoğunlukları Zn-O korelasyonlarının yoğunluğuna göre belirgin şekilde yüksektir. Zn-O piklerindeki azalma bazı Zn iyonlarının eksikliğinden ve bazı sıcaklıklarda düzensizliğin artmasından kaynaklandığı vurgulanmaktadır (Liew vd., 2012). Ozkendir vd. tarafından yapılan çalışmada, toz ZnO parçacıklara Mn katkılanarak kristal ve elektronik yapısındaki değişimleri X-ışını soğurma yakın kenar spektroskopisi (XANES) ve genişletilmiş XAFS (EXAFS) ölçümlerinden toplanan verilerle elektronik analiz yapılmaktadır. Mn katkılama işlemi farklı sıcaklık şartlarında ve farklı oranlarda gerçekleştirilerek katkısız ZnO yapısı ile karşılaştırarak etkileri belirlenmektedir. Sonuç olarak, düşük konsantrasyonda mangan katkısı kristal yapıda bozulmalara sebep olmaktadır. Bozulmalar katkılama sonrasında oksijen lokasyonundaki değişimlerden kaynaklandığı belirtilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlardaki katkılar daha stabil kristal yapı görülmektedir. Yüksek katkılı numuneler için simetri, wurtzite geometrisindeki yerlerini koruyan kararlı Zn atomlarını vurgulayan soğurma spektrumlarında gözlenmektedir (O M Ozkendir vd., 2016).

3.2 Deneysel Yöntem

Tez çalışması kapsamında, laboratuvarımızda sentezlenen ve fotoelektrokimyasal (PEC), ışık yayan diyotlar (LED) ve fotodetektör uygulamalarında kullanılan ZnO nanoçubuk, nanolevha, nanoçiçek ve yapıların X-ışını soğurmasına etkileri araştırılmıştır. Farklı nano yapıdaki çinko kaynakları ve üretim parametreleri değiştirilerek RF magnetron saçtırma ve kimyasal banyo yöntemi ile ENARLAB'da sentezlenmektedir. Kaplama yapılacak yüzeyin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi Bölüm 1'deki sürece benzer şekilde ilerlemektedir. Florin katkılı indiyum kalay oksit

kaplı (FTO) ve indiyum kalay oksit (ITO) cam alt taşları (Sigma-Aldrich) 10 mm x 15 mm olarak cam kesme elması ile kesilmiştir. Ultrasonik banyo kullanılarak sırasıyla alkonoks, distile su, isopropil alkol ve aseton içerisinde 10'ar dakika temizlenen FTO kaplı cam alt taşları kurutma fırında kurutulduktan kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

3.2.1 1-B ZnO nanoçubuk (NR), 3D- ZnO nanoçiçek (NF) ve 3D-ZnO nanolevha (NS) ince filmlerin hazırlanması

3.2.1.1 Radyo frekans (RF) magnetron saçtırma ile çekirdeklenme tabakasının üretilmesi

Ultrasonik banyo kullanılarak sırasıyla alkonoks, distile su, isopropil alkol ve aseton içerisinde temizlenen FTO kaplı cam alt taşlar, ZnO (ZnO target, %99,99, plasmaterials) çekirdeklenme tabakasının kaplanması amacıyla RF magnetron saçtırma cihazına yerleştirilmiştir. Kaplama, argon (Ar) plazma ortamında, 7.6×10^{-6} Tor vakum altında gerçekleştirilmiş olup, kaplama parametreleri 60W ve 7 dakika olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 150 nm kalınlığa sahip ZnO tabakasının kaplandığı cam alt taşlar, hızlı termal tavlama (RTA) cihazına yerleştirilmiş ve 300°C'de 30 dakika boyunca tavlansmıştır (tavlama hızı 10°C/saniye). RTA işleminin amacı, tane boyutu küçük ve tane sınırları fazla olan ince filmlerin tane boyutunu büyütme ve fazla yüzey enerjisinden kurtulmaktır. Bu sayede film üzerine büyütülecek olan çeşitli ZnO morfolojilerinin daha homojen olması hedeflenmektedir. (Abdullayeva vd., 2019)

3.2.1.2 1-B ZnO nanoçubuk (NR) üretimi

ZnO NR morfolojisinin büyütülmesi için kolay ve maliyet etkin bir yöntem olan kimyasal banyo ile depolama (CBD) yöntemi tercih edilmiştir. Bu aşamada, katyon kaynağı olarak 0.03 M çinko klorür ($ZnCl_2$), anyon kaynağı olarak ise 0.06 M heksametilentetraamin (HMTA, $(CH_2)_6N_4$) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin içerisine teflon tutucularla dik bir şekilde yerleştirilen alt taşlar, 80°C'deki fırında 3 saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. 3 saatin ardından fırından çıkarılan ince filmler, reaksiyonun sonlandırılması için hızlıca buz banyosuna daldırılmış ve 2 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu ince filmler 300°C'de 30 dakika boyunca kül fırınında tavlansmıştır ve nihai ürün olan ZnO NR morfolojisi elde edilmiştir.

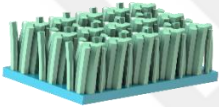

3.2.1.3 3-B ZnO nanoçiçek (NF) üretimi

CBD yönteminin en çarpıcı özelliklerinden biri, anyon-kasyon kaynakları ve ortamın pH değeri gibi reaksiyon parametrelerinin değiştirilmesi ile çeşitli ZnO morfolojilerinin elde edilebilmesidir. Böylece, ZnO NF için kullanılan kasyon kaynağı çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.05M), anyon kaynağı ise üre (CH_4N_2O , 1.0M) olarak seçildiğinde ve hazırlanan bu çözeltinin pH değeri nitrik asit ile 5.4 olarak ayarlandığında reaksiyon sonucu elde edilen ince film morfolojisi 3D ZnO NF olmaktadır. Reaksiyon sonunda oluşan ince filmler distile su içerisine daldırılarak yıkanmış ve kül fırınında $300^\circ C$ 'de 30 dakika boyunca tavlansmıştır. (Altaf vd., 2020).

3.2.1.4 3-B ZnO nanolevha (NS)

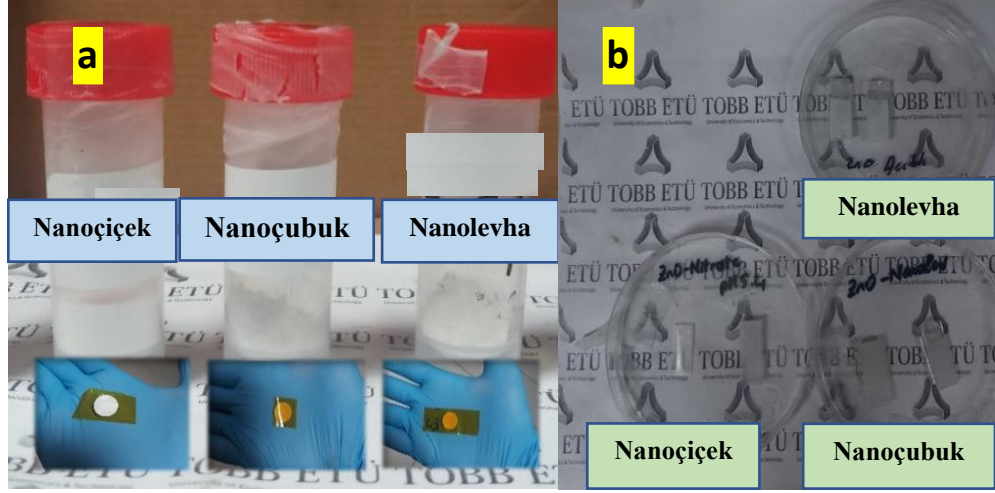
Reaksiyon çözeltisinin anyon kaynağı üre olmakla beraber, Zn kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) kullanılması ve pH'ın asetik asit ile 4.8 olarak ayarlanması ile elde edilen son ürün ise ZnO NS morfolojisidir. Bu ince filmler de ZnO kaplı alt taşlar üzerinde büyütüldükten sonra diğer morfolojiler gibi kül fırınında $300^\circ C$ 'de 30 dakika tavlansmıştır (Altaf vd., 2020). Kurutma işleminden sonra her bir morfolojide üretilen yapıların üretim yöntemleri ve hazırlama metotları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti içerisinde biriken tozlar su ve IPA ile yıkanarak filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Süzölen tozlar oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kalsinasyon işlemi uygulanır. Numunelerin farklı kalınlıkta olması nedeniyle, Zn K-kenarında XAS analizi, sırasıyla ZnO tozu ve ince film için transmisyon ve floresan modu olmak üzere iki farklı modda ölçüm yapılmıştır. Transmisyon modunda öncelikle tozlar dikkatli bir şekilde ezilerek ayrıştırılmıştır. Sonrasında bağlayıcı ek malzeme olarak polivinilpirolidon ile birleştirilerek 2 tonda Specac manuel hidrolik pres ile preslenerek 13 mm çapında pelet haline getirilmiştir. İnce ve homojen bir yapı elde ettikten sonra preslenerek pelet haline getirilmiştir. Peletler örnek tutucuya yerleştirildikten sonra kapton banta yapıştırılarak ölçüme hazır hale getirilmektedir. Floresans modda yapılan ölçümler ise kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanan $10 \times 15 \text{ mm}^2$ boyutlarında hazırlanan örnekler teflon tutucuya yerleştirilerek ölçüm için hazırlanmıştır. Şekil 3.5'de X-ışını soğurma analizlerinde kullanılan tüm morfolojilere ait toz ve ince film örneklerin görüntüsü verilmiştir.

