

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOYAPILI MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ, FOTOKATALİTİK VE  
FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Demet YOLAÇAN**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**

**AĞUSTOS 2017**



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Demet YOLAÇAN



## ÖZET

Yüksek Lisans

### NANOYAPILI MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ, FOTOKATALİTİK VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Demet YOLAÇAN

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

DANIŞMAN: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Tarih: AĞUSTOS 2017

Fotoelektrokimyasal güneş pilleri foto-hassas yarıiletken elektrot üzerine düşen güneş ışığının elektrik enerjisine çevrilmesi ile bu elektrotun içerisine yerleştirildiği elektrolit solüsyonundaki suyun hidroliz edilmesini sağlar. Başka bir deyişle güneş enerjisi kullanılarak hidrojen elde edilmiş olunur. Bu pillerin en önemli iki bileşeni foto-hassas çalışma elektrotu ile karşıt elektrottur. Elektrotların enerji bant kenar değerleri, fotokorozyon dayanımları, yüzey özellikleri gibi parametreler fotoelektrokimyasal güneş pillerinin verimini doğrudan etkiler. Tez çalışmasında nanoyapılı çalışma ve karşıt elektrotlar üretilerek bunların performansları incelenmiştir.

Çalışma kapsamında, nanoyapılı çalışma elektrotu olarak farklı morfolojilerde çinko oksit filmler sentezlenmiştir ve bu filmlerinin performans/fiziksel özellik etkileşimleri incelenmiştir. Nano çubuk, denizkestanesi, yelpaze ve nano levha benzeri morfolojilerdeki ZnO ince filmler kimyasal banyo biriktirme metodu ile çinko kaynağı anyonlarının değiştirilmesiyle elde edilmiştir. Morfoloji kontrolü ile ince film elektrotların görünür bölgede optik soğurma özellikleri ve aydınlık koşullarda elde edilen akım yoğunlukları iyileştirilmiştir.

Başka bir deyişle nano çubuk morfolojisine sahip elektrotların aydınlık akım yoğunlukları  $0,407 \text{ mA/cm}^2$  iken bu değer nano levha benzeri morfolojiye sahip elektrotlar için  $3,55 \text{ mA/cm}^2$  değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, çinko oksit ince film elektrotların fotoelektrokimyasal hücre performansları, nano levha yapılı morfolojiye sahip elektrotların kullanılmasıyla yaklaşık 160 kat artmıştır.

Aynı zamanda farklı morfolojide üretilen ZnO yapıları nano toz olarak da yine kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile üretilip, bu tozların fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada üretilen çinko oksit nano çubuk, deniz kestanesi, yelpaze ve nano levha benzeri tozların yüzey alanları sırayla  $5,44$ ,  $13,53$ ,  $12,69$  ve  $36,22 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak saptanmıştır. Farklı morfolojilerdeki bu çinko oksit nanotozlar kullanılarak elde edilen maksimum metiloranj degradasyon yüzdeler ise sırasıyla %95,65, %60,87, %91,51 ve %47,25 olarak tespit edilmiştir.

Ayrıca, alaşımlama-seçimli alaşımlama yöntemi ile üretilen nano-platinyum ve rutenyum karşıt elektrotların fotoelektrokimyasal pillerin verimlerine olan etkileri incelenmiştir. Alaşımlama-seçimli alaşımlama yöntemleri ile üretilen nanogözenekli platinyum elektrotun levha elektrota göre hücre performansının 3 kat, nano gözenekli rutenyum elektrodun ise yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu saptanmıştır.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, nanoyapılı çalışma elektrotu olarak farklı morfolojilerde üretilen çinko oksit filmlerden nano levha morfolojisine sahip olanlar, fiziksel buhar depolama ve sülfürüzyon yöntemleri kullanılarak  $\text{CuInS}_2$  ve  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  kaplanmıştır. Bu sayede görünür bölgeye denk gelen ve ışık altında sulu çözeltide foto-aktif olan üçlü kalkoprit yarı iletkenlerinin ZnO nano yapılar ile heteroeklemleri elde edilmiştir. Heteroeklem elektrotların, sadece çinko oksit elektrotlara kıyasla aydınlık akım yoğunluklarının ve hidrojen üretme kapasitelerinin daha iyi olduğu sonucu elde edilmiştir. Başka bir deyişle,  $\text{ZnO}/\text{CuInS}_2$  foto-elektrotu kullandığımızda yalnızca ZnO kullanılan elektrota göre aydınlık koşullarda hidrojen üretme kapasitesi 150 kat artmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fotoelektrokimyasal güneş pilleri, Çinko oksit nanoyapılar, Foto katalitik performans, Nanoyapılı karşıt elektrot üretimi, Bakır indiyum sülfür, Çinko indiyum sülfür

## **ABSTRACT**

Master of Science

### **SYNTHESIS, PHOTOCATALYTIC AND PHOTOELECTROCHEMICAL PERFORMANCE INVESTIGATIONS OF NANOSTRUCTURED MATERIALS**

Demet YOLAÇAN

TOBB University of Economics and Technology

Institute of Natural and Applied Sciences

Micro and Nanotechnology Department

ADVISOR: Assoc. Prof. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Date: AUGUST 2017

Photoelectrochemical solar cells enable photo-sensitive semiconducting electrodes to hydrolyze the water in the electrolyte solution by turning the sunlight into electrical energy. In other words, hydrogen is obtained using solar energy. The two most important components of these systems are the photo-sensitive working electrode and the counter electrode. Parameters such as energy band edge values, photocorrosion resistance, surface properties of the electrodes directly affect the efficiency of photoelectrochemical solar cells. In this thesis, nanostructured working and counter electrodes were produced and their performances were examined.

In this work zinc oxide films were synthesized as nanostructured working electrodes in different morphologies and the performance / physical property interactions of these films were investigated. ZnO thin films in morphologies such as nano rod, sea urchin, fan and nano sheet were obtained by zinc anion exchange with chemical bath deposition method. The morphology control improves the optical absorption characteristics of thin film electrodes in the visible region and the current densities obtained in the illuminated conditions. In other words, the illuminated current densities of the electrodes with nano rod morphology were  $0.407 \text{ mA/cm}^2$ , while those for nano sheet like morphology reached  $3.55 \text{ mA/cm}^2$ . Additionally,

photoelectrochemical cell performances of zinc oxide thin film electrodes increased for about 160 times with the use of nano sheet electrodes.

At the same time, the ZnO structures produced at different morphologies were produced by nano-powder using chemical bath deposition method and the photocatalytic properties of these powders were investigated. Surface areas of the zinc oxide nano rod, sea urchin, fan and nano sheet like powders were 5.44, 13.53, 12.69 and 36.22 m<sup>2</sup>/g, respectively. The maximum percentages of methyl orange degradation obtained using these zinc oxide nanopowders with various morphologies were ranging between 47.25 and 95.65%.

Moreover, the effects of nano-platinum and ruthenium counter electrodes produced by alloying-dealloying method on the photoelectrochemical performance of ZnO nanowire and thin film photoanodes were investigated. Nanoporous platinum electrode produced by alloying-dealloying method had 3 times higher cell performance than plate electrode. Similarly, ruthenium nanoporous electrodes resulted with 2.5 times higher efficiency compare to the plate electrode.

Finally, zinc oxide electrodes having nano plate morphology are coated with CuInS<sub>2</sub> and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> using physical vapor deposition and sulfurization methods. In this case, heterojunctions of the trivalent chalcopyrite semiconductors showed optical absorption in the visible region and very high photoactivity. It has been observed that the heterojunction electrodes have a better illuminated current density and hydrogen generation capacities than the zinc oxide electrodes alone. In other words, when we use the ZnO / CuInS<sub>2</sub> photo-electrode, the hydrogen production capacity has been increased by 150-fold in illuminated conditions compared to the electrode using only ZnO photoanode.

**Keywords:** Photoelectrochemical solar cells, Zinc oxide nanomaterials, Photocatalytic performance, Copper indium sulfide, Zinc indium sulfide



## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danıőmanım Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR'a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a, her zaman yanımda olan değerli ailem ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalıőmalarım süresince sağlamış olduğu burs imkanları sebebi ile TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesine ve TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xv</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Fotoelektrokimyasal Hücreler ve Hidrojen Eldesi .....	2
1.2 Fotoelektrot Çeşitleri, Tasarımları Ve Performansları .....	4
1.2.1 Foto-anot .....	4
1.2.2 Foto-katot .....	5
1.3 Gaz Kromatografisi ve Hidrojen Eldesi .....	6
1.4 ZnO Nanoyapılarının Fotokatalitik Performans İncelemeleri .....	7
<b>2. NANOYAPILI MALZEMELERİN MORFOLOJİ KONTROLÜ</b> .....	<b>9</b>
2.1 Anyon Değişiminin Morfolojiye Etkisi .....	10
2.1.1 Deneysel yöntemler .....	10
2.1.1.1 Cam alttaş yüzeyinin temizlenmesi.....	10
2.1.1.2 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) ile cam alttaş üzerine ZnO ince filmin kaplanması .....	10
2.1.1.3 Kimyasal banyo yöntemi ile ZnO nano çubuk büyütülmesi .....	11
2.1.1.4 Anyonların değiştirilmesiyle farklı morfolojideki ZnO üretimi .....	12
2.1.2 Bulgular, sonuçlar ve tartışma .....	13
2.2 Yüzey İslanabilirliğinin ZnO Yapıların Morfoloji, Yapısal Özellik ve PEC Performansına Etkilerinin İncelenmesi .....	20
2.2.1 Deneysel yöntemler .....	20
2.2.1.1 FTO kaplı cam alt taş yüzeyinin hidrofilik yapılması ve temel malzeme özelliklerinin test edilmesi .....	20
2.2.1.2 Fotoelektrokimyasal hücre performanslarının test edilmesi .....	21
2.2.2 Bulgular, sonuçlar ve tartışma .....	22
2.3 Morfolojinin Fotokatalitik Etkisi .....	36
2.3.1 Deneysel yöntemler .....	36
2.3.1.1 Farklı morfolojideki ZnO nano tozlarının sentezlenmesi .....	36
2.3.1.2 ZnO nano tozların fotokatalitik etkilerinin incelenmesi .....	38
2.3.2 Bulgular, sonuçlar ve tartışma .....	40
<b>3. NANOGÖZENEKLİ KARŞIT ELEKTROT ÜRETİMİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL HÜCRE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ</b> .....	<b>53</b>
3.1 Giriş .....	53
3.2 Deneysel Yöntemler .....	54
3.2.1 Nanogözenekli Platin (Pt) karşıt elektrot üretimi .....	54

3.2.2 Ruthenyum ve nanogözenekli Ru karşıt elektrot üretimi .....	55
3.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	57
3.3.1 Nanogözenekli Pt elektrot kullanımının PEC performansına etkisi .....	57
3.3.2 Nanogözenekli Ru elektrot kullanımının PEC performansına etkisi .....	61
<b>4. ZnO KAPLI CAM ÖRNEKLER ÜZERİNE PVD YÖNTEMİ İLE CuInS<sub>2</sub></b>	
<b>VE ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ .....</b>	<b>67</b>
4.1 Giriş .....	67
4.2 Deneysel Yöntemler .....	68
4.2.1 ZnO ince filminin kimyasal banyo yöntemi ile sentezlenmesi.....	68
4.2.2 ZnO kaplı cam örnekler üzerine PVD yöntemi ile CuInS <sub>2</sub> kaplanması.....	69
4.2.3 ZnO kaplı cam örnekler üzerine PVD yöntemi ile ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kaplanması....	70
4.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	71
4.3.1 CuInS <sub>2</sub> kalkopirit yapısının ZnO üstüne kaplanmasının etkileri.....	71
4.3.2 ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kalkopirit yapısının ZnO üstüne kaplanmasının etkileri .....	84
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>91</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>95</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>103</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 Fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2 Literatürde kullanılan bazı oksit tabanlı yarı iletken foto-anot malzemelerin bant pozisyonları.....	5
Şekil 1.3 Hidrojen üretimi için GC cihazına bağlı düzeneğin resmi.....	7
Şekil 2.1 (a) Kaplama sırasında oluşan plazma, (b) ZnO ince film kaplanmış alttaşlar. ....	11
Şekil 2.2 (a) ZnO nano çubuk üretmek için hazırlanan solüsyon görüntüsü , (b) fırın işleminden sonra ki solüsyon görüntüsü, (c) üretilen nano çubukların borosilikat şişesinden alınma görüntüsü.....	11
Şekil 2.3 (a) ZnO ve üre karışımlarının pH değerlerinin ayarlandıktan sonra ki çözelti resmi, (b) çözeltilerin 80°C de 3 saat fırında bekletildikten sonraki resmi. ....	12
Şekil 2.4 (a) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), (b) ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), (c) ZnO(Cl <sup>-</sup> ) ve (d) ZnO(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) ince filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.....	14
Şekil 2.5 (a) FTO kaplı cam alttaş üstüne çıkılmış ZnO(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) filminin görüntüsü, (b) ZnO ince film kaplı ITO cam alttaşlar üstündeki oluşan ZnO(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) filminin SEM görüntüsü. ....	15
Şekil 2.6 (a) ZnO ince film yüzey morfoloji görüntüsü, (b) ZnO NW yüzey morfoloji görüntüsü ve (c) ZnO NW ara kesit görüntüsü. ....	16
Şekil 2.7 (a) ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), (b) ZnO(Cl <sup>-</sup> ), (c) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) ve (d) ZnO NW ince filmlerin XRD spektrası. ....	17
Şekil 2.8 ZnO filmlerinin UV-VIS optik geçirgenlik grafikleri. ....	19
Şekil 2.9 (a)Fotovoltaik ölçümlerde kullanılan düzeneğin resmi, (b) Düzeneğin şematik görüntüsü.....	21
Şekil 2.10 (a)FTO kaplı cam alt taş ve (b) yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taş temas açısı değerleri.....	22
Şekil 2.11 (a) FTO ve (b) yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taşların XPS grafikleri. ....	23
Şekil 2.12 FTO kaplı cam alt taş üstüne kaplanmış (a) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), (c) ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), (e) ZnO(Cl <sup>-</sup> ); Yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taş üstüne kaplanmış (b) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), (d) ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), (f) ZnO(Cl <sup>-</sup> ) ince filmlerin SEM morfoloji görüntüleri. ....	25
Şekil 2.13 Hidrofilik FTO alt taş üzerine kaplanmış (a) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), (b) ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) ve (c) ZnO(Cl <sup>-</sup> ) ince filmlerinin XRD spektrası.....	26
Şekil 2.14 ZnO ince filmlerinin UV-VIS absorbans grafikleri. ....	28
Şekil 2.15 (a) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), (b) ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), (c) ZnO(Cl <sup>-</sup> ), (d) ZnO NW ve (e) ZnO ince film foto anotlarının akım yoğunluğuna karşı potansiyel grafikleri. ....	29
Şekil 2.16 Farklı morfolojiye sahip ZnO ince filmlerinin foto elektrokimyasal hücre performansları grafiği. ....	32