Çizelge. 3.1: 1D ZnO nanoçubuk (NR), 3D- ZnO nanolevha (NS), ZnO nanoçiçek (NF), üretim yöntemleri ve hazırlama metotları

Morfoloji	Üretim Yöntemi	Çözelti	Hazırlanma Prosesi
 <p>1D ZnO Nanoçubuk (NR)</p>	 <p>RF magnetron saçtırma+ Kimyasal Banyo Yöntemi</p>	<p>0,03 M çinko klorür (ZnCl₂) ve 0,06 M hekzametilentetramin (HTMA) ile nanoçubuk çözeltisi elde edilir.</p>	<p>Argon (Ar) plazma ortamında, 7.6x10⁻⁶Torr vakum altında gerçekleştirilmiş olup, kaplama parametreleri 60W ve 7 dakika olarak belirlenmiştir. FTO alttaş çözelti içerisinde 80°C fırında 3 saat bekletilir. 2 dakika boyunca buz banyosuna bekletilir. Saf suda çalkalanarak temizlenir. Oda sıcaklığında kurutulur.</p>

Çizelge. 3.1(Devamı): 1D ZnO nanoçubuk (NR), 3D- ZnO nanolevha (NS), ZnO nanoçiçek (NF), üretim yöntemleri ve hazırlama metotları

 <p>3D- ZnO Nanolevha (NS)</p>	 <p>Kimyasal Banyo Yöntemi</p>	<p>0,05 M çinko asetat dihidrat ($Zn(ac)_2 \cdot 2H_2O$, 98%), 1 M üre ($(NH_2)_2CO$ (99.5%) ile nano levha çözeltisi elde edilir. FTO alttaş hidrofilikliğini arttırmak için 40 ml potasyum hidroksit (KOH) ve 60 ml izopropanol (IPA) ile ultrasonik banyoda aktifleştirilir.</p>	<p>pH 4.8 olana kadar çözelti içerisinde asetik asit damlatılır. pH dengelenmesi ve hidrofilik prosesi bittikten sonra ZnO çözeltisi içerisinde 80 C’de 3 saat bekletilir. Saf suda çalkalanarak temizlenir. 300 °C 30 dakika kalsinasyon fırınında kurutulur.</p>
 <p>ZnO Nanoçiçek (NF)</p>	 <p>RF magnetron saçtırma + Kimyasal Banyo Yöntemi</p>	<p>1 M üre ($(NH_2)_2CO$ (99.5%) ve 0.05 M çinko nitrat heksahidrat 100 mL saf suda çözdürülerek nitrik asit çözeltisi damlatılarak istenilen pH seviyesinde nano çiçek çözeltisi elde edilir.</p>	<p>Argon (Ar) plazma ortamında, 7.6×10^{-6} Torr vakum altında gerçekleştirilmiş olup, kaplama parametreleri 60W ve 7 dakika olarak belirlenmiştir. FTO alttaş çözeltisi içerisinde 80°C fırında 3 saat bekletilir. Fırından çıkan örnekler su ve içerisinde çalkalanarak temizlenir. 300 °C 30 dakika kalsinasyon fırınında kurutulur.</p>



Şekil 3. 5: Kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanmış farklı morfolojideki (a) ZnO toz pelet ve (b) ince filmlerin görüntüsü

3.2.2 ZnO nanoçubuk, nanolevha ve nanoçiçek yapılarının XAS analizi

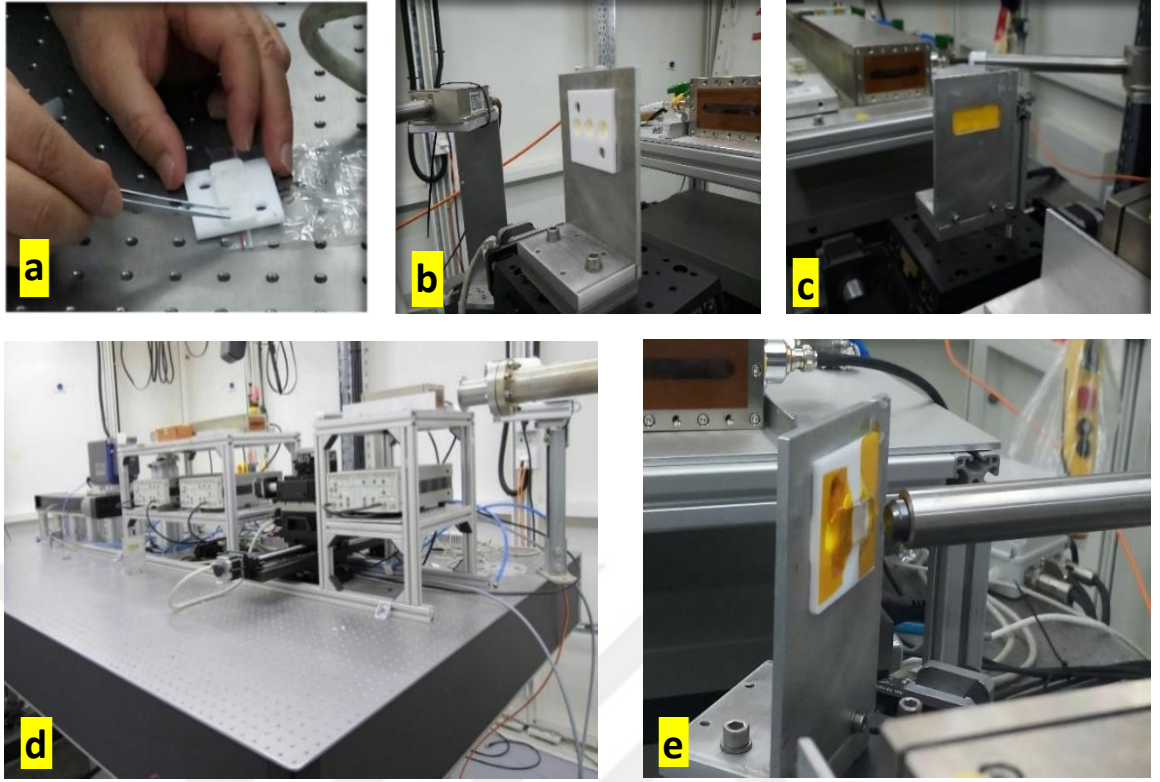
Genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapısını (EXAFS) ve Zn K-kenarlarının yakın kenar spektroskopisini (XANES) içeren X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) ölçümleri, SESAME (Orta Doğu'da Deneysel Bilim ve Uygulamaları Sinkrotron Merkezi, Amman/Ürdün) XAFS / XRF ışın hattında gerçekleştirilmiştir. SESAME, sinkrotron ışık kaynağının bulunduğu kullanıcı tesisleridir. Bu tesiste üniversitelerden ve araştırma enstitülerinden gelen bilim insanları, çalışmalarını doğrultusunda ışın hatlarında analizleri yapılmaktadır. Işın hattı, 4,5 keV ile 30 keV arasındaki enerji aralığını kapsayan sert X-ışınları için optimize edilmiştir ve tüm alanlarda X-ışını spektroskopik çalışmaları için ayrılmıştır. Depolama halkası 133 metre genişliğe sahiptir ve 2,5 GeV enerji üretilmektedir. Karakterizasyonun gerçekleştiği XAFS/XRF ışın hattında ise özellikle X-ışını soğurma spektroskopisi ölçümlerinin yapılmaktadır. Bu hatta 4,7 – 30 keV arasında enerji aralığında ve 10^9 - 10^{12} ph/s foton akısı erişim sağlamaktadır. Ayrıca, 64 elementi algılayan hassas çoklu silikon dedektör ile birçok araştırmaya olanak sağlamaktadır. (Schopper, 2017). SESAME sinkrotron tesisinin görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3. 6: (a) SESAME sinkrotron tesisinin görüntüsü (Einfeld vd., 2012) (b) bükülmüş mıknatısın (kırmızı) ve dört kutuplu odaklayıcının (yeşil) görüntüsü (c) XAFS/XRF ışın hattındaki optik elemanlarının görüntüsü

3.2.2.1 Transmisyon ve floresans modunda ölçümler için ön hazırlık

Ölçümlerin gerçekleştiği XAFS/XRF hattında sırasıyla ZnO tozu ve ince film için transmisyon ve floresans modu olmak üzere iki farklı modda ölçüm yapılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. İlk olarak numunelerin farklı kalınlıklarda ve homojenlikte olması nedeniyle transmisyon modunda Zn K-kenarında oda sıcaklığı XAS ölçümü yapılmıştır. Pelet haline getirilen tozlar Şekil 3.7’de görüldüğü gibi teflon tutuculara yerleştirilerek kapton bant ile kapatılmıştır. Sonrasında, floresans modda yapılan ölçümlerde FTO alttaş üzerinde büyütülmüş ince filmler tutucu üzerine sabitlenmiştir. XANES bölgesindeki kenar kaymalarının ve EXAFS bölgesindeki bağ uzunluklarının hatasız belirlenmesi için dedektör 45° açı ile hizalaması yapılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 3. 7: (a) Transmisyon modunda ölçülen peletlerin tutucuya yerleştirilmesi (b) ölçülen pelet numunelerin yerleşmiş hali (c) ölçülen pelet numunelerin kapton bant yapıştırılmış görüntüsü (d) Florensans mod ölçüm deney düzeneği (e) ölçülen ince film örnekleri

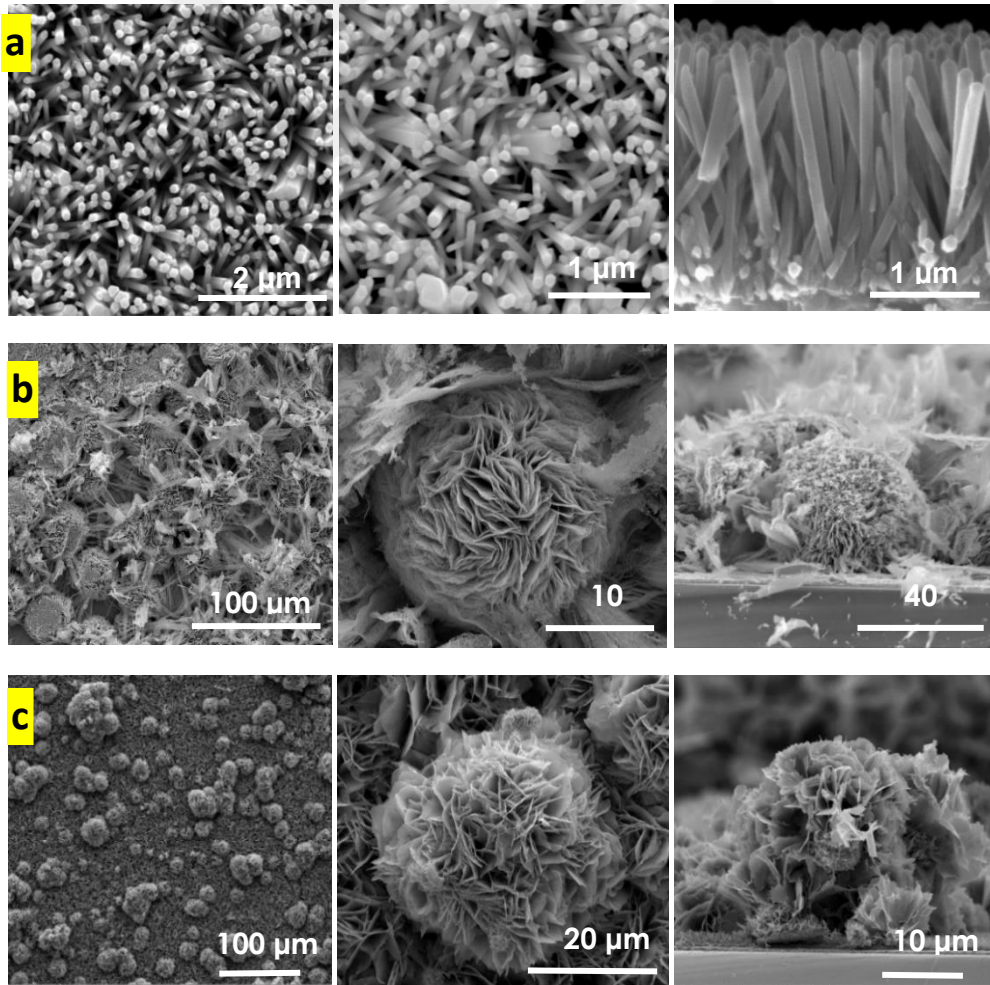
3.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Tez kapsamında üç ince film ve üç toz pelet numunesi olmak üzere altı örneğin X-ışını soğurulması incelenmiştir. Kimyasal banyo yöntemi ile sentezlenmiş ZnO nanoçubuk, nanoçiçek, nanolevha yapılar deneysel yöntemler bölümünde belirttiği gibi FTO cam alttaş üzerinde üretilmiştir. İnce film ile üretilen numunelerin verileri florensans modda elde edilmiştir. Ham X-ışını soğurma spektroskopisi verilerinin işlenmesinde ve analizinde DEMETER programı ATHENA ve ARTEMIS yazılımları kullanılmıştır. Elde edilen veriler tüm morfolojiler kendi aralarında ve ince film-toz olarak değerlendirilmiştir.

3.3.1 Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin SEM görüntüsü

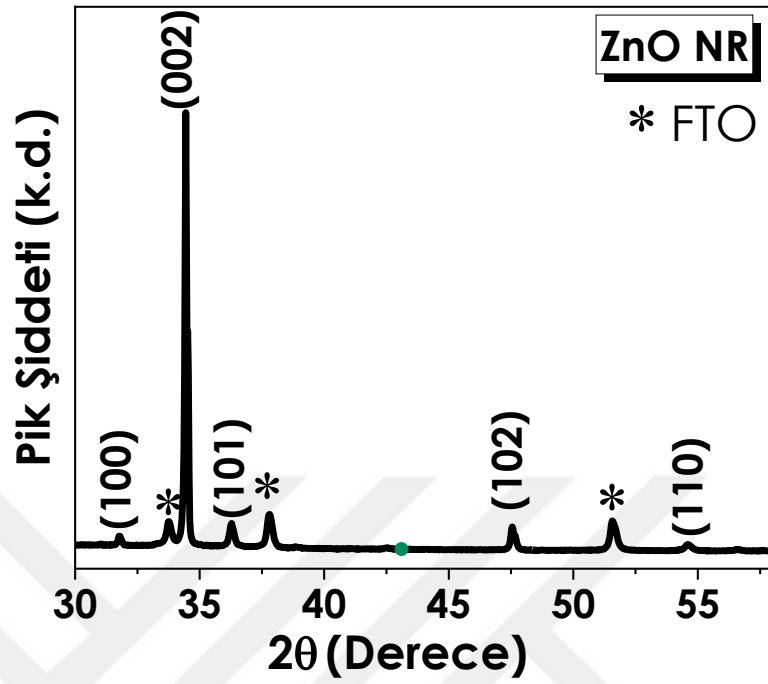
Yüzey morfoloji ve kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG cihazı ile elde edilmiştir. Farklı çinko kaynaklarının

kullanımının morfolojinin üzerine etkisi Şekil 3.8’de açıkça görülmektedir. Başka bir deyişle, anyonik türdeki değişim ZnO oluşumunda morfolojiyi doğrudan etkilmektedir. Çinko klorür kaynağı ile sentezlenen nano çubuk yapısı morfolojiler arasında en üniform ve en homojen olan yapıdır. ZnO nanoçubuğun çapı yaklaşık olarak 100 nm uzunluğu 1,4 μm ’dir. Çinko asetat kaynağı ile sentezlenen nano yapıda iç içe girerek topak oluşturmuş yaklaşık 100 μm çapında nanolevhalar vardır. Görünüm olarak çinko heksahidrat kaynağı ile sentezlenen nanoçiçek yapıyı andırırsa da film üzerinde daha seyrek bir oluşumu vardır. Bu durumun büyüme mekanizmalarının farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. (Yolaçan ve Demirci Sankir, 2017) (Yi vd., 2005) (Abdullayeva vd., 2019). EDAX verilerine baktığımızda sırasıyla nanolevha (NS), nanoçiçek (NF) ve nanoçubuk (NR) yapılarının en yüksek Zn atomik yüzdesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Nanolevhanın yapısında oksijen boşlukları (vacancy), nanoçubuk yapısında çinko boşluklarına sahip olduğu görülmektedir.

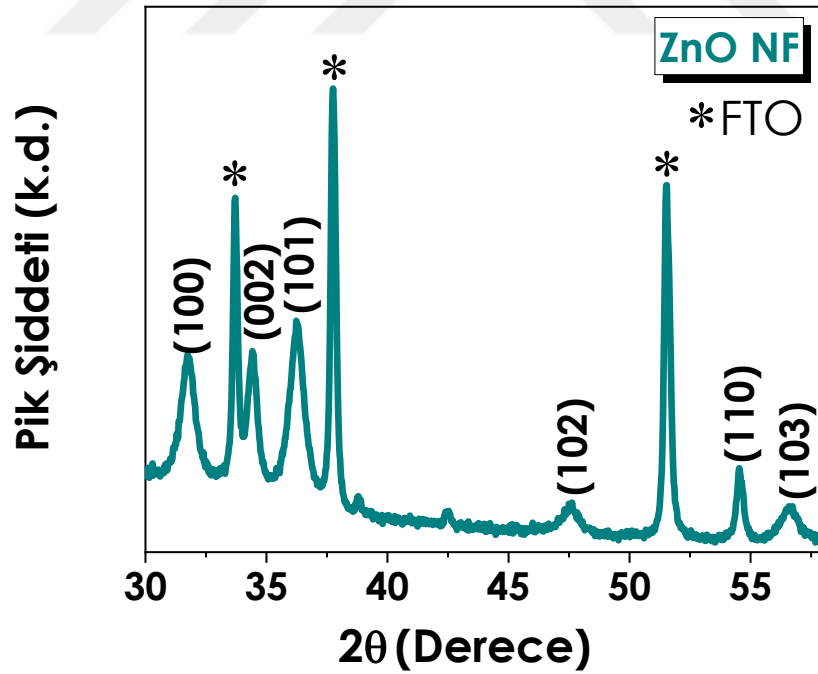


Şekil 3. 8 : Farklı morfolojilerdeki ZnO nanorod (a), nanolevha (b) ve nanoçiçek (c) yapılarının üst ve kesit SEM görüntüleri

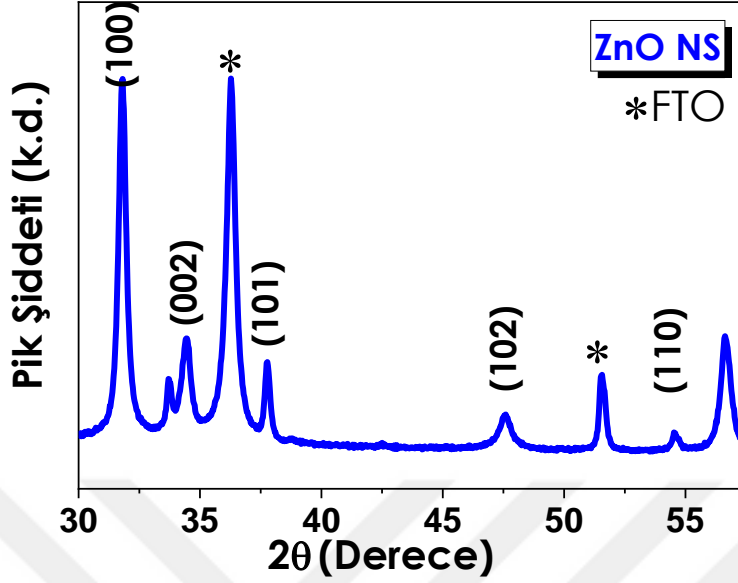
3.3.2 Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin XRD spektralleri