Şekil 2.17 ZnO ince filmlerinin 3 saat boyunca ölçülen karanlık ve aydınlık ortamdaki kararlılık testi grafiği. ....	34
Şekil 2.18 ZnO ince filmlerinin zamanla akım yoğunluklarındaki değişim grafiği. ....	35
Şekil 2.19 ZnO ince filmlerinin beyaz ışığa karşı duyarlılık grafiği. ....	36
Şekil 2.20 (a) $Zn^{2+}$ kaynağının anyonlarının değiştirilmesiyle hazırlanan solüsyonun resmi, (b) Fırında $80^{\circ}C$ de 3 saat bekletildikten sonra oluşan solüsyonun resmi, (c) Üretilen malzemenin kalsinasyon fırınında $300^{\circ}C$ de 30 dakika bekletilmiş halinin resmi. ....	37
Şekil 2.21 Farklı morfolojide üretilen ZnO nano tozların görüntüsü. ....	38
Şekil 2.22 Metiloranj'ın ışıl bozunma etkisine bakmak için hazırlanan düzeneğin resmi. ....	39
Şekil 2.23 Metiloranj foto degradasyonu için hazırlanan solüsyonların santrifüj cihazındaki görüntüsü. ....	40
Şekil 2.24 (a) $ZnO(CH_3COO^-)$ , (b) $ZnO(NO_3^-)$ , (c) $ZnO(Cl^-)$ ve (d) ZnO NW nano tozlarının XRD spektrası. ....	41
Şekil 2.25 (a) $ZnO(CH_3COO^-)$ , (b) $ZnO(NO_3^-)$ , (c) $ZnO(Cl^-)$ ve (d) ZnO NW nano tozlarının SEM morfoloji görüntüleri. ....	43
Şekil 2.26 (a) $ZnO(CH_3COO^-)$ , (b) $ZnO(NO_3^-)$ , (c) $ZnO(Cl^-)$ ve (d) ZnO NW nanopartiküllerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	44
Şekil 2.27 Zamanın bir fonksiyonu olarak (a) $ZnO(CH_3COO^-)$ , (b) $ZnO(NO_3^-)$ , (c) $ZnO(Cl^-)$ ve (d) ZnO NW nano tozları varlığında Metiloranj'ın foto bozunumunun UV-VIS spektrumu. ....	46
Şekil 2.28 ZnO nano tozlarının UV ışığı altında zamanla Metiloranj üzerinde oluşturduğu yüzde foto degradasyon grafiği. ....	48
Şekil 2.29 Işık altında Metiloranj'ın foto bozunumunun UV-VIS spektrumu. ....	50
Şekil 2.30 ZnO katalizörünün varlığında karanlık ortamda Metiloranj boyar maddesinin zamana karşı degradasyonunun UV-VIS spektrumu. ....	50
Şekil 2.31 Metiloranj'ın fotokatalitik degradasyonuna (a) $ZnO(CH_3COO^-)$ , (b) $ZnO(NO_3^-)$ , (c) $ZnO(Cl^-)$ ve (d) ZnO NW katalizör miktarlarının etkisi. ....	51
Şekil 3.1 Teflon üzerine üretilen Pt-Al alaşımlarının HCl ve $NaBH_4$ işlemlerinden (a) önceki ve (b) sonraki görüntüleri. ....	55
Şekil 3.2 Fotoelektrokimyasal hücrede kullanılan nanogözenekli Pt karşıt elektrotunun resmi. ....	55
Şekil 3.3 RF saçırma yöntemi ile Teflon alttaş üzerine kaplanan Ru-Al alaşımlarının görüntüsü. ....	56
Şekil 3.4 (a) Herhangi bir işlemde geçirilmemiş, (b) HCl asit işleminden geçirilmiş ve (c) $NaBH_4$ işleminden geçirilmiş Pt-Al alaşımının SEM yüzey morfolojisi görüntüleri. ....	58
Şekil 3.5 Pt levha ve nanogözenekli Pt karşıt elektrotları kullanılarak ZnO NW ve ZnO ince film yapılarının (J-V) grafikleri. ....	59
Şekil 3.6 Pt levha ve nanogözenekli Pt karşıt elektrotları kullanılarak elde edilen fotoelektrokimyasal hücre performansları grafiği. ....	60
Şekil 3.7 Nanogözenekli Pt ve Pt levha karşıt elektrotlarının ZnO NW ince filmi kullanılarak aydınlık ortamda ölçülen hidrojen üretme performansları. ....	61
Şekil 3.8 (a) Ru ince film, (b) Ru-Al alaşımı ve (c) Nanogözenekli Ru karşıt elektrotlarının SEM yüzey morfolojisi görüntüleri. ....	62
Şekil 3.9 Ru ince film ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotları kullanılarak ZnO NW ve ZnO ince film yapılarının (J-V) grafikleri. ....	64
Şekil 3.10 Ru ince film ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotları kullanılarak elde edilen fotoelektrokimyasal hücre performansları (%ABPE) grafiği. ....	65

Şekil 3.11 Nanogözenekli Ru ve Ru ince film karşıt elektrotlarının ZnO NW ince filmi kullanılarak aydınlık ortamda ölçülen hidrojen üretme performansları.....	66
Şekil 4.1 Denejde esnasında kullanılan Sülfürizasyon cihazının resmi.....	69
Şekil 4.2 Sülfürleme işleminde kullanılacak grafit tutucunun resmi.....	70
Şekil 4.3 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM yüzey morfoloji görüntüsü.....	71
Şekil 4.4 PVD yöntemi ile CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin SEM görüntüsü (100nm Cu+220nm In).....	72
Şekil 4.5 PVD yöntemi ile CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların(ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin) SEM görüntüsü (100nm Cu+220nm In).....	73
Şekil 4.6 (a) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) ve (b) ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) üzerine kaplanmış CuInS <sub>2</sub> (kalın) örneklerinin XPS analizi grafikleri.....	74
Şekil 4.7 PVD yöntemi ile CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların SEM görüntüsü (50nm Cu+ 110nm In).....	76
Şekil 4.8 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üstüne kaplanan (a) CuInS <sub>2</sub> (100nm Cu+220nm In) ve (b) CuInS <sub>2</sub> (50nm Cu+110nm In) yapılarının XRD spektrasi.....	78
Şekil 4.9 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) ve ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) üstüne kaplı farklı kalınlıktaki CuInS <sub>2</sub> örneklerinin UV-VIS absorbands grafikleri.....	79
Şekil 4.10 ZnO nano levha (ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> )) üzerine kalın (100nm Cu+ 220nm In) ve ince (50nm Cu+ 110nm In) elektrotların aydınlık ve karanlık koşulda potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimi.....	80
Şekil 4.11 Farklı kalınlıklarda CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların PEC verimlerinin uygulanan potansiyel ile değişimi.....	81
Şekil 4.12 Kalın (100nm Cu+220nm In) CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların PEC verimlerinin uygulanan potansiyel ile değişimi.....	82
Şekil 4.13 (a)ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) ve (b) CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) elektrotların aydınlık ve karanlık koşullarda hidrojen üretme performansları.....	83
Şekil 4.14 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) ve CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) elektrotların foto(=aydınlık-karanlık) hidrojen üretme performansları.....	84
Şekil 4.15 PVD yöntemi ile ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların SEM görüntüsü (100nm Zn + 22 nm In).....	85
Şekil 4.16 PVD yöntemi ile ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların SEM görüntüsü (50nm Zn + 110nm In).....	86
Şekil 4.17 EDS analizinden elde edilen atomik yüzdelerin oranları.....	87
Şekil 4.18 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üstüne kaplanan (a) ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (100nm Zn+220nm In) ve (b) ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (50nm Zn+110nm In) yapılarının XRD spektrasi.....	88
Şekil 4.19 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üzerine kalın (100nm Zn+ 220nm In) ve ince (50nm Zn+110nm In) elektrotların aydınlık ve karanlık koşulda ve 0.35 M sodyum sülfid ve 0.25M sodyum sülfat solüsyonu içinde potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimi.....	89
Şekil 4.20 ZnO nano levha ve ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kaplı ZnO-nano levha elektrotların (a) aydınlık akım yoğunluğundan, (b) foto (=aydınlık-karanlık) akım yoğunluğundan hesaplanan fotoelektrokimyasal verim değerlerinin uygulanan potansiyele göre değişimi.....	90





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 ZnO ince filmin RF saçırma yöntemi ile kaplama parametreleri.....	10
Çizelge 2.2 FTO kaplı cam alt taş ve yüzeyi hidrofilitik yapılmış FTO kaplı cam alt taşın atomik yüzdeleri.....	24
Çizelge 2.3 Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerinin XRD pik şiddetleri .....	27
Çizelge 2.4 Üretilen ZnO nano tozlarının BET yüzey alanı değerleri.....	45
Çizelge 3.1 Pt-Al alaşımlarının RF saçırma yöntemi ile kaplama parametreleri .....	54
Çizelge 3.2 Ru metalinin RF saçırma yöntemi ile kaplama parametreleri .....	56
Çizelge 3.3 Ru-Al alaşımlarının RF saçırma yöntemi ile kaplama parametreleri .....	56
Çizelge 3.4 Üretilen Pt-Al alaşımı ve nanogözenekli Pt malzemelerinin elemental kompozisyonları .....	58
Çizelge 3.5 Ru ince filmin, Ru-Al alaşımlı filmin ve Nanogözenekli Ru filminin elemental kompozisyonları .....	63
Çizelge 4.1 PVD yöntemiyle ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üstüne 320nm ve 160nm kalınlığında kaplanan Cu-In elementlerinin güç ve süre değerleri.....	69
Çizelge 4.2 PVD yöntemiyle ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üstüne 320nm ve 160nm kalınlığında kaplanan Zn-In elementlerinin güç ve süre değerleri.....	70
Çizelge 4.3 PVD yöntemi ile CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların (100nm Cu+220nm In) EDS analizinden elde edilen element oranları .....	73
Çizelge 4.4 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üstüne PVD yöntemiyle kaplanan CuInS <sub>2</sub> (kalın) örneğinin atomik yüzdeleri .....	75
Çizelge 4.5 PVD yöntemi ile CuInS <sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların (50nm Cu+110nm In) EDS analizinden elde edilen element oranları.....	77
Çizelge 4.6 ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) filminin üstüne kaplanan CuInS <sub>2</sub> (100nm Cu+220nm In) ve CuInS <sub>2</sub> (50nm Cu+110nm In) örneklerinin XRD spektrasındaki temel piklerinin şiddet değerleri .....	79
Çizelge 4.7 PVD yöntemi ile ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların (100nm Zn+ 220nm In) EDS analizinden elde edilen element oranları .....	86
Çizelge 4.8 PVD yöntemi ile ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların (50nm Zn+ 110nm In) EDS analizinden elde edilen element oranları .....	86



## KISALTMALAR

<b>AM</b>	: Air Mass Standardı
<b>CBD</b>	: Kimyasal Banyo Biriktirme Metodu
<b>EDS</b>	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
<b>eV</b>	: Elektrovolt
<b>FTO</b>	: Flor kalay oksit
<b>ITO</b>	: İndiyum kalay oksit
<b>J<sub>Aydınlık</sub></b>	: Aydınlatma altındaki akım yoğunluğu
<b>J<sub>Karanlık</sub></b>	: Karanlık altındaki akım yoğunluğu
<b>PEC</b>	: Fotoelektrokimyasal Hücre
<b>PVD</b>	: Fiziksel Buhar Depolama
<b>RF</b>	: Radyo Dalgası
<b>RHE</b>	: Normal Hidrojen Elektrodu
<b>RTA</b>	: Hızlı ısıt Tavlama Tekniği
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XPS</b>	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
<b>XRD</b>	: X-ışını Kırınımı Spektroskopisi



## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\lambda$	Dalga Boyu
$\theta$	Bragg Açısı
A	Amper
$E_g$	Yasak Bant Aralığı
$J_{sc}$	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
$V_{oc}$	Yarıiletkenin Absorpsiyon Katsayısı
W	Watt, güç



## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunu sosyoekonomik anlamda tatmin etmek, refah ve sağlık seviyesini yükseltebilmek nedeniyle enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Artan enerji ihtiyacı da fosil yakıt esaslı enerji kaynaklarına yönelmemize neden olmaktadır. Dolayısıyla küresel fosil yakıt tüketimi endişe verici ve sürdürülemez bir oranda arttıkça, sera gazı ve diğer toksik kirleticilerin emisyonları çevresel olarak kabul edilemez seviyelere ulaşmaktadır. UNFCCC'nin 2015 yılında raporladığı istatistiksel verilere göre bu problemler bir süre sonra tolere edilemez seviyelere ulaşarak insanlık için potansiyel olarak geri dönüşü olmayan bir tehdit haline gelecektir [1]. Toplumun gelecekteki sürdürülebilir gelişimi, yenilenebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları üzerine kuruludur. Bu sebepten dolayı son dönemlerde toplumlar alternatif enerji kaynaklarının eldesi, geliştirilmesi, depolanması konuları üzerinde ciddi çalışmalar yapmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları bu çalışma alanının en önemli odak noktasıdır. Sürdürülebilir enerji kaynakları dünya üzerinde hiç tükenmeden sürekli kendilerini yenileyerek bulunmaktadır. Biyoenerji, hidroelektrik, jeotermal, güneş ve rüzgar enerjisi bu tür enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Fosil yakıtlarla yer değiştirmesi durumunda, yenilenebilir enerji kaynakları sera gazlarının emisyonunu ciddi oranda azaltabilirler ancak fosil yakıtlarının yerini alabilmesi için tercih edilecek alternatif enerji kaynağı aynı anda hem yüksek verimli hem de maliyet ekseninde fosil kaynak ile karşılaştırılabilir olmak zorundadır [2].