Şekil 3. 9: ZnO nanoçubuk (NR) ince filmin XRD spektrasi



Şekil 3. 10: ZnO nanoçiçek (NF) ince filmin XRD spektrasi

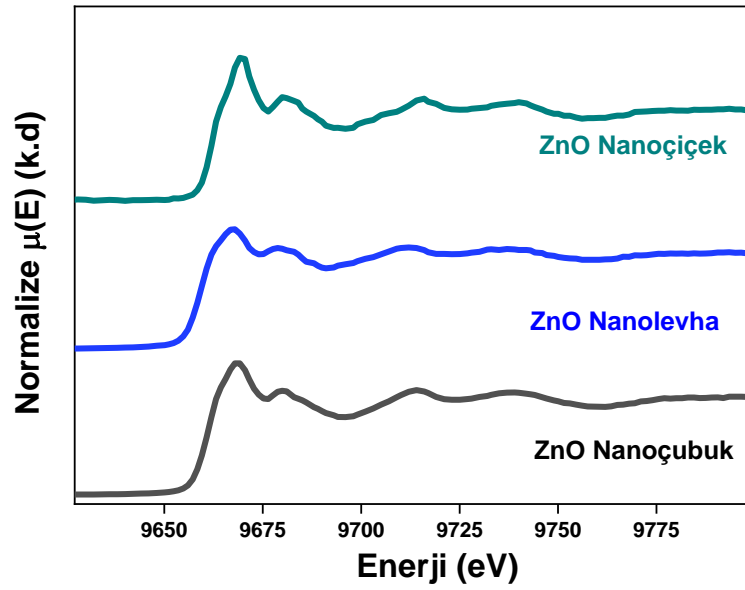
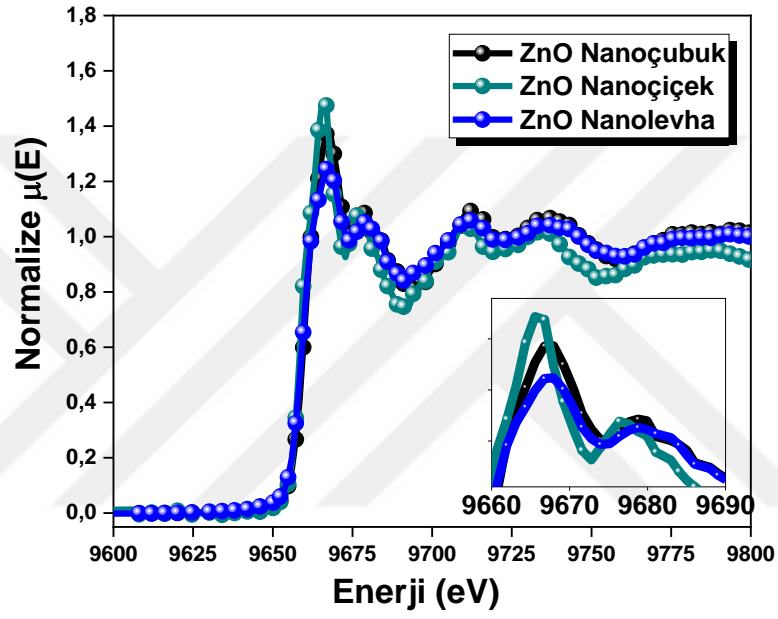


Şekil 3. 11: ZnO Nanolevha (NS) ince filmin XRD spektrasi

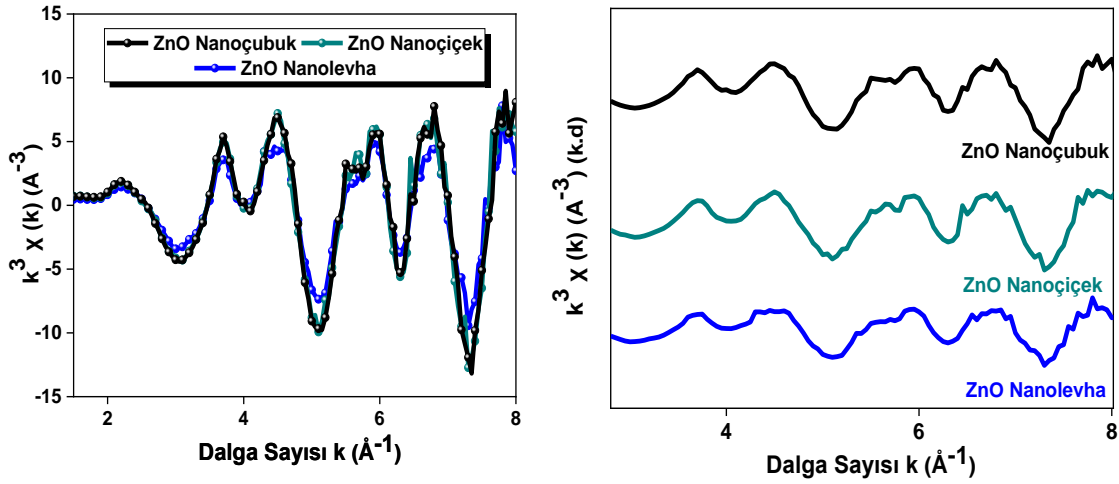
ZnO nanoçubuk, nanoçiçek ve nanolevhanın kristal yapısını incelemek için Panalytical X'pert Pro MPD X-ışını difraktometresi (XRD) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. XRD ölçümleri 15° - 70° aralığında $3^\circ/\text{dak}$ tarama hızıyla yapılmıştır. ZnO nanoçubuğun XRD spektrasında hegzagonal vürzite yapılarına uygun [100], [002] ve [101] karakteristik pikleri oluşmuştur (Şekil 3.9). Keskin [002] piki tek boyutlu (1-D) yapının büyüme yönünü doğrulamaktadır (Abdullayeva vd., 2019). ZnO nanoçiçek NR kırınım piklerine kıyasla daha düşük hegzagonal vürzite yoğunluğuna sahiptir. Bu durum nanoçubuğa kıyasla FTO cam üzerinde daha az yoğunlukta olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 3.10). ZnO nanolevhanın hegzagonal yapısına bakıldığında ise, yaklaşık 31.8° (100), 34.4° (002), 36.3° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.9° (103) ve 67.9° (112) derecelerde karakteristik kırınım pikleri mevcuttur (Şekil 3.11).

3.3.3 Farklı morfolojilerdeki ZnO ince filmlerin X-ışını soğurması

ZnO yapıların normalize edilmiş X-ışını soğurma verileri 9600 ile 9800 eV arasında değerlendirilmiş olup bu yapıların morfolojilerine göre karşılaştırma spektrumları Şekil. 3.11’de gösterilmektedir.



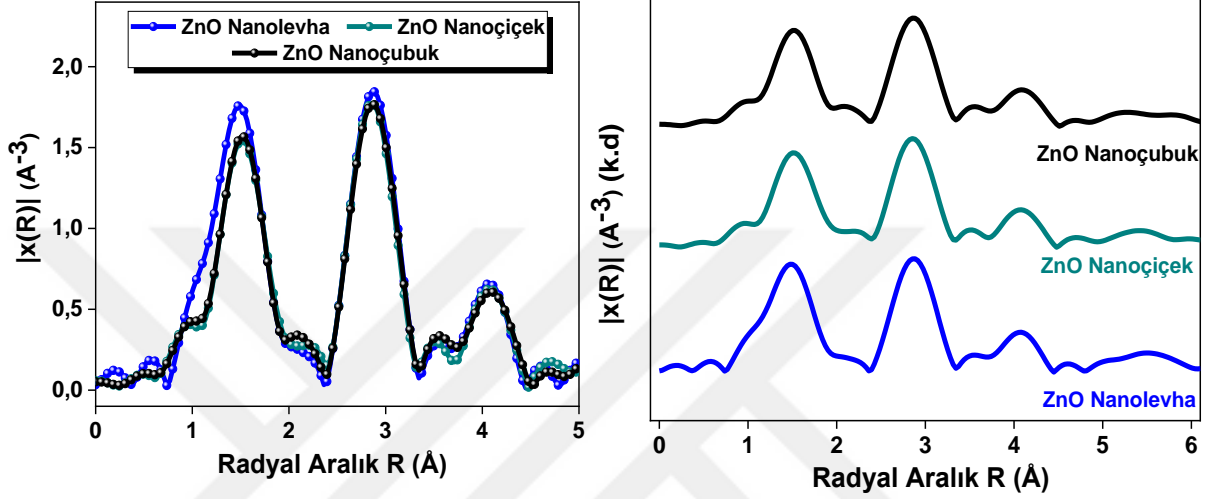
Şekil 3. 12: Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin (nanoçubuk, nanotel, nanoçiçek, nanolevha) Zn-K kenarında normalize X-ışını soğurma karşılaştırma grafiği



Şekil 3. 13: Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin (nanoçubuk, nanoçiçek, nanolevha) saçılma şiddeti karşılaştırma grafikleri

Zn atomlarının 3d yörüngeleri tam doludur ve Fermi enerji seviyesinin altındadır. ZnO yarıiletkeninde ise çinko atomlarının oksitleri (Zn^{+2}) ise 3d bağlanma için boş durumlara sahip olmaktadır. Dolayısıyla, çekirdek seviyelerinden uyarılan bir elektronun d-seviyelerinde son bir duruma sahip olması gerektiği düşünülmektedir. (C. Tuc Altaf vd., 2021). Ancak, s elektronlarının d kabuklarında yer değiştirmesini yasaklayan kuantum seçme kuralları nedeniyle 1s'den 3d'ye geçiş yasaktır (Erat vd., 2021). Dolayısıyla, diğer 3d grubu metallerde görülen durum Zn atomunun soğurma spektrumlarında görülmemektedir. Zn atomunda gözlenen karakteristik pikler 1s çekirdek elektronu boş 4p seviyelerine karşılık gelmektedir. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi 1s çekirdek elektronunun boş 4p seviyelerine karşılık gelen son duruma geçişinin bir sonucu olarak farklı morfolojilerdeki ince filmler için elde edilen normalize edilmiş XANES bölgesi spektrumları gösterilmektedir (H. Liu vd., 2013). Tüm yapıların soğurma kenarlarının yükselişi 9653 eV'de başlamaktadır ve grafikteki spektrumlarına baktığımızda tamamında 9661 eV'da kenarlarda belirgin bir bükülme vardır. Kenarlardaki bükülmenin varlığı Zn atomlarındaki tamamen dolu 3d orbitaller nedeniyle wurtzite kristal yapısındaki bağların asimetrisine bağlanmaktadır (Sun vd., 2013). Ayrıca, spektrumların ana soğurma piklerine baktığımızda, nanoçiçek yapıda 9665 eV, diğer tüm morfolojilerde 9666 eV değerlerinde maksimum noktaya erişmiştir. Bu durum morfoloji değişimiyle elektron bant yapısının değişiminden kaynaklı olmasına bağlanmaktadır (Yadav vd., 2016a).

Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerin saçılma grafikleri $2-8 \text{ \AA}^{-1}$ aralığında değerlendirilmiştir. Saçılma spektrumlarında senkron bir şekilde veri dalgalanmasının olduğu görülmektedir. ZnO nanoçubuk, nanoçiçek ve nanotel ince filmlerinde ihmal edilebilir düzeyde faz kayması görülmektedir. ZnO nanolevha ince filmde ise $k=6 \text{ \AA}^{-1}$ ile 8 \AA^{-1} arasında bozulmalar mevcuttur. Bu bozulmalar Zn atomlarının yakınındaki atomlardaki küçük bozulmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Gaur vd., 2013)

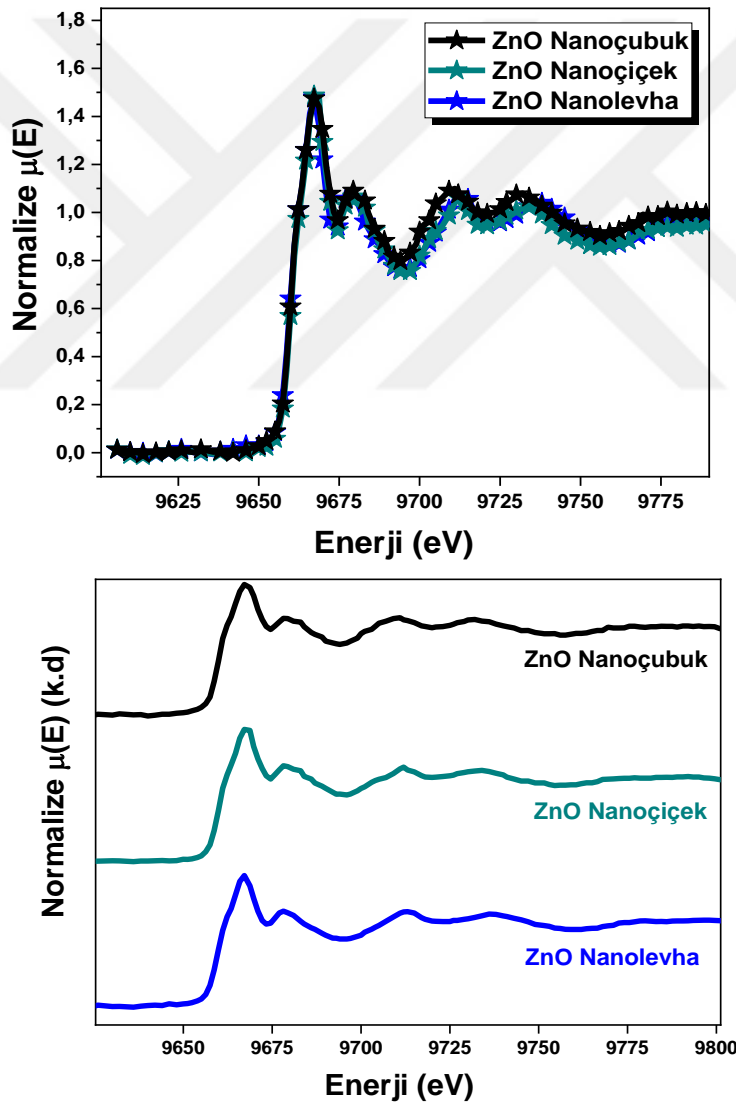


Şekil 3. 14: Fourier dönüşümlü EXAFS radyal dağılım fonksiyonunun karşılaştırma grafiği

Ayrıca, ATHENA ve ARTEMIS yazılımı ile saçılma verileri işlenerek Fourier dönüşümleri yapılmıştır (Şekil 3.14). Bu dönüşüm spektrumlarını ile Zn ve O atomlarının arasındaki mesafe ve konumları belirlenmektedir. Fourier dönüşüm grafiğine baktığımızda ZnO wurtzite yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir (Eun Suk Jeong vd., 2010). Grafiğe göre birinci pik Zn-O, ikinci pik ise Zn-Zn arasındaki bağ uzunlukları hakkında bilgi vermektedir. Nanoçubuk, nanoçiçek ve yapıları birinci kabukta yaklaşık $1,53 \text{ \AA}$, nanolevha ise $1,50 \text{ \AA}$ uzunluğa sahiptir. Nanolevhada $k^3-x(k)$ XAFS saçılma spektrumları ile uyumlu olarak faz kayması görülmektedir. Zn-Zn bağına baktığımızda ise $2,93 \text{ \AA}$ uzunluk ile koordine edilmektedir.

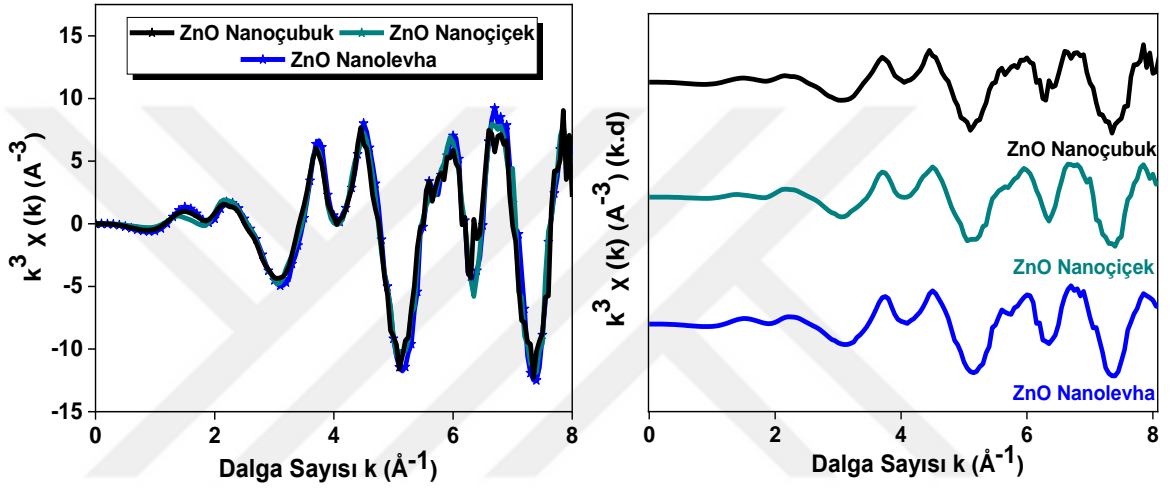
3.3.4 Farklı morfolojilerdeki ZnO toz peletlerin X-ışını soğurması

Transmisyon modunda yapılan ölçümler sonucunda elde edilen normalize edilmiş X-ışını soğurma verileri 9600 ile 9800 eV arasında incelenmiştir. Şekil 3.14’de verilen grafiğe göre XANES spektrumları ikinci pikin olduğu bölgeye kadar olan yeri temsil etmektedir. Bu bölge 9655-9680 eV aralığına karşılık gelmektedir. İlk bükülmenin olduğu yer (9660 eV) ve yan yana iki keskin pik (9669 – 9678 eV) Zn-K kenarının karakteristik pikleridir. Bu pikler Zn çekirdek elektronlarının 1s'den boş 4p durumlarına uyarılmasına bağlanmaktadır. Nanoyapıların X ışını soğurmalarını kendi arasında kıyasladığımızda ayırt edilebilir bir fark gözlemlenmemiştir. 9690 eV sonrasında nanoçubuk yapıda kayma görülmektedir (Şekil 3.15).

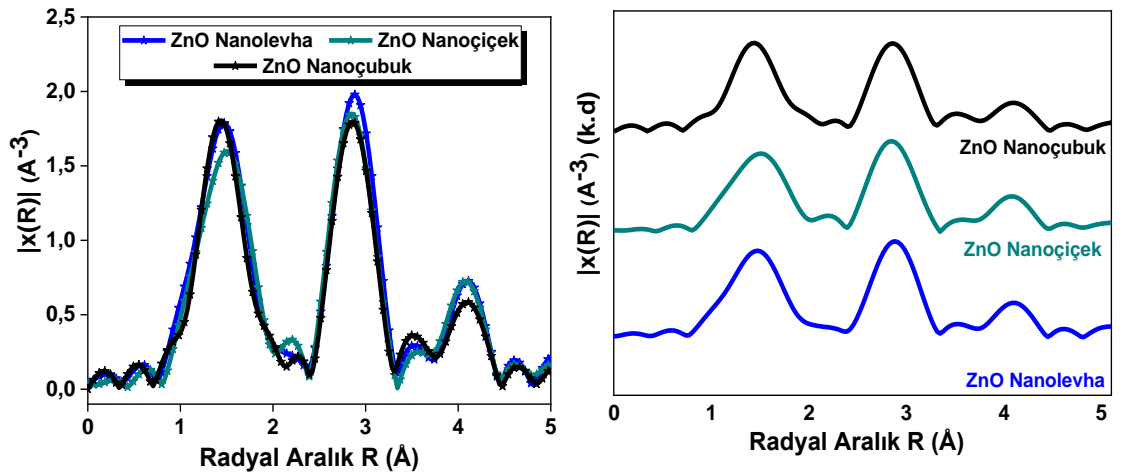


Şekil 3. 15: Farklı morfolojideki ZnO toz peletlerin (nanoçubuk, nanotel, nanoçiçek, nanolevha) Zn-K kenarında normalize X-ışını soğurma karşılaştırma grafiği

ZnO nanoyapıların yerel atomik yapısını daha ayrıntılı incelemek için bilgisayar destekli data işleme programı ATHENA-ARTEMİS programı kullanılarak $k^3 \cdot X(k)$ -dalga sayısı XAFS saçılma spektrumları formatına dönüştürülmüştür (Ravel ve Newville, 2005). Saçılma spektrumlarına bakıldığında floresans modda yapılan ölçüme benzer şekilde senkronize bir veri dalgalanması görülmektedir. Ayrıca, ZnO nanoçubuk, nanoçiçek ve nanotel toz peletlerin spektrumlarında ihmal edilebilir düzeyde faz kayması oluşurken, ZnO nanolevha spektrumunda benzer şekilde $k=6\text{\AA}^{-1}$ ile 7\AA^{-1} arasında bozulmalar mevcuttur (Şekil 3.16).



Şekil 3. 16: Farklı morfolojideki ZnO toz peletlerin (nanoçubuk, nanoçiçek, nanolevha) saçılma şiddeti karşılaştırma grafikleri



Şekil 3. 17: Fourier dönüşümlü EXAFS radyal dağılım fonksiyonunun karşılaştırma grafiği

Farklı ZnO nanoyapılarının Zn-K kenarındaki yapısal farklılıkları nicel olarak belirlemek için saçılma verileri Fourier dönüşümlü hale getirilmiştir (Şekil 3.17). Fourier dönüşüm grafiğinde Zn-O bağ uzunluğunu temsil eden birinci pike baktığımızda birinci kabukta bulunan ve Zn atomun çevreleyen O atomları arası mesafe yaklaşık 1,48 Å olarak belirlenmiştir. (E. S. Jeong vd., 2008). Nanoçiçek için diğer yapılara kıyasla dalga yoğunluğu daha düşüktür fakat belirlenen bağ uzunluğu 0,2 Å daha fazladır. İkinci pik 12 komşu Zn-Zn atomu bağının uzunluğunu temsil etmektedir ve tüm nanoyapılar yaklaşık olarak 2,9 Å uzunluğa sahiptir.



4. SONUÇLAR

Solar redoks akış bataryalarında genellikle geniş yasak bölge bant aralığına sahip TiO_2 ($\sim 3,2$ eV) veya daha dar yasak bölge bant aralığına sahip ancak oldukça toksik olan kadmiyum sülfür (CdS) fotoanotlar kullanılmıştır. Temiz enerji motivasyonu ile yürütülen bu tez çalışması kapsamında, uygun bant aralığına sahip, çevreye duyarlı indiyum sülfür (In_2S_3) ve hibrit titanyum dioksit-indiyum sülfür ($\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$) yarı iletken ince filmler geliştirilmiştir. In_2S_3 tabakası ise solüsyon temelli maliyet etkin bir yöntem olan ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile farklı pas sayılarında üretilerek kalınlık optimizasyonu yapılmıştır. Vanadyum elektroliti ile en uyumlu fotoanotun 75 P ile üretilen In_2S_3 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, optik ve fotoelektrokimyasal testlerde benzer şekilde en iyi performans 75 P In_2S_3 ile elde edilmiştir. Kalınlığın artması ile soğurma kapasitesinde artış görülmüştür. Ancak, vanadyum çözeltilisinin asidik doğası sebebiyle kısa bir süre içerisinde In_2S_3 filminin yapısında bozulmalar oluşmaktadır. Bozulmaların giderilmesi için RF saçırma ve döndürmeli kaplama yöntemleri ile sırasıyla, yoğun ve mezofor TiO_2 tabakası eklenmiştir. $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ fotoanot ile akım yoğunluğunda %18 artış görülerek dayanıklılığında artış gözlemlenmiştir. En yüksek akım yoğunluğuna sahip 75 P $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ fotoanot ile %20 kuantum verimi (IPCE) elde edilmiştir. Farklı pas sayılarındaki $\text{TiO}_2 / \text{In}_2\text{S}_3$ fotoanotların foto dönüşüm verimleri (% ABPE) araştırılmıştır. Pas sayısının artması ile dönüşüm verimliliğinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, 75 P $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ fotoanot serpantin kanal yapısına sahip solar redoks akış bataryasına entegre edilerek şarj-deşarj performansları belirlenmiştir. Şarj esnasında maksimum $0,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foto akım yoğunluğuna ulaşıp %100'e yakın kulombik verim elde edilmiştir.

Tez çalışmasının son bölümünde, ENARLAB'da RF saçırma ve solüsyon temelli kimyasal banyo yönetimi ile farklı nano yapıdaki ZnO toz pelet ve ince film sentezlenmiştir. Bu nano yapıların SESAME (Orta Doğu'da Deneysel Bilim ve Uygulamaları Sinkrotron Merkezi, Amman/Ürdün) XAFS / XRF ışın hattında gerçekleştirilmiştir. ZnO nanoçubuk, nanoçiçek, nanolevha yapılarının X-ışını soğurma spektrumları karşılaştırılmıştır. Fourier dönüşüm EXAFS spektrumlarını ile X ışını soğurma etkisi belirlenip Zn ve O atomlarının arasındaki bağ uzunlukları belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Fusijhima, A., Honda, K.,** (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor **Electrode**, *Nature*, **238(5358)**, 38–40.
- Abdellatif, M., Najdawi, M. Al, Momani, Y., Aljamal, B., Abbadi, A., Harfouche, M., Paolucci, G.,** (2022). Operational status of the X-ray powder diffraction beamline at the SESAME synchrotron, *Journal of Synchrotron Radiation*, **29(2)**, 1–8.
- Abdullayeva, N., Altaf, C. T., Mintas, M., Ozer, A., Sankir, M., Kurt, H., Sankir, N. D.,** (2019). Investigation of Strain Effects on Photoelectrochemical Performance of Flexible ZnO Electrodes, *Scientific Reports*, **9(1)**, 1–14.
- Abdullayeva, N., Tuc Altaf, C., Kumtepe, A., Yilmaz, N., Coskun, O., Sankir, M., ... Demirci Sankir, N.,** (2020). Zinc Oxide and Metal Halide Perovskite Nanostructures Having Tunable Morphologies Grown by Nanosecond Laser Ablation for Light-Emitting Devices, *ACS Applied Nano Materials*, **3(6)**, 5881–5897.
- Abdullayeva, N., Kumtepe, A., Altaf, C. T., Seckin, H., Sankir, N. D., Sankir, M.,** (2020). Dual-Ionomer-Based Device: Acetylcholine Transport and Nonenzymatic Sensing, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **12(44)**, 50039–50051.
- Altaf, C. T., Abdullayeva, N., Sankir, M., Sankir, N. D.,** (2021). CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆–CsPbBr₃ composite perovskite sensitization of 3D-ZnO nanostructures for enhanced photoluminescence emission, *Journal of Luminescence*, **239(43)**.
- Altaf, C. T., Faraji, M., Kumtepe, A., Abdullayeva, N., Yilmaz, N., Karagoz, E., ... Sankir, N. D.,** (2020). Highly efficient 3D-ZnO nanosheet photoelectrodes for solar-driven water splitting: Chalcogenide nanoparticle sensitization and mathematical modeling, *Journal of Alloys and Compounds*, **828**, 154472.

- Altaf, C. T., Yolacan, D., Sankir, N. D.,** (2019). Decoration of 3D ZnO nanoelectrodes with CuInS₂ for solar water splitting, *Materials Letters*, 236, 710–714.
- Tuc Altaf, C., Abdullayeva, N., Coskun, O., Kumtepe, A., Yildirim D., Erdem, E., Liu, M., Bozbey, A., Agar, E., Sankir, M., Sankir., N D.,** (2021). Efficiency enhancement in photoelectrochemical water splitting: Defect passivation and boosted charge transfer kinetics of zinc oxide nanostructures via chalcopyrite/chalcogenide mix sensitization, *Phys. Rev. Materials*, 5(12), 125403
- Amy, L., Favre, S., Gau, D. L., Faccio, R.,** (2021). The effect of morphology on the optical and electrical properties of sodium titanate nanostructures, *Applied Surface Science*, 555, 149610.
- Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N. D.,** (2014). Conventional and rapid thermal annealing of spray pyrolyzed copper indium gallium sulfide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 461–468.
- Azevedo, J., Seipp, T., Burfeind, J., Sousa, C., Bentien, A., Araújo, J. P., Mendes, A.,** (2016). Unbiased solar energy storage: Photoelectrochemical redox flow battery, *Nano Energy*, 22, 396–405.
- Bard, A. J.,** (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors, *Journal of Photochemistry*, 10(1), 59–75.
- Benfield, R. E., Grandjean, D., Kröll, M., Pugin, R., Sawitowski, T., Schmid, G.,** (2001). Structure and bonding of gold metal clusters, colloids, and nanowires studied by EXAFS, XANES, and WAXS, *Journal of Physical Chemistry B*, 105(10), 1961–1970.
- Bhardwaj, R., Bharti, A., Singh, J. P., Chae, K. H., Goyal, N.,** (2020). Influence of Cu doping on the local electronic and magnetic properties of ZnO nanostructures, *Nanoscale Advances*, 2(10), 4450–4463.
- Calas, G., Brown, G. E., Waychunas, G. A., Petiau, J.** (1987). X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals, *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(1), 19–29.

- Cao, L., Skyllas-Kazacos, M., Wang, D. W.,** (2018). Solar Redox Flow Batteries: Mechanism, Design, and Measurement, *Advanced Sustainable Systems*, 2(8–9).
- Carlomagno, I., Antonelli, M., Aquilanti, G., Bellutti, P., Bertuccio, G., Borghi, G., ... Meneghini, C.,** (2021). Trace-element XAFS sensitivity: A stress test for a new XRF multi-detector, *Journal of Synchrotron Radiation*, 28, 1811–1819.
- Chang, T. C., Zhang, J. P., Fuh, Y. K.,** (2014). Electrical, mechanical and morphological properties of compressed carbon felt electrodes in vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 245, 66–75.
- Chen, C. H., Yaji, K., Yamasaki, S., Tsushima, S., Fujita, K.,** (2019). Computational design of flow fields for vanadium redox flow batteries via topology optimization, *Journal of Energy Storage*, 26(July), 100990.
- Cheng, K. C., Law, W. C., Yong, K. T., Nevins, J. S., Watson, D. F., Ho, H. P., Prasad, P. N.,** (2011). Synthesis of near-infrared silver-indium-sulfide (AgInS₂) quantum dots as heavy-metal free photosensitizer for solar cell applications, *Chemical Physics Letters*, 515(4–6), 254–257.
- Cornelius, T. W., Thomas, O.,** (2018). Progress of in situ synchrotron X-ray diffraction studies on the mechanical behavior of materials at small scales, *Progress in Materials Science*, 94, 384–434.
- Dai, J., Dong, Y., Gao, P., Ren, J., Yu, C., Hu, H., ... Teng, X.** (2018). A sandwiched bipolar membrane for all vanadium redox flow battery with high coulombic efficiency, *Polymer*, 140, 233–239.
- Durant, B. K., She, Y., Wang, P., Kraus, T., Parkinson, B. A.,** (2019). Solar Charged Redox Flow Battery: A Tandem Photoelectrochemical Approach, *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5), H3001–H3008.
- Eifert, L., Jusys, Z., Behm, R. J., Zeis, R.,** (2020). Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: A DEMS study, *Carbon*, 158, 580–587.