Güneş bu bağlamda en yüksek potansiyele sahip olduğu için güneş enerjisi en temel yenilenebilir enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Güneşten elde edilen bir saatlik enerji, dünyanın bir senelik enerji tüketimine eşittir [3]. Diğer yandan güneş enerjisinin en büyük dezavantajı depolama sistemleri ile ilgilidir. Güneş enerjisi kullanılarak hidrojen elde edilmesi ve hidrojenin depolanarak sonraki kullanımı bu noktada önemli bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen eldesi konusunda geliştirilen farklı yöntemler arasında güneş enerjisinin direkt kullanımı en temiz ve etkili yöntem olarak öne çıkmaktadır. Güneş enerjisi kullanılarak elde

edilen hidrojen yakıt pilleri tarafından elektrik enerjisine dönüştürülebilir veya farklı bir şekilde yakıtı çevrilerek kullanılabilir. İlerleyen dönemlerde güneş enerjisi dönüşümü ile başlayıp hidrojen kullanımı ile sonlanan bu döngü yenilenebilir enerjiye dayalı yeni bir ekonomiye öncülük edebilir. Ancak güneş enerjisinin hidrojen eldesi ve alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için su ayrıştırma sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [4]. Bunun yanı sıra yüksek kapasiteli hidrojen depolama sistemleri ve verimli çalışan yakıt pilleri geliştirilerek elde edilen hidrojenin enerjiye dönüştürülme oranı artırılabilir. Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında çeşitli yarı-iletken ZnO yapılarının geliştirilmesi ile fotoelektrokimyasal güneş hücrelerinin ve dolayısıyla hidrojen eldesinin performansını arttırmak üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte sentezlenen ZnO nanoyapılarının fotokatalitik özellikleri incelenerek endüstriyel atıklardan kirlenen suların temizlenmesi konusu üzerine yoğunlaşmıştır. Tüm bunlara ek olarak fotoelektrokimyasal güneş hücrelerinde temel parametrelerden biri olan karşıt elektrot üzerinde de çalışmalar yapılmış ve maksimum verim ve en iyi performans elde edilmesi hedeflenmiştir.

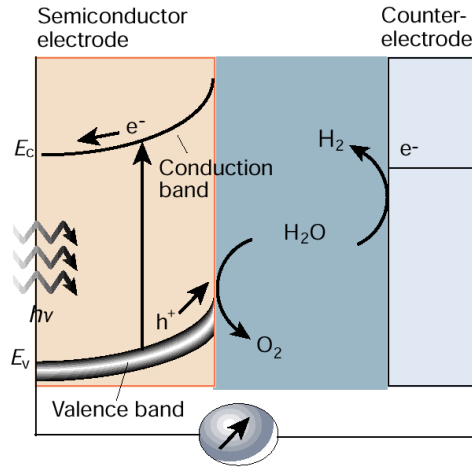
## 1.1 Fotoelektrokimyasal Hücreler ve Hidrojen Eldesi

Güneş enerjisiyle hidrojen elde edilen yöntemler arasında fotoelektrokimyasal hücreler (Photoelectrochemical cell- PEC) önemli bir yer almaktadır. Bu yöntem düşük maliyetli, çevre dostu ve yenilenebilir bir yöntem olup güneş enerjisini direkt kullanarak hidrojeni açığa çıkarır. Suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasını sağlayan PEC hücreleri fotokatalizör olarak kullanılan yarı-iletken çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrotundan oluşur [5]. Şekil 1.1’de PEC hücrenin şematik gösterimi verilmektedir.

Temel olarak bir fotoelektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak kullanılan n-tipi yarı iletken kaplı malzemenin yüzeyine gönderilen ışığı emmesiyle malzemenin yüzeyinde elektron boşluk çiftleri oluşur. Çalışma elektrodu üzerinde oluşan boşluklar solüsyon içerisinde bulunan su ile tepkimeye girerek oksijen üretir (Eşitlik(1.1)).





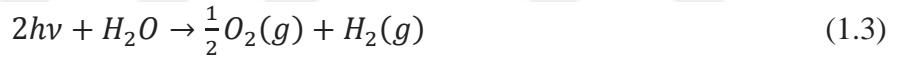


Şekil 1.1 Fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi [5].

Çalışma elektrodu (anot) üzerinde oluşan elektronlar ise dış devre bağlantısı ile karşıt elektrota (katot) geçerek elektrolit solüsyonundaki  $H^+$  iyonları ile reaksiyona girip karşıt elektrot üzerinde  $H_2$  gazı ortaya çıkartırlar (Eşitlik(1.2)).



Elektrolit ile  $H^+$  iyonlarının anottan katota taşınmasıyla elektrokimyasal devre tamamlanmış olmaktadır. Toplam reaksiyon Eşitlik(1.3)'de verilmektedir;



Çalışma fotoelektrotu yük taşıyıcı elektron-boşluk çiftlerini oluşturabilmek için fotonların absorpsiyonu ile uyarılır. PEC hücresinde suyun verimli bir şekilde ayrıştırılması için kullanılan çalışma elektrotu aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- (A) Güneş ışığını çok iyi absorbe etmeli
- (B) Elektron-boşluk çiftlerini hızlı ayırmalı
- (C) Doğada bol miktarda bulunmalı
- (D) Düşük maliyetli olmalı
- (E) Fotoelektrokimyasal olarak kararlı olmalı

Fotoelektrokimyasal sistem tasarımlarının birincil hedefleri yeterli güneş enerjisi absorplayarak etkili bir su ayrıştırma performansı gösterebilecek yarı-iletken fotoelektrotu kullanmaktır [2]. PEC hücrelerinin çalışma prensibiyle ilgili en önemli basamaklardan biri de güneş enerjisinin yarı-iletken fotoelektrot tarafından yeterince iyi soğrularak oluşan elektron-boşluk çiftlerinin kolayca ayrılıp uygun elektrotlara

hidrojen ve oksijen eldesi için ulaşmasıdır. Yük taşıyıcılarının elektrotlara transferi genellikle rekombinasyon prosesi yüzünden engellenmektedir. Bu da sonuç olarak PEC hücrelerinde performans düşüklüğüne sebep olmaktadır. Bu nedenle geliştirilen fotoelektrotlarda bu parametreler göze alınmalıdır [6].

## **1.2 Fotoelektrot Çeşitleri, Tasarımları ve Performansları**

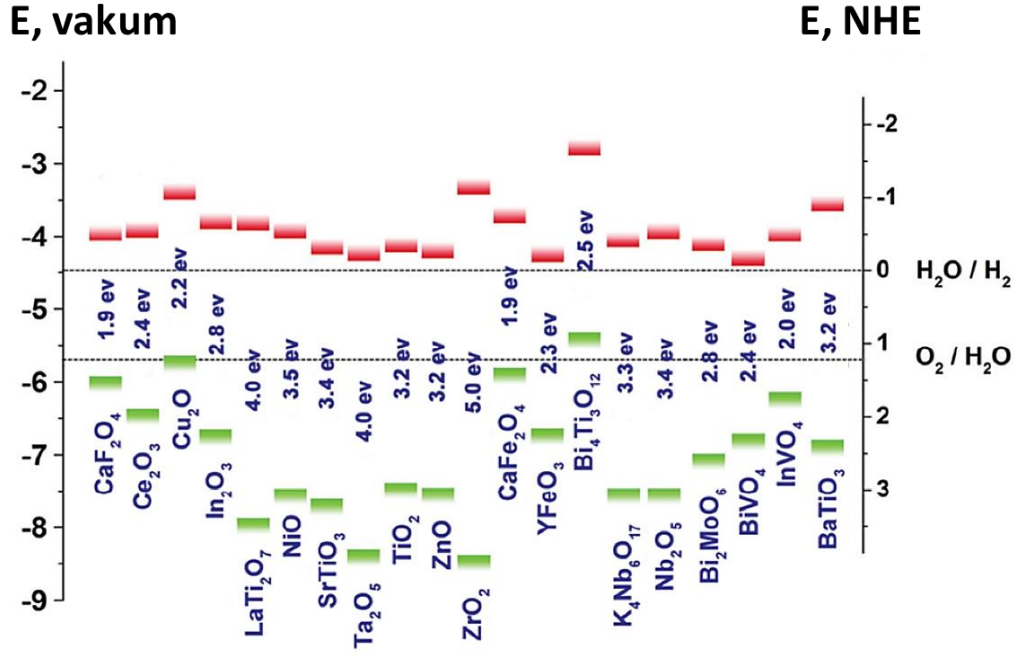
Nanomalzemeler, kullanım alanlarının genişlemesi sonucunda son dönemde ilgi odağı çalışma konularındandır. Özellikle yeni bilimsel ve teknolojik alanlarda yapılan büyük buluşlar nanomalzemeler ve özellikleri sayesinde gelişmiştir. Etkili bir enerji dönüşümü, depolanması ve kullanımı konusunda büyük yenilikler yapabilmek için akıllı nanomalzemeler geliştirilmesi gerekmektedir.

### **1.2.1 Foto-anot**

Foto-anot veya başka bir deyişle çalışma elektrotu olarak kullanılan malzemeler arasında  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO ve BaTiO<sub>3</sub> en yaygın kullanılanlar arasındadır [7]. Oksit yarı iletken elektrotlar genel olarak yüksek kararlılık gösterir. Örneğin Fujishima ve ekibinin TiO<sub>2</sub> kullanarak yaptığı su ayrıştırma çalışmasında gelen güneş enerjisinden elde edilen maksimum verim %4 olarak tespit edilmiştir [8]. SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> yüksek yasak bölge bant aralığına sahip malzemeler olduğu için solar enerji dönüşümü performansları diğer malzemelere kıyasla daha düşüktür. Bunların yanı sıra  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,2 eV'luk bant aralığına sahip olduğu için kararlılık ve düşük maliyetiyle tercih edilen foto-anot malzemelerindendir.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in bilinen en büyük dezavantajı ise yüksek rekombinasyon seviyesidir. Bu da bu malzemenin PEC hücrelerinde kullanımı açısından dezavantajlıdır [7].

Çinko oksit (ZnO), güneş enerjisinden hidrojen eldesi konusunda en çok araştırılan ve çalışılan malzemelerden biridir [6]. Yüksek elektron mobilitesi ve fotokorozyona karşı dayanıklılığı bu malzemenin en önemli tercih edilme nedenlerindendir. Oda sıcaklığında, ZnO malzemesi 3,2-3,36eV genişliğinde bant aralığına ve 60meV eksiton bağlanma enerjisine sahiptir. Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma prosesinde en yaygın kullanılan malzeme olan TiO<sub>2</sub> ile kıyasla daha yüksek elektron mobilitesine sahip ZnO hidrojen eldesi konusunda iyi performans sergilemektedir. Bunun sebebi olarak da ZnO malzemesinin iletkenlik ve valans bant pozisyonlarının

hidrojen eldesi prosesi için uygun aralıkta olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 1.2’de literatürde kullanılan bazı oksit tabanlı yarı iletken foto-anot malzemelerin bant pozisyonları verilmiştir [9].



Şekil 1.2 Literatürde kullanılan bazı oksit tabanlı yarı iletken foto-anot malzemelerin bant pozisyonları.

Yaptığımız bu tez çalışması kapsamında ise fotoelektrokimyasal güneş hücrelerinde gerçekleştirilen su ayrıştırma prosesinde farklı nano yapılarında sentezlediğimiz ZnO morfolojilerinin foto-anot performansları incelenmiştir. Birim alan başına düşen akım yoğunluğu ve açığa çıkan hidrojen gazı miktarı sonuçlarını temel alarak sentezlemiş olduğumuz nano çubuk, denizkestanesi benzeri, yelpaze benzeri ve nano levha benzeri morfolojileri arasında kıyaslama yaparak en verimli morfolojiyi tespit etmeye çalıştık.

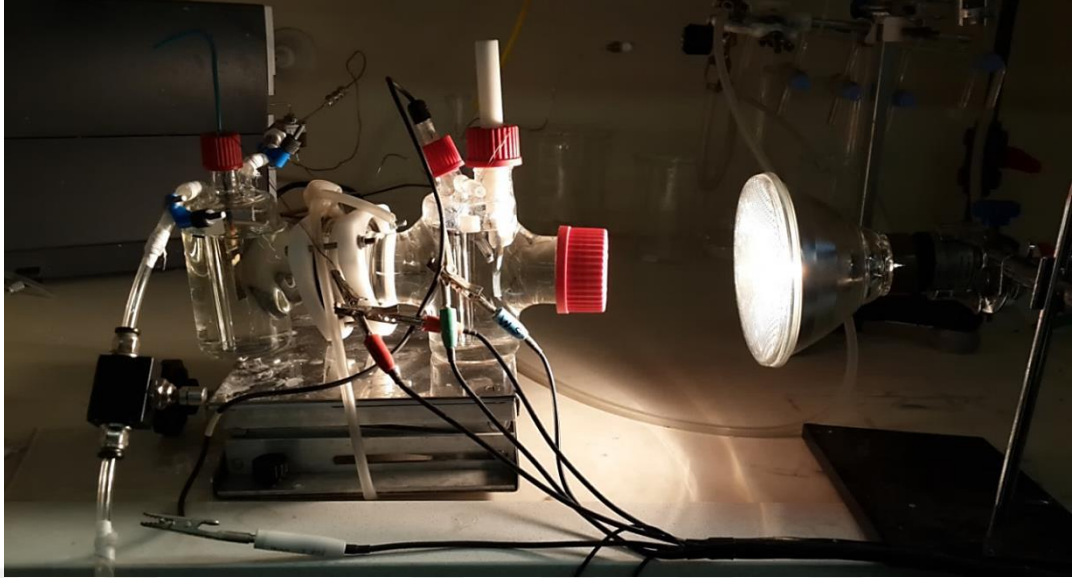
### 1.2.2 Foto-katot

Foto-anot çalışmalarımızın yanı sıra, fotoelektrokimyasal güneş hücresi çalışmaları için ekibimiz tarafından çeşitli foto katot yapıları da geliştirilmiş ve test edilmiştir. PEC hücrelerinde karşıt elektrot olarak en yaygın kullanılan Pt elektrotudur. Pt gibi kıymetli metal katalizörünün varlığında, kararlılık ve verimlilik her zaman diğer sistemlerden daha iyidir [10]. Fakat katalizörün fiyatı, geniş kullanımı için sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Az miktarda katalizör kullanılması,

değerli katalizörlerin fiyatıyla ilgili zorlukların üstesinden gelmeye yardımcı olur. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için grubumuz tarafından ilk kez kimyasal hidritlerden hidrojen üretiminde kullanılan alaşımlama-seçimli alaşımlama (alloy-dealloying) yöntemi ile üretilen nanogözenekli Pt karşıt elektrotların fotoelektrokimyasal pillerin verimlerine olan etkileri incelenmiştir [11]. Alaşımlama-seçimli alaşımlama yöntemleri ile bükülebilir Teflon (PTFE) alttaş üzerine fiziksel buhar depolama (PVD) cihazı ile az miktarda Platin (Pt) ile Alüminyum metalleri aynı anda kaplanıp kimyasal yollarla Al metalinin uzaklaştırılması sağlanmış ve nanogözenekli karşıt elektrotu elde edilmiştir. Aynı zamanda değerli bir metal katalizörü olan Ru karşıt elektrotunda alaşımlama-seçimli alaşımlama yöntemi kullanılarak nanogözenekli halini üretilen PEC verimliliğine olan etkileri de incelenmiştir. Bu çalışma sayesinde değerli katalizörlerin fiyat konusundaki kısıtlamalarının giderilmesi, kullanılan karşıt elektrotun yüzey alanını arttırarak PEC performansını ve H<sub>2</sub> (hidrojen) üretimini arttırması hedeflenmektedir.