- Einfeld, D., Sarraf, R. H., Attal, M., Hashemi, H., El-Sisi, A., Amro, A., ... Aladwan, A.,** (2002). The new upgrade of SESAME.
- Erat, S., Ozkendir, O. M., Yildirimcan, S., Gunaydin, S., Harfouche, M., Demir, B., Braun, A.,** (2021). Study on crystallographic and electronic structure of micrometre-scale ZnO and ZnO:B rods via X-ray absorption fine-structure spectroscopy, *Journal of Synchrotron Radiation*, 28, 448–454.
- Fang, G., Liu, Z., Han, C., Ma, X., Lv, H., Huang, C., ... Wang, P.,** (2020). CoNiO₂ as a novel water oxidation cocatalyst to enhance PEC water splitting performance of BiVO₄, *Chemical Communications*, 56(64), 9158–9161.
- Fang, Z., Hu, X., Yu, D.,** (2020). Integrated Photo-Responsive Batteries for Solar Energy Harnessing: Recent Advances, Challenges, and Opportunities, *ChemPlusChem*, 85(4), 600–612.
- Farley, N. R. S., Edmonds, K. W., Freeman, A. A., Van Der Laan, G., Staddon, C. R., Gregory, D. H., Gallagher, B. L.,** (2008) Magnetic properties of sol-gel-derived doped ZnO as a potential ferromagnetic semiconductor: A synchrotron-based study, *New Journal of Physics*, 10.
- Feng, H., Jiao, X., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., Ye, D., Zhang, B.,** (2018). A microfluidic all-vanadium photoelectrochemical cell with multi-nanostructured TiO₂ photoanode, *Journal of Power Sources*, 404(September), 1–6.
- Feng, H., Jiao, X., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., Ye, D., ... Zhang, W.,** (2019). A microfluidic all-vanadium photoelectrochemical cell with the N-doped TiO₂ photoanode for enhancing the solar energy storage, *Journal of Power Sources*, 419 2017, 162–170.
- Frenkel, A. I.,** (2012). Applications of extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy to studies of bimetallic nanoparticle catalysts, *Chemical Society Reviews*, 41(24), 8163–8178.
- Gaur, A., Shrivastava, B. D., Nigam, H. L.,** (2013). X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy – A Review, *Proc Indian Natn Sci Acad Spl. Issue, Part B*, 79(4), 921–966.

- Gencten, M., Sahin, Y.,** (2020). A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery, *International Journal of Energy Research*, 44(10), 7903–7923.
- Guijarro, N., Prévot, M. S., Sivula, K.,** (2015). Surface modification of semiconductor photoelectrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(24), 15655–15674.
- Habekost, A.,** (2018). Vanadium Redox Flow Batteries with Different Electrodes and Membranes, *World Journal of Chemical Education*, 6(1), 8–13.
- Harfouche, M., Farges, F., Crocombette, J. P., Flank, A. M.,** (2005). XAFS and molecular dynamics study of natural minerals, analogues of ceramics for nuclear waste storage, *Physica Scripta T*, T115, 928–930.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A.,** (2005). TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 44(12), 8269–8285.
- He, H., Tian, S., Tarroja, B., Ogunseitan, O. A., Samuelsen, S., Schoenung, J. M.,** (2020). Flow battery production: Materials selection and environmental impact, *Journal of Cleaner Production*, 269, 121740.
- Hisatomi, T., Kubota, J., Domen, K.,** (2014). Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7520–7535.
- Jeong, E. S., Yu, H. J., Han, S. W., An, S. J., Yoo, J., Kim, Y. J., Yi, G. C.,** (2008). Local structural properties of ZnO nanoparticles, nanorods and powder studied by extended X-ray absorption fine structure, *Journal of the Korean Physical Society*, 53(1), 461–465.
- Jeong, Eun Suk, Yu, H. J., Kim, Y. J., Yi, G. C., Choi, Y. D., Han, S. W.,** (2010). Local structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(5), 3562–3565.
- Jia, C., Liu, J., Yan, C.,** (2010). A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 195(13), 4380–4383.

- Jiang, S., Sun, H., Wang, H., Ladewig, B. P., Yao, Z.,** (2021). A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes, *Chemosphere*, 282, 130817.
- Joseph, D., Basu, S., Jha, S. N., Bhattacharyya, D.,** (2012). Chemical shifts of K-X-ray absorption edges on copper in different compounds by X-ray absorption spectroscopy (XAS) with Synchrotron radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 274, 126–128.
- Joy, J., Mathew, J., George, S. C.,** (2018). Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(10), 4804–4817.
- Jrad, F., Naceur, J. Ben, Ouertani, R., Chtourou, R.,** (2019). Photo-electrochemical impedance spectroscopy analysis of hydrothermally synthesized β -In₂S₃ thin film photo-anodes, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 114(May), 113585.
- Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., Scheel, H. J.,** (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase, *Journal of the American Chemical Society*, 118(28), 6716–6723.
- Ketenoğlu, D.,** (2019). Sinkrotron Işınımı: Depolama Halkasından Sert X-ışını Demet Hattına, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 24(3), 75–88.
- Khataee, A., Azevedo, J., Dias, P., Ivanou, D., Dražević, E., Bontien, A., Mendes, A.,** (2019). Integrated design of hematite and dye-sensitized solar cell for unbiased solar charging of an organic-inorganic redox flow battery, *Nano Energy*, 62, 832–843.
- Kim, G., Oh, M., Park, Y.,** (2016). Solar-rechargeable battery based on photoelectrochemical water oxidation: Solar water battery, *Scientific Reports*, 6, 1–9.
- Kim, S. C., Paick, J., Yi, J. S., Lee, D.,** (2022). Marked importance of surface defects rather than oxygen functionalities of carbon electrodes for the intrinsic

- vanadium redox kinetics in flow batteries, *Journal of Power Sources*, 520(2021), 230813.
- Koningsberger, D. C., Mojet, B. L., Van Dorssen, G. E., Ramaker, D. E.,** (2000). "XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis, *Topics in Catalysis*, 10(3–4), 143–155.
- Kumtepe, A., Altaf, C. T., Sahsuvar, N. S., Abdullayeva, N., Koseoglu, E., Sankir, M., Sankir, N. D.,** (2020). Indium Sulfide Based Photoelectrodes for All-Vanadium Photoelectrochemical Redox Flow Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 3(4), 3127–3133.
- Kuzmin, A., Chaboy, J.,** (2014). EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale, 1, 571–589.
- Li, T., Heenan, T. M. M., Rabuni, M. F., Wang, B., Farandos, N. M., Kelsall, G. H., ... Li, K.,** (2019). Design of next-generation ceramic fuel cells and real-time characterization with synchrotron X-ray diffraction computed tomography, *Nature Communications*, 10(1), 1–11.
- Li, W., Li, M., Hu, Y., Lu, J., Lushington, A., Li, R., Sun, X.,** (2018). Synchrotron-Based X-ray Absorption Fine Structures, X-ray Diffraction, and X-ray Microscopy Techniques Applied in the Study of Lithium Secondary Batteries, *Small Methods*, 2(8), 1700341.
- Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., Vankelecom, I.,** (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy and Environmental Science*, 4(4), 1147–1160.
- Liew, L. L., Sankar, G., Handoko, A. D., Goh, G. K. L., Kohara, S.,** (2012). Understanding the defect structure of solution grown zinc oxide, *Journal of Solid State Chemistry*, 189, 63–67.
- Lin, Y. Y., Feng, H., Chen, R., Ye, D. D., Zhang, B., Yu, Y. X., Li, J. W.,** (2019). A microfluidic all-vanadium photoelectrochemical cell with a full-spectrum-responsive Ti₂O₃ photoanode for efficient solar energy storage, *Science China Technological Sciences*, 62(9), 1628–1635.

- Liu, D., Wei, Z., Hsu, C. J., Shen, Y., Liu, F.,** (2014). Efficient solar energy storage using A TiO₂/WO₃ tandem photoelectrode in an all-vanadium photoelectrochemical cell, *Electrochimica Acta*, 136, 435–441.
- Liu, D., Wei, Z., Shen, Y., Sajjad, S. D., Hao, Y., Liu, F.,** (2015). Ultra-long electron lifetime induced efficient solar energy storage by an all-vanadium photoelectrochemical storage cell using methanesulfonic acid, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(40), 20322–20329.
- Liu, H., Zeng, F., Gao, S., Wang, G., Song, C., Pan, F.,** (2013). Contributions of magnetic properties in epitaxial copper-doped ZnO, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(31), 13153–13161.
- Liu, M., Lyons, J. L., Yan, D., Hybertsen, M. S.,** (2016). Semiconductor-Based Photoelectrochemical Water Splitting at the Limit of Very Wide Depletion Region, *Advanced Functional Materials*, 26(2), 219–225.
- Liu, Y., Wang, H., Xiang, Y., Lu, S.,** (2018). The effect of Nafion membrane thickness on performance of all tungsten-cobalt heteropoly acid redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 392(74), 260–264.
- Minggu, L. J., Wan Daud, W. R., Kassim, M. B.,** (2010). An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5233–5244.
- Ozkendir, O. Murat.,** (2020). Electronic structure study of Sn-substituted Li₂MnO₃ cathode material, *Materials Today Communications*, 24(2), 101241.
- Ozkendir, O M, Yildirimcan, S., Yuzer, A., Ocakoglu, K.,** (2016). Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles, *Progress in Natural Science: Materials International*, 26(4), 347–353.
- Peimanifard, Z., Rashid-Nadimi, S.,** (2015). Glassy carbon/multi walled carbon nanotube/cadmium sulphide photoanode for light energy storage in vanadium photoelectrochemical cell, *Journal of Power Sources*, 300, 395–401.
- Poccia, N., Chorro, M., Ricci, A., Xu, W., Marcelli, A., Campi, G., Bianconi, A.,** (2014). Percolative superconductivity in La₂CuO_{4.06} by lattice granularity