### **1.3 Gaz Kromatografisi ve Hidrojen Eldesi**

Farklı ZnO foto-anotlar kullanılarak oluşturulan PEC hücrelerinden elde edilen hidrojenin ölçülmesi sistem performanslarının saptanması açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle kurduğumuz sistemlerde dikkate aldığımız en önemli parametrelerden biri açığa çıkan hidrojen miktarı olmuştur. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda elde edilen hidrojen miktarı fotoelektrokimyasal hücremize bağlı gaz kromatografisi (GC) cihazı ile yapılmıştır (Şekil 1.3). GC tekniği ile karakterize edilen gaz karışımındaki bileşenler ve miktarlar belirlenmektedir. Diğer kromatografik metotlar gibi GC de bir hareketli ve bir sabit fazdan oluşmaktadır. Hareketli faz olarak soy gazlar (helyum, argon ve ya azot) kullanılmaktadır. Sabit faz ise dolgulu bir kolondan oluşmaktadır. Bileşenlerin ayrışması malzemelerin sabit faz ile oluşturdukları etkileşim gücüne göre değişmektedir. Etkileşim ne kadar güçlü ise malzemenin kolondan geçiş süresi o kadar uzundur. Bununla birlikte buhar basıncı, bileşenlerin polaritesi, kolon sıcaklığı, taşıyıcı gazın akış hızı, kolonun uzunluğu ve enjekte edilen malzemenin miktarı da bileşenlerin ayrışma performansına etki göstermektedir [12,13]. Aynı zamanda tez kapsamında üretilen foto anot ve foto katotların H<sub>2</sub> eldesi performanslarını doğru bir şekilde inceleyebilmek için dikkat edilmesi gereken hususlar vardır.



Şekil 1.3 Hidrojen üretimi için GC cihazına bağlı düzeneğin resmi.

GC cihazında ölçüm alınmaya başlamadan önce cihaz içerisindeki nemin ortadan kaldırılması için cihaz sıcaklığı  $120^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanıp ölçüm esnasında  $40^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmelidir. Bununla birlikte PEC hücresinde ışık gelen tarafa foto anot ve referans elektrot diğer bölmeye ise karşıt elektrot yerleştirilip sistem içinden hava kaçağı olmaması için PEC hücresi iyi bir şekilde izole edilmelidir. Referans tüpünden sisteme oksijen ile hidrojen gazları göndererek doğru bir şekilde sonuç almak için kalibrasyonu yapılmalıdır. Ölçüm sırasında ise oluşan  $\text{H}_2$  gazını toplayabilmek için Argon gazı göndererek GC cihazına üretilen  $\text{H}_2$  gazının tamamının ulaşması sağlanmalıdır. PEC hücresi ile GC cihazı arasında kullanılan bağlantı borusunun uzunluğuna dikkat edilmeli ve üretilen hidrojen miktarını hesaplarken hücre içerisindeki boşluk ve borunun hacmi göz önüne alınarak hesaplanmalıdır. Bu ve benzeri hususlara dikkat edildiği takdirde üretilen  $\text{H}_2$  gazının doğru bir şekilde tayini yapılabilmektedir.

#### **1.4 ZnO Nanoyapılarının Fotokatalitik Performans İncelemeleri**

Çalışmamızın bir diğer ilgi odağı da sentezlemiş olduğumuz ZnO nanoyapılarının fotokatalitik etkilerinin incelenmesi üzerinedir. Son dönemlerin sık karşılaşılan sorunlarından biri tekstil, plastik, kağıt ve benzeri sektörlerden açığa çıkan endüstriyel atıkların içme sularını kirletmesi ve çevreye büyük zarar vermesidir. Bu

tarz atıklar çoğunlukla biyo-bozunur olmadıkları için çevre için ciddi bir tehlike teşkil etmektedir [14]. Bu nedenle insanlara daha fazla zarar vermesine yol açmadan endüstriyel atıkların sulardan temizlenmesi üzerine son birkaç yılda çeşitli çalışmalar ve yenilikler yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında adsorpsiyon, filtrasyon, çöktürme ve fotokatalitik degradasyon yöntemleri en etkili yöntemler arasındadır [14]. Fotokatalitik degradasyon yöntemi çeşitli nanoyapılı yarıiletken malzemeler kullanılarak UV ışığı altında organik malzemelerin bozunmasını sağladığı için diğer yöntemlere kıyasla daha dikkat çekicidir. Tez kapsamında sentezlenen çeşitli ZnO morfolojileri (nano çubuk, denizkestanesi benzeri nanoyapı, yelpaze benzeri nanoyapı ve nano levha) geniş yüzey alanları sayesinde organik kirleticilerin fotokatalitik olarak parçalanması için uygun ortam oluşturmaktadırlar [14].

Bu zamana kadar endüstriyel boyalar ve atıklar arasında sıkça rastlanan metiloranj (MO)'nun UV ışığı altında ZnO nanoyapıları eşliğinde degradasyonu üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin ZnO iğne benzeri nanoyapıları ile 9 saatlik aydınlanma süresinde ortamdaki tüm metiloranj'ın bozunduğu gözlemlenmiştir [7]. Bunun yanı sıra Wang ve ekibinin yapmış olduğu çalışmalarda farklı boyutlarda ZnO tozları sentezlenmiş ve 2 saatlik sürede ortamdaki MO'nun %80'nin bozunduğu görülmüştür [15]. Bu ve buna benzer çalışmalar genellikle başarılı sonuçlar verse de bu çalışmada dikkate alınması gereken en önemli parametrelerden biri de süredir ve elde edilen sonuçlar maalesef uzun sürede etki göstermektedirler [15]. Yaptığımız çalışma kapsamında geliştirdiğimiz ZnO morfolojilerinin foto-katalitik etkilerini metiloranj moleküllerinin bozunması konusunda test ederek sonuçları literatürdeki sonuçlarla karşılaştırdık. Çalışmamızdaki temel amacımız Metiloranj moleküllerinin bozunma sürelerini düşürerek kısa sürede daha etkili sonuçlar elde etmektir. Sentezlemiş olduğumuz nanoyapılı ZnO morfolojilerinin geniş yüzey alanları sayesinde metiloranj moleküllerinin bozunma süresinin diğer çalışmalara kıyasla daha başarılı olacağını öngördük. Bu çalışma kapsamında metiloranj'ın bozunma prosesi incelenerek ZnO yapılarının foto-katalitik aktiviteleri yorumlanmıştır.

## 2. NANOYAPILI MALZEMELERİN MORFOLOJİ KONTROLÜ

Çinko oksit (ZnO) geniş yasak bölge bant aralığına (3,34 eV), yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve yüksek elektron taşınırılığına sahiptir [16,17]. Bu özelliklerinden dolayı son yirmi yıl boyunca ZnO; boya duyarlı güneş pilleri [18], sensörler [19], foto katalizörler[20], nano lazerler [21], ışık yayan diyotlar [22], alan etkili transistörler [23] ve diğer uygulamalarda [24] kullanıma potansiyeline sahip malzeme olarak dikkat çekmiştir.

ZnO en zengin nano yapıları morfolojiye sahip metal oksitlerdendir. ZnO; nanoparçacıklar (0D), nanotüpler, nanoteller, nanorodlar ve nanopiller (1D), nanodiskler, nano-yüzeyler ve nanokemerler (2D) ve çiçek benzeri, kar tanesi benzeri ve iğne yapraklı kirpi benzeri (3D) olmak üzere farklı boyutluluk derecesine sahip çeşitli şekillerde ve kontrol edilebilir bir boyutta sentezlenebilmektedir [25-29]. Magnetron saçtırma [30], kimyasal buhar biriktirme [31], palslı lazer biriktirme [32], sprey piroliz [33], sol-jel [34], elektro-biriktirme [35] ve hidrotermal [36] yöntemleri nanoyapılı ZnO ince filmlerini sentezlemek için kullanılmıştır. Çözelti büyüme yöntemlerinden biri olan kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi diğer ZnO ince film üretim metotlarıyla karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. CBD yöntemi karmaşık aletler veya cihazlar gerektirmez. Deney esnasında kullanılacak olan başlangıç kimyasalları yaygın olarak bulunur ve ucuzdurlar. Hazırlama parametreleri kolayca kontrol edilebilmektedir. Dolayısıyla, bu yöntem pahalı yöntemlere kıyasla tercih edilen metot haline gelmektedir. Ayrıca bu yöntem geniş yüzeyli alanlara uygulanabilmektedir. Son zamanlarda nanoparçacıklar üzerinde oluşan ilgi göz önüne alındığında, CBD yöntemi nanoyapılı filmlerin depolanması için mükemmel bir metottur [37].

CBD yönteminde farklı morfolojilere sahip ZnO yapıları ortamın pH değerini, sıcaklığını, reaksiyon süresini ve farklı anyonları içeren ZnO tuzlarını değiştirilerek elde edilmektedir. Yapılan tez çalışmamızda farklı anyonlar içeren ZnO tuzlarını kullanarak farklı morfolojideki ZnO nano yapıları elde edilmiştir. Bu doğrultuda üretilen farklı morfolojilere sahip ZnO nanoyapılarının fotoelektrokimyasal güneş pili ve fotokatalitik performansları incelenmiştir. Literatürde daha önce raporlanan

çalışmalar farklı morfolojilerde elde edilmiş malzemelerin yüzey alanlarındaki değişimin fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik özellikleri etkilediği raporlanmıştır [18,20]. Genel olarak foto-anotun yüzey alanının yüksek olması fotoelektrokimyasal güneş hücresi ve foto katalitik performanslarını arttırmaktadır. Bu sebepten dolayı bu alanlarda kullanılacak olan ZnO morfolojisinin kontrolü büyük önem taşımaktadır.

## 2.1 Anyon Değişiminin Morfolojiye Etkisi

### 2.1.1 Deneysel yöntemler

#### 2.1.1.1 Cam alttaş yüzeyinin temizlenmesi

Deneyde kullanılmak üzere  $1 \times 3 \times 0,3 \text{ cm}^3$  boyutlarında olan florin kalay oksit (FTO) ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı soda kireç cam alttaşlar standart temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında örnekler öncelikle ultrasonik banyoda 10 dakika Aseton içinde bekletilmiştir. Daha sonra Alconox® içeren suyun içerisinde 10 dakika sonikasyon yapılmıştır. Bu işlemden sonra saf su ile iyice durulanan cam alttaşlar fırında kurutularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

#### 2.1.1.2 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) ile cam alttaş üzerine ZnO ince filmin kaplanması

ZnO ince film kaplaması Vaksis Midas PVD MT/2M2T sistemi kullanılarak RF magnetron saçırma yöntemiyle yapılmıştır. Temizlik metodu uygulanmış olan ITO kaplı camlar  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'lik alan kalacak şekilde teflon bant ile sarılmıştır. Örneklerin yüzeyine Çizelge 2.1'de gösterilen parametrelerde ZnO ince film kaplaması oda sıcaklığında yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir.

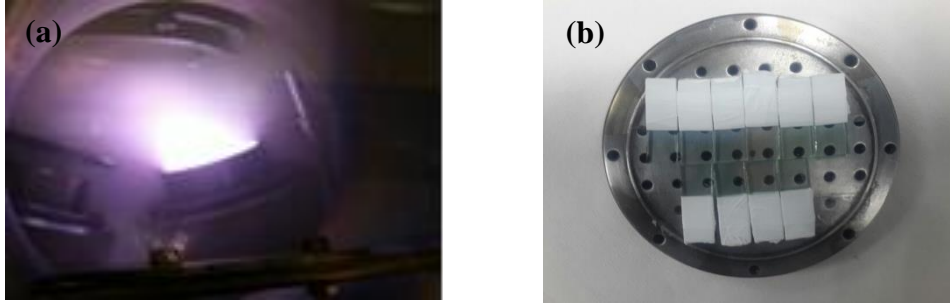
Çizelge 2.1 ZnO ince filmin RF saçırma yöntemi ile kaplama parametreleri.

Numune	K.basıncı (torr)	RF saçırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)	Ar akışı (sccm)
ZnO İnce Film	$7,0 \times 10^{-6}$	60,0	9,0	44,5

ZnO ince filmlerin kaplamasından sonra hızlı tavlama teknikleri ile ısı işlemleri  $300^\circ\text{C}$ , 30 dakika ve  $3^\circ\text{C/saniye}$  de yapılmıştır. Hızlı tavlama işlemi ile ZnO ince filminin yüzeye tutunması ve kristal özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.



Kaplama sırasındaki oluşan plazma ve ZnO ince film kaplanmış alttaşların resimleri Şekil 2.1 (a-b)'de verilmiştir.



Şekil 2.1 (a) Kaplama sırasında oluşan plazma, (b) ZnO ince film kaplanmış alttaşlar.

### 2.1.1.3 Kimyasal banyo yöntemi ile ZnO nano çubuk büyütülmesi

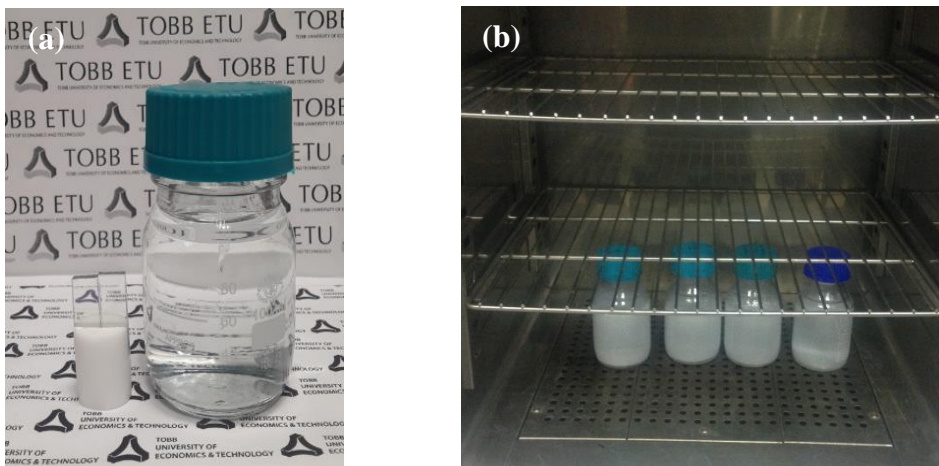
ZnO nano çubuklar (ZnO NW) kimyasal banyo yöntemi ile üstünde ZnO ince film kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Solüsyon 0.1M çinko nitrat heksahidrat (Sigma-Aldrich, assay 98%) ve 4 mL amonyum hidroksit (Sigma-Aldrich, assay 28-30%) çözeltisinin 196 mL saf su içerisinde çözünmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 2.2 (a)). Hazırlanan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra ZnO ince film kaplanan camlar çözelti şişesine koyulup fırında 80°C de 1 saat bekletilmiştir. Fırından alınan cam üzerinde beyaz çökelti oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.2 (b)). Borosilikat şişesinden çıkarılan ZnO nano çubuk kaplı camlar etil alkol ve saf su ile temizlenmiştir (Şekil 2.2 (c)). Temizleme işleminden sonra ZnO NW kaplı cam alttaşları kalsinasyon fırınında 200°C, 30 dakika, 3°C/dk. bekletilmiştir. İşlem sonunda ZnO NW üretilmiştir.



Şekil 2.2 (a) ZnO nano çubuk üretmek için hazırlanan solüsyon görüntüsü , (b) fırın işleminden sonra ki solüsyon görüntüsü, (c) üretilen nano çubukların borosilikat şişesinden alınma görüntüsü.

#### 2.1.1.4 Anyonların değiştirilmesiyle farklı morfolojideki ZnO üretimi

Anyon değişiminin ZnO morfolojisine etkisini görmek için 4 farklı kimyasal banyo çözeltisi hazırlanmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ) (Sigma-Aldrich, 99-102%), çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) (Sigma-Aldrich-98-100,5 %), çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) (Sigma-Aldrich, 98%) ve çinko sülfat heptahidrat ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) (Sigma-Aldrich, 99-103%) kullanılmıştır. Bu kimyasallar üre ( $(NH_2)_2CO$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,5\%$ ) ile birlikte 200 mL saf su içerisinde çözdürülmüştür.  $Zn^{2+}$  ve üre derişimleri sırasıyla 0,05M ve 0,1M olarak ayarlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 4 ile 5 arasında ayarlanmıştır. Çinko kaynağı olarak  $CH_3COO^-$  anyonu bulunan çözeltilerin pH değeri asetik asit (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,7\%$ ) ile,  $Cl^-$  anyonu bulunan çözeltilerin pH değeri hidroklorik asit (Sigma-Aldrich, 36,5-38%) ile,  $NO_3^-$  anyonu bulunan çözeltilerin pH değeri nitrik asit (J.T.Baker, 65%) ile ve  $SO_4^{2-}$  anyonu bulunan çözeltilerin pH değeri sülfürik asit (Sigma-Aldrich, 95-97%) ile ayarlanmıştır. Bu aşamada bütün çözeltiler saydamdır ve herhangi bir çökelti oluşmamıştır (şekil 2.3 (a)). Solüsyonların pH değerleri ayarlandıktan sonra yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Önceden kesilmiş ve temizlenmiş FTO kaplı camlar solüsyon şişşelerine koyulmuştur. İçerisinde çözeltiler bulunan borosilikat cam şişşeler fırında  $80^\circ C$  de 3 saat bekletilmiştir. şekil 2.3 (b) 3 saat sonunda oluşan çözeltileri göstermektedir. 3 saat sonunda solüsyonda beyaz renkte çökelti oluşmuştur.



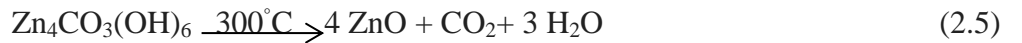
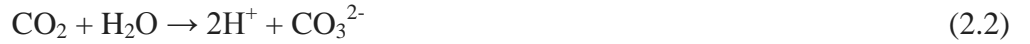
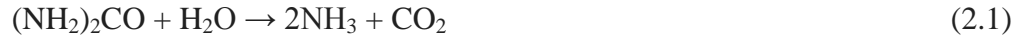
şekil 2.3 (a) ZnO ve üre karışımlarının pH değerlerinin ayarlandıktan sonra ki çözeltiler resmi, (b) çözeltilerin  $80^\circ C$  de 3 saat fırında bekletildikten sonraki resmi.

Daha sonra FTO kaplı cam alttaşlar üzerinde oluşan filmler saf su ile yıkandıktan sonra kalsinasyon fırınında 300°C de 30 dakika bekletilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra ZnO filmleri oluşmuştur.

Filmlerin kristal yapıları Panalytical X'pert Pro MPD XRD analizinin CuK $\alpha$  ışınımı kullanarak elde edilmiştir. Yüzey morfoloji görüntüleri Quanta 400 FEG SEM mikroskobu ile elde edilmiştir. Soda kireç cam üzerine yapılan referans numuneler üzerinden optik geçirgenlik ölçümleri 250-800nm dalga boyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 650S UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

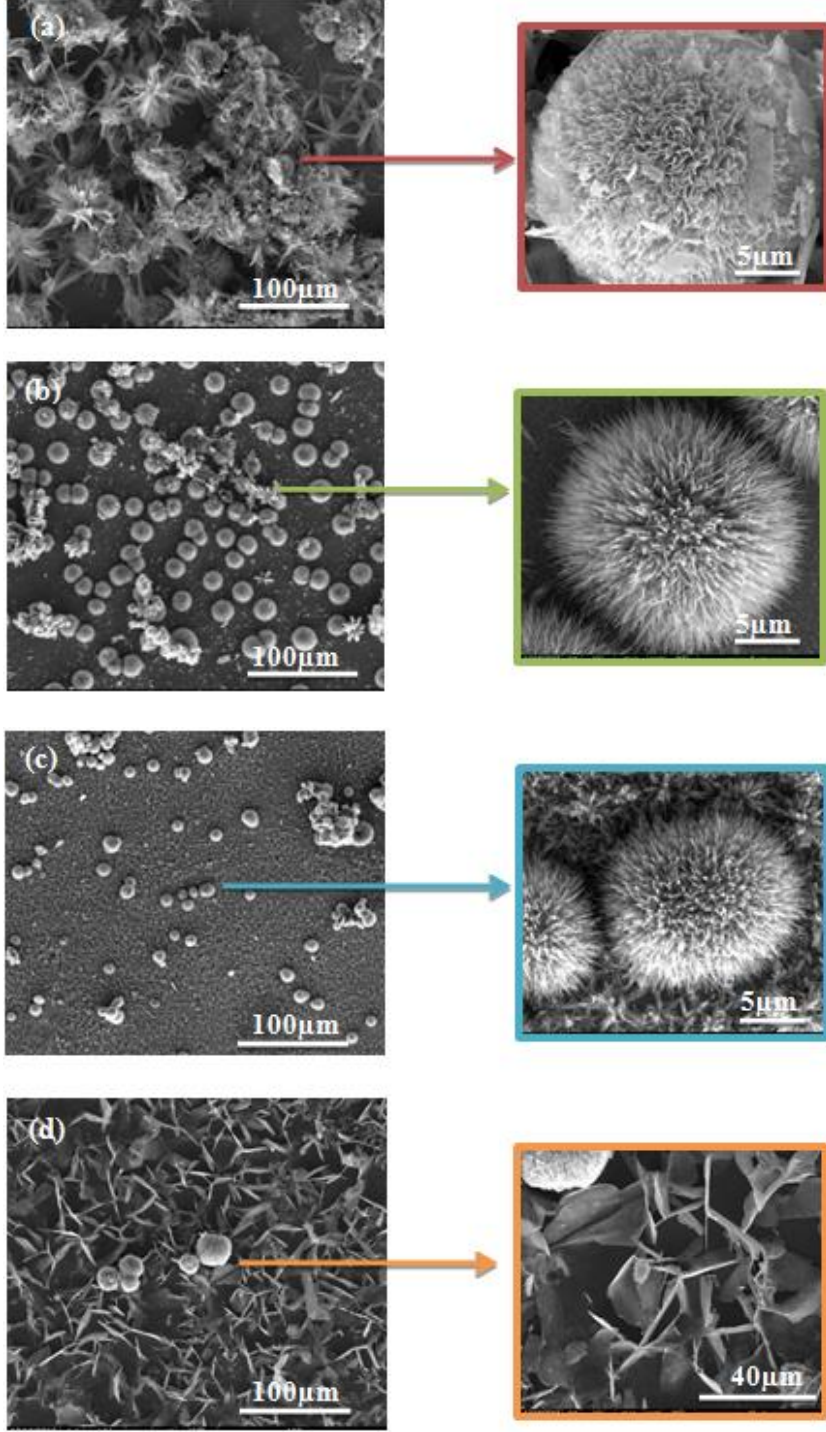
### 2.1.2 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

Çalışmamızda farklı morfolojilerdeki ZnO yapıları; üre ile birlikte birbirinden farklı anyonlar (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) içeren Zn<sup>2+</sup> kaynağının reaksiyonundan elde edilmiştir. ZnO kristallerinin üre kullanarak oluşan büyüme mekanizması aşağıdaki gibidir [38]:



Büyüme mekanizmasına göre ZnO film oluşumunun en büyük kaynağı kullanılan üredir. Ürenin su ile tepkimesinden amonyak ve karbondioksit oluşur (Eşitlik (2.1)). Oluşan karbondioksitin su ile tepkimesinden karbonat iyonu (Eşitlik (2.2)) ve amonyağın su ile tepkimesinden hidroksit iyonu (Eşitlik (2.3)) açığa çıkmaktadır. Solüsyon içerisine Zn<sup>2+</sup> kaynağı koyulduğunda çıkan karbonat iyonu ve hidroksit iyonu ile birleşmesiyle çinko karbonat hidroksit (Eşitlik (2.4)) filmi oluşmuştur. Oluşan bu filmin kalsinasyon fırınında 300°C de ısıtılmasıyla karbondioksit ve su açığa çıkmaktadır ve bunun sonucunda ZnO yapısı oluşmaktadır (Eşitlik (2.5)). Çözeltilerde üre varlığı, Zn<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O oluşumu için gereklidir. Üre eklenmediğinde solüsyonlarda film oluşumu olmadan beyaz katı çökeltisi (çinko hidroksit çökeltisi) oluşmaktadır. Bunun sebebi Eşitlik (2.2) 'e göre üre'den gelen karbonat iyonunun yokluğundan kaynaklanmaktadır.

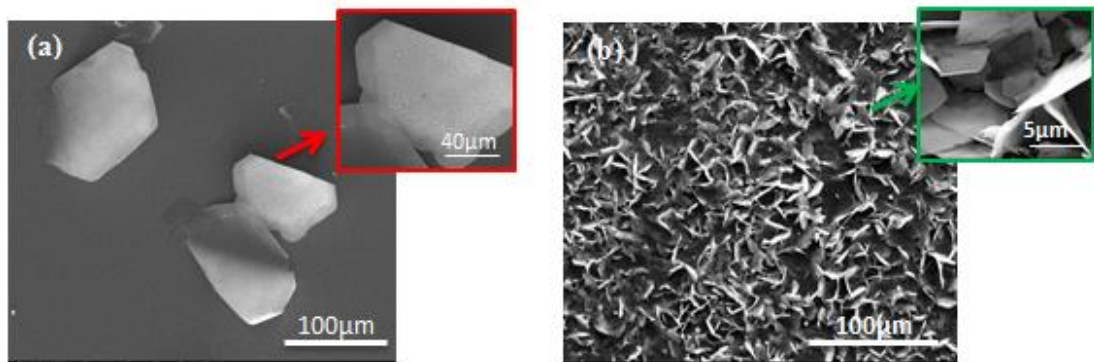
Üre varlığında oluşan  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$  yapısından farklı morfolojide ZnO yapısı üretmek için  $Zn^{2+}$  kaynağının anyonlarını değiştirerek Şekil 2.4'deki morfolojiler elde edilmiştir.  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  anyonları ile üretilen ZnO filmleri FTO kaplı cam alttaşlar üstüne kaplanmıştır.  $SO_4^{2-}$  anyonu ile üretilen ZnO filmler ise ZnO ince film alt tabaka ile kaplanan ITO cam alttaşlar üzerinde üretilmiştir.