- patterns with scanning micro x-ray absorption near edge structure, *Applied Physics Letters*, 104(22).
- Poswal, A. K., Agrawal, A., Yadav, A. K., Nayak, C., Basu, S., Kane, S. R., Sahoo, N. K.,** (2018), Commissioning and first results of scanning type EXAFS beamline (BL-09) at INDUS-2 synchrotron source, *AIP Conference Proceedings*, 1591(1), 649–651.
- Ravel, B., Newville, M.,** (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4), 537–541.
- Sankir, Nurdan D., Aydin, E., Sankir, M., Bozbey, A.,** (2014). Influence of excitation frequency on structural and electrical properties of spray pyrolyzed CuInS₂ thin films, *Journal of Materials Processing Technology*, 214(9), 1879–1885.
- Sankir, Nurdan Demirci, Aydin, E., Ugur, E., Sankir, M.,** (2015). Non-toxic and environmentally friendly route for preparation of copper indium sulfide based thin film solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 468–474.
- Sarkar, J., Bhattacharyya, S.,** (2012). Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices *Minghui, Archives of Thermodynamics*, 33(4), 23–40.
- Scheinost, A. C., Claussner, J., Exner, J., Feig, M., Findeisen, S., Hennig, C., Stumpf, T.,** (2021). ROBL-II at ESRF: A synchrotron toolbox for actinide research, *Journal of Synchrotron Radiation*, 28,333–349.
- Schopper, H.,** (2017). The light of SESAME: A dream becomes reality, *La Rivista del Nuovo Cimento*, 40(4), 199–239.
- Schreck, S., Gavril, G., Weniger, C., Wernet, P.,** (2011). A sample holder for soft x-ray absorption spectroscopy of liquids in transmission mode, *Review of Scientific Instruments*, 82(10).
- Semiz, L., Demirci Sankir, N., Sankir, M.,** (2014). Influence of the basic membrane properties of the disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer

membranes on the vanadium redox flow battery performance,. *Journal of Membrane Science*, 468, 209–215.

Shaltout, A. A., Harfoushe, M., Ali, S. S. M., Karydas, A. G., Kregsamer, P., Wobrauschek, P., El Orabi, N. F., (2020). Elemental composition and source apportionment of atmospheric aerosols collected from urban and residential areas of Jordan using multi-secondary targets energy dispersive X-ray fluorescence, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 170, 105900.

Shao, H., Isobe, H., Kitahara, G., Fukui, H., Yoshiasa, A., (2021). XAFS and XRD study on Fe, Ni, and Ge in iron meteorite NWA 859, *Physics and Chemistry of Minerals*, 48(3), 1–10.

Shen, Y., Wei, Z., Liu, D., Almakrami, H., Liu, F., (2017). All-vanadium photoelectrochemical storage cells using dye sensitized geometry-enhanced TiO₂ nanobelts, *Materials Research Bulletin*, 96, 431–436.

Shi, X., Esan, O. C., Huo, X., Ma, Y., Pan, Z., An, L., Zhao, T. S., (2021). Polymer Electrolyte Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100926.

Shigematsu, T., (2019). The development and demonstration status of practical flow battery systems, *Current Opinion in Electrochemistry*, 18, 55–60.

Sigircik, G., Erken, O., Tuken, T., Gumus, C., Ozkendir, O. M., Ufuktepe, Y. 2015. "Electrosynthesis of ZnO nanorods and nanotowers: Morphology and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy studies, *Applied Surface Science*, 340, 1–8.

Sing, D. C., Meyers, J. P., (2013). Direct Measurement of Vanadium Crossover in an Operating Vanadium Redox Flow Battery, *ECS Transactions*, 50(45), 61–72.

Solís, D., Martín Jiménez, F. de P., Schrebler, R. S., Navarrete Astorga, E., López Escalante, M. C., Peinado Pérez, J. J., Dalchiale, E. A., (2020). Electrochemical growth of ZnO nanorod arrays onto transparent conductive IZO:Ga substrates, *Journal of the Electrochemical Society*.

- Stiefel, E. I.**, (1983). Are synchrotron radiation studies (including EXAFS) breakthroughs in structural studies of metalloproteins, *Inorganica Chimica Acta*, 79, 86.
- Sun, Z., Liu, Q., Yao, T., Yan, W., Wei, S.**, (2015). X-ray absorption fine structure spectroscopy in nanomaterials, *Science China Materials*, 58(4), 313–341.
- Sun, Z., Yan, W., Yao, T., Liu, Q., Xie, Y., Wei, S.** 2013., XAFS in dilute magnetic semiconductors, *Dalton Transactions*, 42(38), 13779–13801.
- Tuc Altaf, Ç., Demirci Sankir, N.**, (2019). Colloidal synthesis of CuInS₂ nanoparticles: Crystal phase design and thin film fabrication for photoelectrochemical solar cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18712–18723.
- Ulaganathan, M., Aravindan, V., Yan, Q., Madhavi, S., Skyllas-Kazacos, M., Lim, T. M.**, (2016). Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Advanced Materials Interfaces*, 3(1), 1500309.
- Urbain, F., Murcia-López, S., Nembhard, N., Vázquez-Galván, J., Flox, C., Smirnov, V., Morante, J. R.**, (2019). Solar vanadium redox-flow battery powered by thin-film silicon photovoltaics for efficient photoelectrochemical energy storage, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(4).
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L., Yang, Z.**, (2013). Recent progress in redox flow battery research and development, *Advanced Functional Materials*, 23(8), 970–986.
- Wang, Y., Jia, S., Wei, M., Peng, L., Wu, Y., Liu, X.**, (2020). Research progress on solidification structure of alloys by synchrotron X-ray radiography: A review, *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(2), 396–413.
- Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., Liu, Q.**, (2011). Redox flow batteries: A review, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10), 1137–1164.
- Wei, Z., Almakrami, H., Lin, G., Agar, E., Liu, F.**, (2018). An organic-inorganic hybrid photoelectrochemical storage cell for improved solar energy storage, *Electrochimica Acta*, 263, 570–575.

- Wei, Z., Liu, D., Hsu, C., Liu, F.,** (2014). All-vanadium redox photoelectrochemical cell: An approach to store solar energy, *Electrochemistry Communications*, 45, 79–82.
- Wei, Z., Shen, Y., Liu, D., Hsu, C., Sajjad, S. D., Rajeshwar, K., Liu, F.,** (2016). Geometry-enhanced ultra-long TiO₂ nanobelts in an all-vanadium photoelectrochemical cell for efficient storage of solar energy, *Nano Energy*, 26, 200–207.
- Wei, Z., Shen, Y., Liu, D., Liu, F.,** (2017). An All-vanadium Continuous-flow Photoelectrochemical Cell for Extending State-of-charge in Solar Energy Storage, *Scientific Reports*, 7(1), 1–9.
- Wu, X., Liu, P., Ma, L., Zhou, Q., Chen, Y., Lu, J., Yang, S. E.,** (2016). Two-dimensional modeling of TiO₂ nanowire based organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 152, 111–117.
- Yadav, A. K., Haque, S. M., Tripathi, S., Shukla, D., Ahmed, M. A., Phase, D. M., Bhattacharyya, D.,** (2016). Investigation of Fe doped ZnO thin films by X-ray absorption spectroscopy, *RSC Advances*, 6(78), 74982–74990.
- Yadav, A. K., Haque, S. M., Tripathi, S., Shukla, D., Ahmed, M. A., Phase, D. M., Bhattacharyya, D.,** (2016). Investigation of Fe doped ZnO thin films by X-ray absorption spectroscopy, *RSC Advances*, 6(78), 74982–74990.
- Yi, G. C., Wang, C., Park, W. Il.,** (2005). ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications, *Semiconductor Science and Technology*, 20(4).
- Yolaçan, D., Demirci Sankir, N.,** (2017). Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of 3D-hierarchical ZnO nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 474–483.
- Yong, Z., Liu, T., Uruga, T., Tanida, H., Qi, D., Rusydi, A., Wee, A. T. S.,** (2010). Ti-doped ZnO thin films prepared at different ambient conditions: Electronic structures and magnetic properties, *Materials*, 3(6), 3642–3653.
- Yu, Z., Cheng, S., Li, C., Li, L., Yang, J.,** (2019). Highly Efficient Solar Vapor Generator Enabled by a 3D Hierarchical Structure Constructed with

Hydrophilic Carbon Felt for Desalination and Wastewater Treatment, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(35), 32038–32045.

Zeng, Q., Lai, Y., Jiang, L., Liu, F., Hao, X., Wang, L., Green, M. A., (2020). Integrated Photorechargeable Energy Storage System: Next-Generation Power Source Driving the Future, *Advanced Energy Materials*, 10(14), 1–30.

Zhang, S., Chen, C., Zhou, Y., Qian, Y., Ye, J., Xiong, S., Zhang, X., (2018). TiO₂-Photoanode-Assisted Direct-Solar-Energy Harvesting and Storage in a Solar-Powered Redox Cell Using Halides as Active Materials, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(27), 23048–23054. research-article.

Zhong, M., Hisatomi, T., Kuang, Y., Zhao, J., Liu, M., Iwase, A., Domen, K., (2015). Surface modification of CoOx loaded BiVO₄ photoanodes with ultrathin p-type NiO layers for improved solar water oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 137(15), 5053–5060.

Zi Wei, Dong Liu, Yi Shen, Hsu Chia-jen, F. L., (2015). Carbon Coated TiO₂ Photoanodes for All-vanadium Redox Photoelectrochemical Cells as Efficient Solar Energy Storage Device, *ECS Transactions*, 66(8), 213–221.

Url-1<https://www.en-former.com/en/china-builds-the-battery/> alındığı tarih: 18 Şubat 2022