Şekil 2.4 (a)  $ZnO(CH_3COO^-)$ , (b)  $ZnO(NO_3^-)$ , (c)  $ZnO(Cl^-)$  ve (d)  $ZnO(SO_4^{2-})$  ince filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

Şekil 2.4 (a)'de gösterilen  $ZnO(CH_3COO^-)$  ince filmi yaprağa benzer şekilde olup, alttaş üzerindeki çekirdekten gelişigüzel yönlerde büyüyerek oluşmaktadır. Diğer filmlerden farklı olarak  $ZnO(CH_3COO^-)$  filmleri daha yavaş büyümektedir. Bunun sebebi olarak da asetat iyonlarının bir kısmının büyüyen kristal ile etkileşmesi olarak gösterilmektedir. Yapının yavaş bir şekilde çekirdekten büyümesi diğer morfolojilere kıyasla 3-4 kat daha büyük boyutta olmasına neden olmuştur. Şekil 2.4 (b)'de verilen  $ZnO(NO_3^-)$  ince filmi kendine özgü bir yapıda olup alttaş üzerinde dik bir şekilde büyüyen bir yapıya sahiptir. Şekil 2.4 (c)'de gösterilen  $ZnO(Cl^-)$  ince filmi merkezden çevreye doğru dik yönde alttaş üzerinde büyümektedir.  $ZnO(Cl^-)$  ve  $ZnO(NO_3^-)$  filmleri  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$  yapısının çekirdeklenme ve kristal yapısının büyüme sürecine etki etmemektedir. Bunun sebebi ise bu anyonların 4-9 pH değeri aralığında karmaşık olmayan zayıf baz olarak karakterize edilmesidir. Bu yapılar sadece büyümüş kristallerin yüzeylerine tutunarak oluşmaktadır. Peteğe benzer  $ZnO(SO_4^{2-})$  ince filmi Şekil 2.4 (d) gösterilmiştir. Bu yapı merkezden çevreye doğru kendi aralarında bağlantılı nanolevhalar şeklinde yayılmaktadır.  $ZnO(SO_4^{2-})$  filmleri yapısında bulunan sülfat iyonlarının kristal büyümeyi baskılaması nedeni ile daha düşük kristalinite ve düşük film yoğunluğuna sebep olmaktadır.

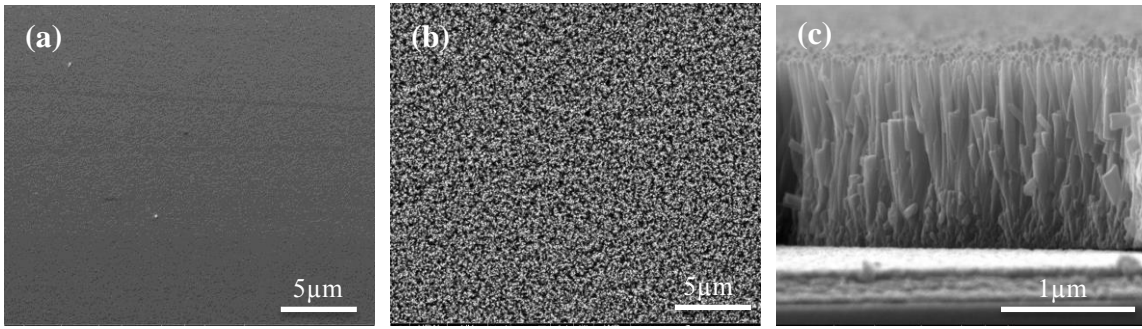
$CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  anyonları ile üretilen ZnO filmleri FTO kaplı cam alttaşlar üstüne kaplanmıştır.  $SO_4^{2-}$  anyonu ile üretilen ZnO filmi ise ZnO ince film kaplı ITO cam alttaş üzerine kaplanmıştır. Şekil 2.5'de  $ZnO(SO_4^{2-})$  filminin FTO ve ZnO ince film kaplı ITO cam alttaşlar üstündeki oluşan film yapısının SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 2.5 (a) FTO kaplı cam alttaş üstüne çıkılmış  $ZnO(SO_4^{2-})$  filminin görüntüsü, (b) ZnO ince film kaplı ITO cam alttaşlar üstündeki oluşan  $ZnO(SO_4^{2-})$  filminin SEM görüntüsü.

Şekil 2.5 (a)'ya bakıldığında sülfat anyonu ile elde edilmiş ZnO yapısının FTO kaplı cam alttaş üzerinde oluşmadığı saptanmıştır. ITO kaplı cam alttaş üstüne PVD cihazı ile 60nm kalınlığında ZnO ince film kaplandıktan sonra üzerine  $ZnO(SO_4^{2-})$  filminin düzenli bir şekilde olduğu gözlenmektedir (Şekil 2.5 (b)).  $ZnO(SO_4^{2-})$  morfolojisinin üretiminde sülfat anyonları kristal büyümeyi engellediği için düzenli bir ZnO yapısının oluşması için çekirdeklenmeyi sağlayacak ZnO ince filme ihtiyaç duyulduğu literatürde daha önce raporlanmıştır [26].

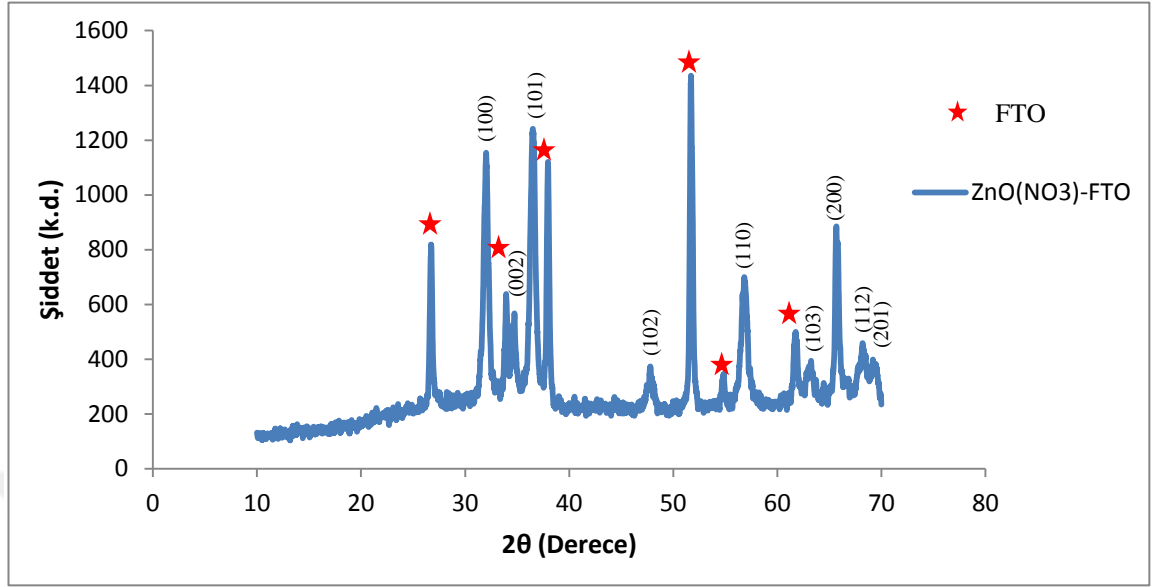
PVD yöntemiyle kaplanan ZnO ince film ve ZnO ince film üzerinde büyütülen ZnO NW yapılarının SEM görüntüleri Şekil 2.6 (a-c)'da gösterilmiştir.



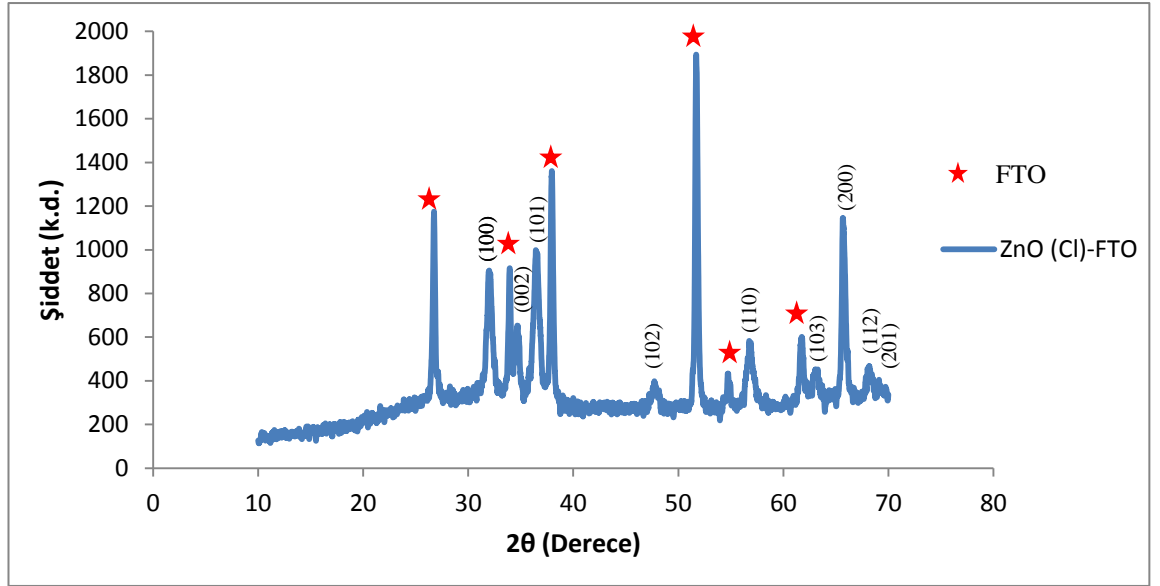
Şekil 2.6 (a) ZnO ince film yüzey morfoloji görüntüsü, (b) ZnO NW yüzey morfoloji görüntüsü ve (c) ZnO NW ara kesit görüntüsü.

ZnO nano çubuk üretiminde diğer morfolojilerin üretiminden farklı olarak üre değil amonyum hidroksit kullanılmıştır. Amonyum hidroksitin su ile tepkimesinden karbonat iyonu açığa çıkmaz. Bu sebepten dolayı kalsinasyondan önce oluşan çökelti  $Zn_4CO_3(OH)_6$  olmaz, çinko hidroksit yapısında çökelti oluşturur. Seyreltik sulu çözeltilerde  $Zn^{2+}$  iyonları, oktahedral  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  küreler oluşturmak için altı su molekülü tarafından koordine edilirler [39]. Zayıf bazik koşullarda, koordine olmuş kürelerin su molekülleriyle ( $[Zn(H_2O)_{6-m}(OH)_m]^{2-m}$ ) hidroksit iyonları yer değişimi yapmaktadır ve sonuç olarak çözünebilir çinko hidroksil ( $[Zn(OH)_n]^{2-n}$ ) türlerine dönüşmektedir [40].  $OH^-$  iyonunun sahip olduğu yüksek kimyasal potansiyelinden dolayı, pH değerinin 9'dan büyük olduğu durumlarda ( $[Zn(OH)_n]^{2-n}$ ) yapısı ZnO yapısına dönüşmektedir. Bu sayede ZnO nano çubuk üretimi gerçekleşmektedir. Diğer morfolojilerde kullanılan üre'nin hidrolizi çok yavaş gerçekleştiği için yeteri kadar  $OH^-$  iyonu sağlayamazlar. Bunun sonucunda çinko hidroksil yapısı değil, çinko karbonat hidroksit yapısı oluştururlar. Bu yapıların kalsinasyon işleminden sonra ZnO yapılar oluşmaktadır.

Tez kapsamında farklı morfolojideki ZnO filmlerinin kristal yapıları XRD analizi ile saptanmıştır (Şekil 2.7).

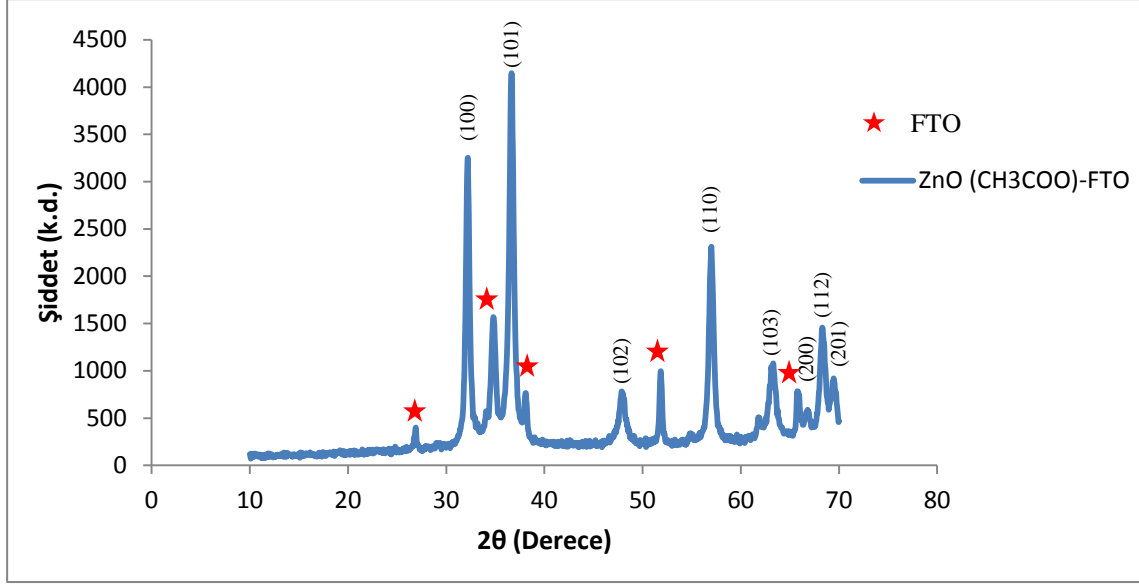


(a)

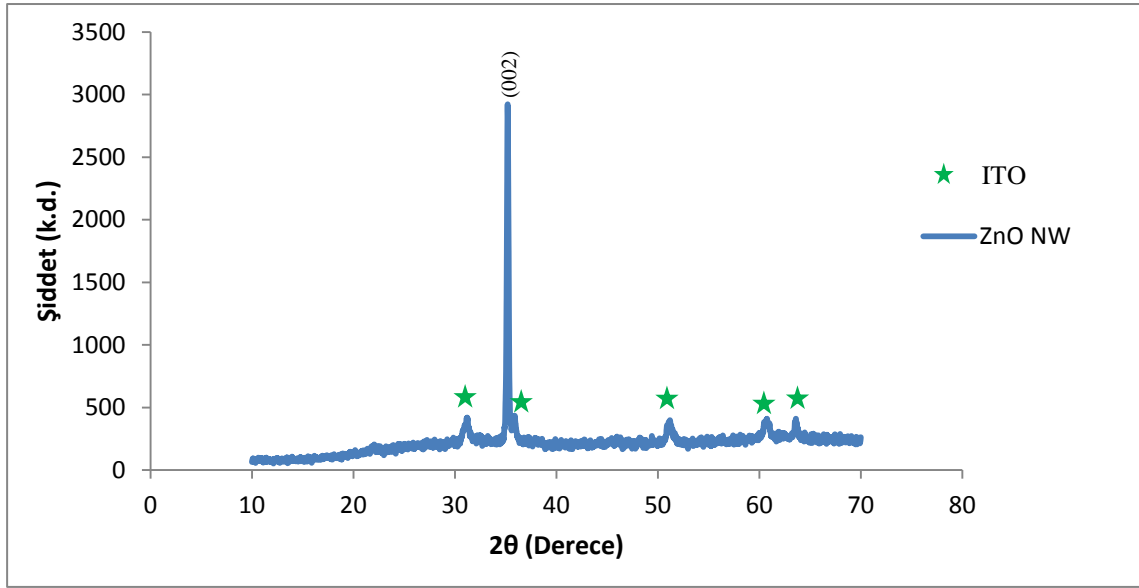


(b)

Şekil 2.7. (a) ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), (b) ZnO(Cl<sup>-</sup>) ince filmlerin XRD spektrası.



(c)



(d)

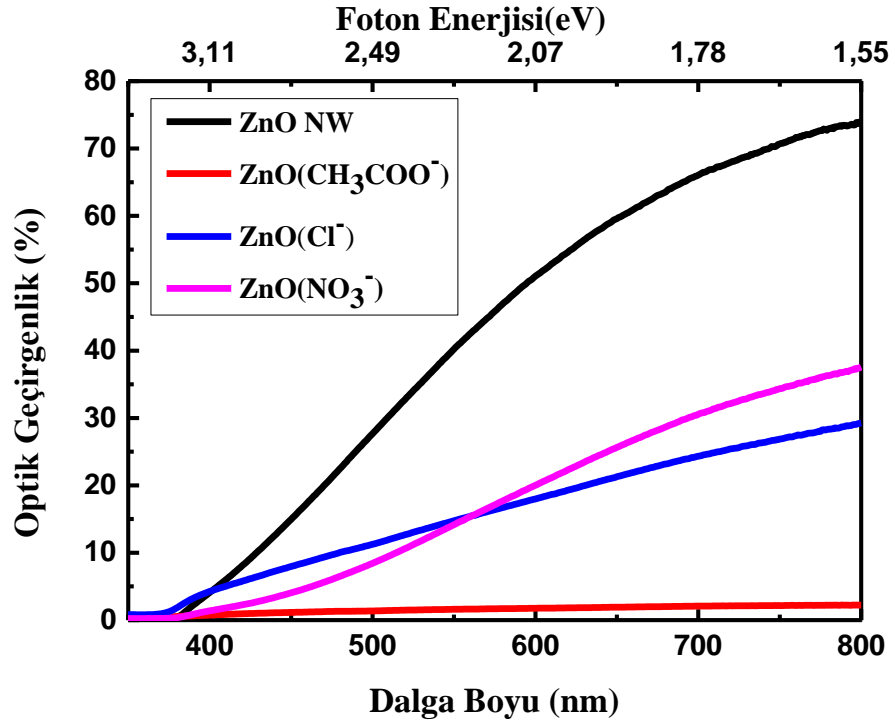
Şekil 2.7 (devamı) (c) ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), (d) ZnO NW ince filmlerin XRD spektrası

Malzemelerin X-ışın kırınımına baktığımızda ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Şekil 2.7 (a)), ZnO(Cl<sup>-</sup>) (Şekil 2.7 (b)) ve ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Şekil 2.7 (c)) ince filmlerinin temel pikleri (100), (101), (110) ve (200) düzlemlerinde sırasıyla yaklaşık olarak 31.76 (2θ°), 36.25 (2θ°), 56.59 (2θ°) ve 66.37 (2θ°) derecelerinde gözlemlenmiştir [41]. Üretilen farklı morfolojideki ZnO ince filmlerinin XRD sonuçlarına göre hekzagonal wurtzite tipi ZnO elde edildiği saptanmıştır (JCPDS Card No. 36-1451). ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve



ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ince filmleri FTO kaplı cam alttaş üzerine kaplandığından XRD sonuçlarında FTO pikleri de gözlemlenmiştir. ZnO ince filmlerinin (100), (101) ve (110) düzlemlerindeki pik şiddetlerini karşılaştırdığımızda ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) > ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) > ZnO(Cl<sup>-</sup>) eşitliği karşımıza çıkmaktadır. Bu sonuca göre ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ince filmi diğer filmlere belirtilen düzlemlerde göre daha iyi kristtalendiği söylenebilir.

ZnO NW (Şekil 2.7 (d)) 'da ise diğer nanoyapılardan farklı olarak temel piki (002) düzleminde yaklaşık 34.42 (2θ°) gözlemlenmiştir. 1D nanoçubuk oluşumunda bu beklenen bir durumdur ve kristal büyümesinin c-ekseni doğrultusunda olduğuna işaret eder [42,43]. Ayrıca ZnO NW'lar ITO kaplı cam alt taş üzerine kaplandığından dolayı XRD sonucunda ITO pikleri görülmektedir. Farklı morfolojilerde üretilen tüm ZnO nanoyapıların XRD spektralarında sadece alttaş hekzagonal wurtzite ZnO pikleri oluşu sentez sırasında ikincil fazların oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 2.8 Farklı morfolojideki ZnO filmlerinin UV-VIS optik geçirgenlik grafikleri.

Tez kapsamında farklı morfolojide üretilen filmlerin UV-VIS optik geçirgenlik analizleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.8'de ZnO NW, ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) örneklerin görünür ışık dalga boyunda sırasıyla %73, %37, %29 ve %2,2'nin üzerinde optik geçirgenliği sağladığı görülmektedir. Bu şekilde görüldüğü üzere nano çubuk formasyonu en fazla optik geçirgenliğe sahip film ZnO

elektrotlardır. Diğer üç boyutlu (3D) ZnO yapılarında ise optik soğurma daha fazladır. Malzemelerin yasak bölge bant aralıkları ( $E_g$ ) optik geçirgenlik grafiğinin lineer kısmının ekstrapolasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ZnO NW, ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve ZnO(Cl<sup>-</sup>) ince filmlerinin yasak bölge bant aralıkları sırasıyla 3,22eV, 3,81eV, 3,33eV ve 3,39eV olarak elde edilmiştir.

Üretilen malzemelerin PEC performanslarına bakılabilmeleri için filmlerin alttaş üzerine homojen olarak dağılmaları ve sulu çözelti içerisinde yüzeye iyi tutunup dökülmemeleri gerekmektedir. Çalışmamızın bu kısmına kadar üretilen ince filmler yüzeye homojen olarak dağılmakla birlikte nano çubuklar haricinde diğer ZnO yapıların sıvı içinde stabiliteleri oldukça kötüdür. Dolayısıyla bu filmler PEC sistemlerinde fotoanot olarak kullanılamamıştır. ZnO nano yapıların FTO kaplı camlar üzerinde mekanik tutunma özelliklerinin iyileştirilmesi ve PEC performanslarının ölçülebilmesi için gerçekleştirilen kimyasal işlem ve sonuçları bir sonraki başlıkta verilmiştir.

## **2.2 Yüzey Islanabilirliğinin ZnO Yapıların Morfoloji, Yapısal Özellik ve PEC Performansına Etkilerinin İncelenmesi**

### **2.2.1 Deneysel yöntemler**

#### **2.2.1.1 FTO kaplı cam alt taş yüzeyinin hidrofilik yapılması ve temel malzeme özelliklerinin test edilmesi**

FTO kaplı camın yüzeyini hidrofilik yapmadan önce 5 dakika saf su ile ultrasonik banyoda karıştırılarak yüzeyi temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra FTO kaplı cam alt taşlar 60 mL izopropanol (Sigma Aldrich,  $\geq$  %99,5) ve 40 mL'lik 1M derişimindeki KOH (Acros Organics, %85) çözeltilerinin içinde 4 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek yüzeyin hidroksillenmesi sağlanmıştır. Daha sonra saf su içinde 10 dakika daha ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Bu işlemlerin ardından malzemenin yüzeyi hidrofilik olmuştur.

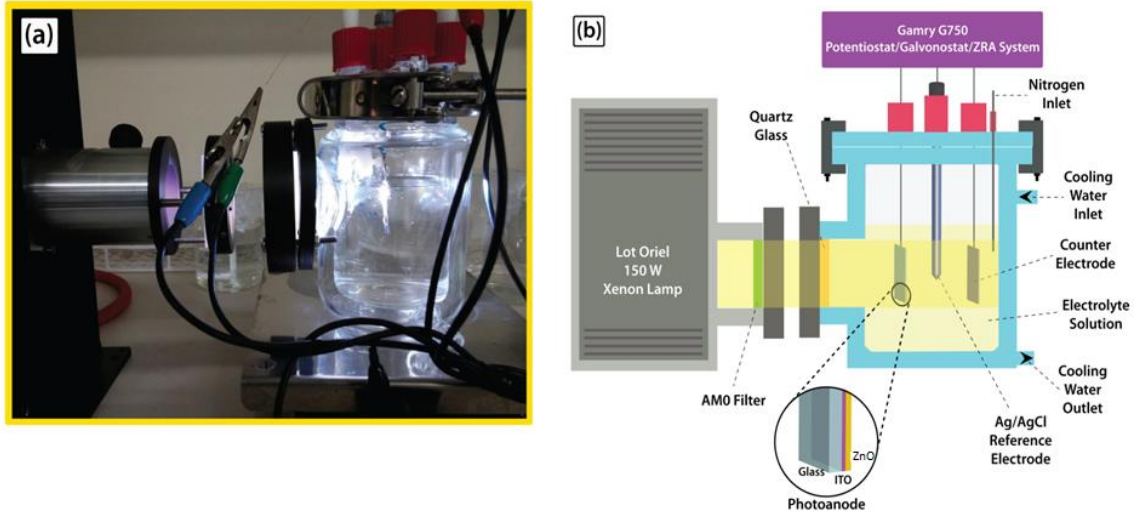
Hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taşlar üstüne Deney 2.1.1.4'de anlatılan prosedüre göre farklı morfolojideki ZnO ince filmleri büyütülmüştür.

Yüzeyi hidrofilik yapılan FTO kaplı cam alt taşların temas açısı değerleri One Attension Contact Angle cihazı ile tespit edilmiştir. Hidrofilik FTO ve kimyasal değişime uğratılmamış FTO kaplı cam alt taşların elemental analizleri LECO-CHNS-

932 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı ile elde edilmiştir. Daha sonra yüzey üzerine büyütülen ZnO ince filmlerinin kristal yapıları Panalytical X'pert Pro MPD XRD analizinin  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanarak, yüzey morfoloji görüntüleri ise Quanta 400 FEG SEM mikroskobu ile elde edilmiştir. Üretilen ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri 250-800 nm dalga boyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 650S UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

### 2.2.1.2 Foto-elektrokimyasal hücre performanslarının test edilmesi

Hidrofilik FTO üzerine kaplanan farklı morfolojideki ZnO malzemelerinin PEC performansına bakılabilmesi için  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ lik alan kalacak şekilde alt taş üzerinden kazınmıştır. Daha sonra kazınan bölgeden bakır tel ve gümüş pastası ile kontak alınmıştır. ZnO ince filmlerinin foto-elektrokimyasal hücre performanslarına solüsyon içinde bakılmaktadır. Solüsyon 0,35M sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,0\%$ ) ve 0,25M sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq 60,0\%$ ) katılarının 250 mL saf su içerisinde çözündürülmesiyle elde edilmiştir. Şekil 2.9 (a)'da foto elektrokimyasal hücre performansına bakılan düzeneğin resmi ve Şekil 2.9 (b)'de düzeneğin şematik görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.9 (a)Fotovoltaik ölçümlerde kullanılan düzeneğin resmi, (b) Düzeneğin şematik görüntüsü.

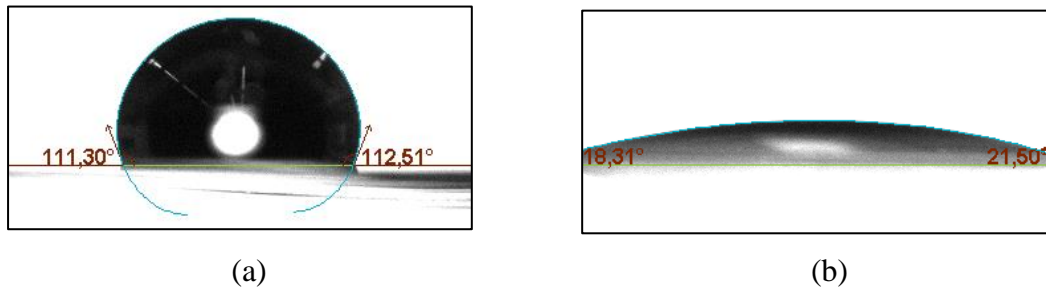
Kullanılan düzenekte farklı morfolojide üretilen ZnO ince filmleri foto anot olarak kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak platin elektrot ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır (Şekil 2.9 (b)). Işık kaynağı olarak ise 150W ksenon lambaya sahip olan Lot Oriel güneş simülatörü kullanılmıştır (Şekil 2.9 (a)).

Fotovoltaik analizlerinde ışık kaynağına AM0 filtresi entegre edilmiştir. Üretilen malzemelerin foto elektrokimyasal hücre performansları Gamry G750 Potentiostat/Galvonostat/ZRA sistemi kullanılarak ölçülmüştür.

Yüzeyi hidrofilik yapılan FTO kaplı cam alt taşların temas açısı değerleri One Attension Contact Angle cihazı ile tespit edilmiştir. Hidrofilik FTO ve kimyasal değişime uğratılmamış FTO kaplı cam alt taşların elemental analizleri LECO-CHNS-932 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı ile elde edilmiştir. ZnO ince filmlerinin kristal yapıları Panalytical X'pert Pro MPD XRD analizinin  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanarak, yüzey morfoloji görüntüleri ise Quanta 400 FEG SEM mikroskobu ile elde edilmiştir. Üretilen ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri 250-800nm dalga boyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 650S UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

### 2.2.2 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

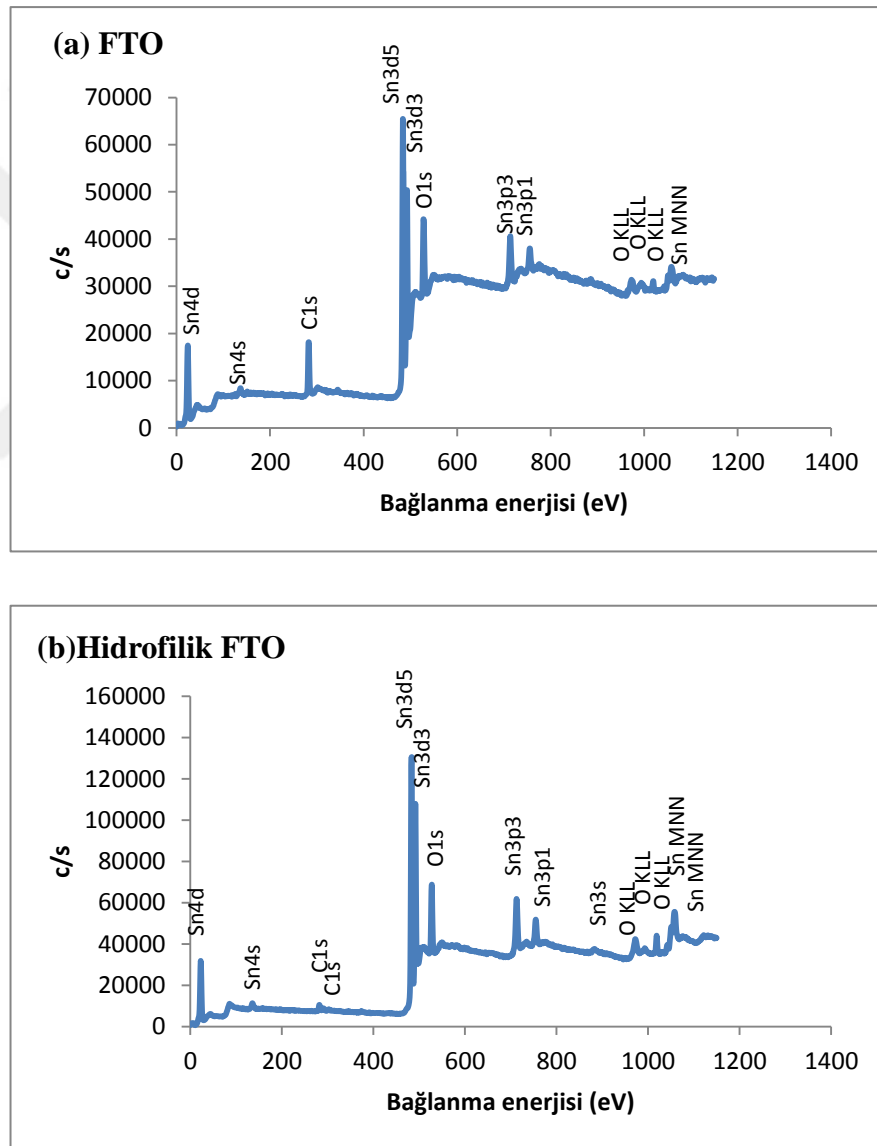
ZnO ince filmleri kimyasal banyo yöntemi ile sulu bir ortamda cam yüzeylere tutunduğu için filmi kaplayacağımız alt taşın yüzeyinin enerjisi kimyasal yollarla değiştirilerek hidrofilik yapılmıştır. Hidrofilik yüzeyler suyu çok seven yüzeyler olarak adlandırılırlar. Bu yüzeylerde temas açısı  $90^\circ$  den küçüktür ve bu yüzeylere sıvı damlatıldığında sıvı yüzeye yayılmaktadır. FTO kaplı cam alt taşların yüzeyinin hidrofilik yapılması için potasyum hidroksit ve izopropanol kullanılmıştır ve bu kimyasal reaksiyon sayesinde yüzeyin hidroksillenmesi sağlanmıştır. Literatürde bu yöntem daha önce FTO kaplı yüzeylerin hidrofilik hale getirilerek kelebek kanadına benzer titanyum dioksit filmlerin kaplanmasında kullanılmıştır [44]. ZnO ince filmleri üstüne kaplayacağımız FTO kaplı cam alt taşların kontak açısı değerleri Şekil 2.10'da verilmektedir.



Şekil 2.10 (a) FTO kaplı cam alttaş ve (b) yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alttaş temas açısı değerleri.

Kontak açısı ölçümlerine göre, yüzeyinde herhangi bir değişiklik yapılmamış olan FTO kaplı cam alt taşın temas açısı yaklaşık olarak  $112^\circ$ 'dir ve bu değer bize malzemenin yüzeyinin hidrofobik olduğunu göstermektedir (Şekil 2.10 (a)). Malzemenin yüzeyini kimyasal yollarla hidrofilik yaptığımızda ise temas açısı yaklaşık olarak  $112^\circ$  den  $18^\circ$ 'ye düşmüştür (Şekil 2.10 (b)).

Yüzeyin kimyasal yollarla hidrofilik yapılması işleminin yüzey bileşimine etkisini araştırmak için XPS yöntemi kullanılmıştır. FTO ve yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taşların XPS cihazı ile yapılmış element analizleri Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 (a) FTO ve (b) yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taşların XPS grafikleri.

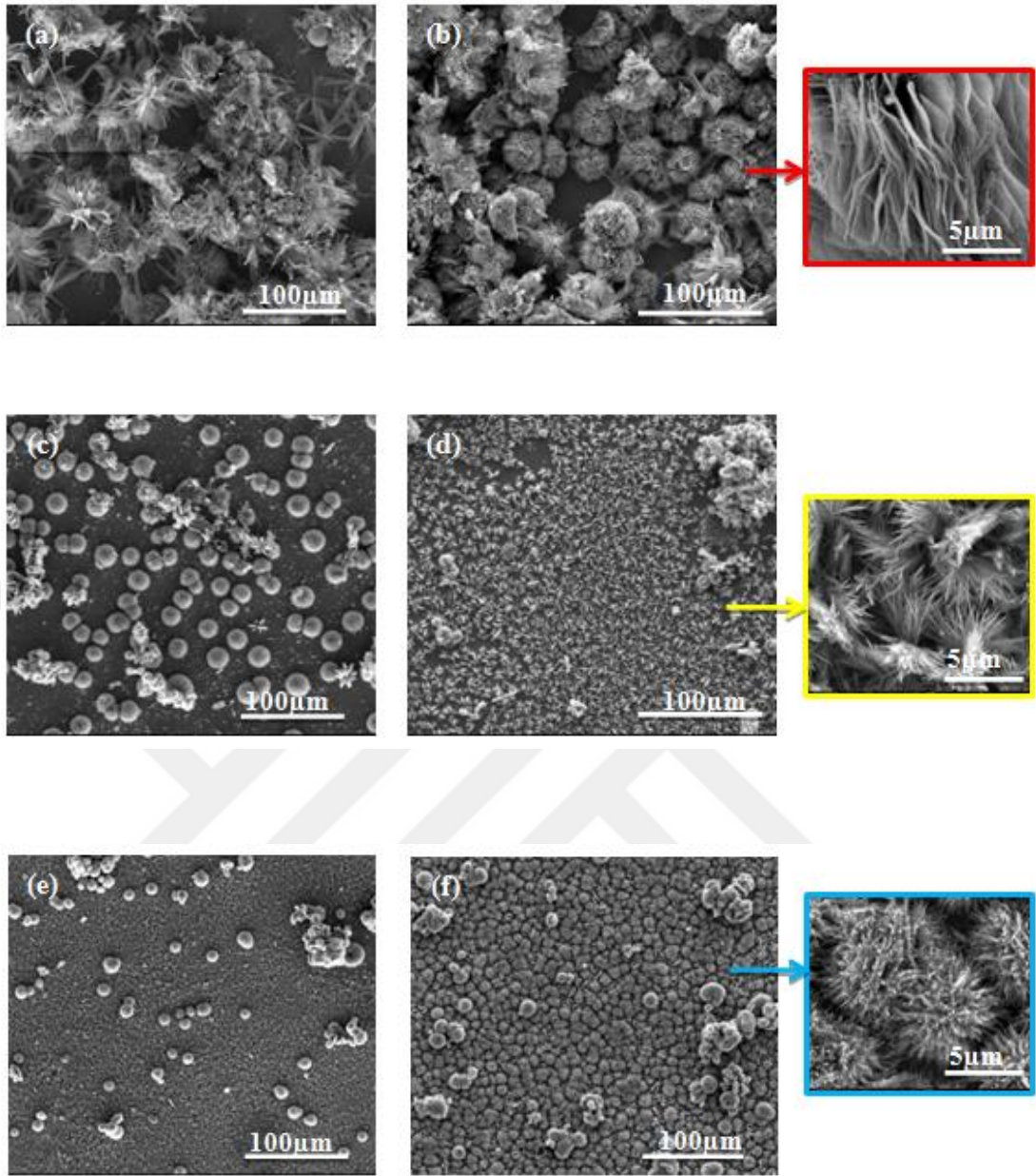
Yüzeyi kimyasal yollarla hidrofilik yapılması işleminin yüzey bileşimine etkisini araştırmak için XPS yöntemi kullanılmıştır. Hidrofilik yapılan ve yapılmayan numuneler arasında özellikle 716, 530, 482, 284 ve 26 eV bağlanma enerjisine sahip olan bölgelerde Sn3p, O1s, Sn3d, C1s ve Sn4d orbitallerine ait fotoelektron pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 2.11. (a), (b)). XPS analizi sonucunda FTO ve yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO örneklerinin atomik yüzdeleri Çizelge 2.2 'da verilmiştir.

Çizelge 2.2 FTO kaplı cam alt taş ve yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taşın atomik yüzdeleri.

Element	FTO- % atomik	hidrofilik FTO- % atomik
O1s	35,5	54,5
C1s	51,3	21,1
Sn3d	13,2	24,4

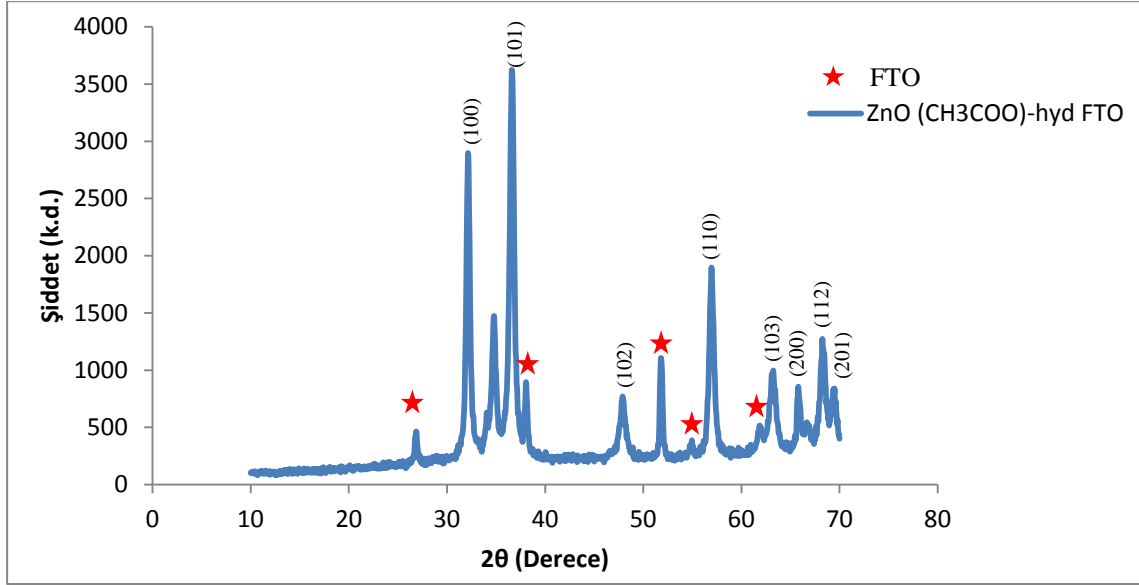
Çizelge 2.2'de FTO kaplı cam alttaşın ve yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taşın XPS sonucunda yüzeyinde bulunan O1s, C1s ve Sn3d orbitallerinin atomik yüzdeleri verilmektedir. Bu sonuçlara göre yüzey hidrofilik yapıldığında C1s pik şiddetinde bir düşme, O1s pik şiddetinde ise belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu da yüzeyin hidroksillendiğine dair önemli bir işarettir.

FTO ve hidrofilik FTO alt taşlar üzerine çıkılan farklı anyonlar kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerinin SEM morfoloji görüntüleri Şekil 2.12'de gösterilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında direkt FTO alttaş üstüne kaplanan  $ZnO(CH_3COO^-)$  (Şekil 2.12 (a)),  $ZnO(NO_3^-)$  (Şekil 2.12 (c)) ve  $ZnO(Cl^-)$  (Şekil 2.12 (e)) ince filmlerinin yüzeye iyi tutulmadığı ve homojen olarak kaplanmadığı gözlemlenmektedir. Bu malzemelerin yüzeylerine dokunduğumuzda döküldükleri ve PEC performansına bakmak için PEC çözeltisine daldırıldıklarında tamamen FTO kaplı cam alt taş üzerinden döküldükleri gözlemlenmiştir. Malzemelerin dökülme sorununu gidermek için FTO kaplı cam alt taşın yüzeyi hidrofilik yapıldığında  $ZnO(CH_3COO^-)$  (Şekil 2.12 (b)),  $ZnO(NO_3^-)$  (Şekil 2.12 (d)) ve  $ZnO(Cl^-)$  (Şekil 2.12 (f)) ince filmlerinin yüzeye daha iyi tutunduğu ve yüzeyde homojen olarak dağıldıkları gözlemlenmiştir.

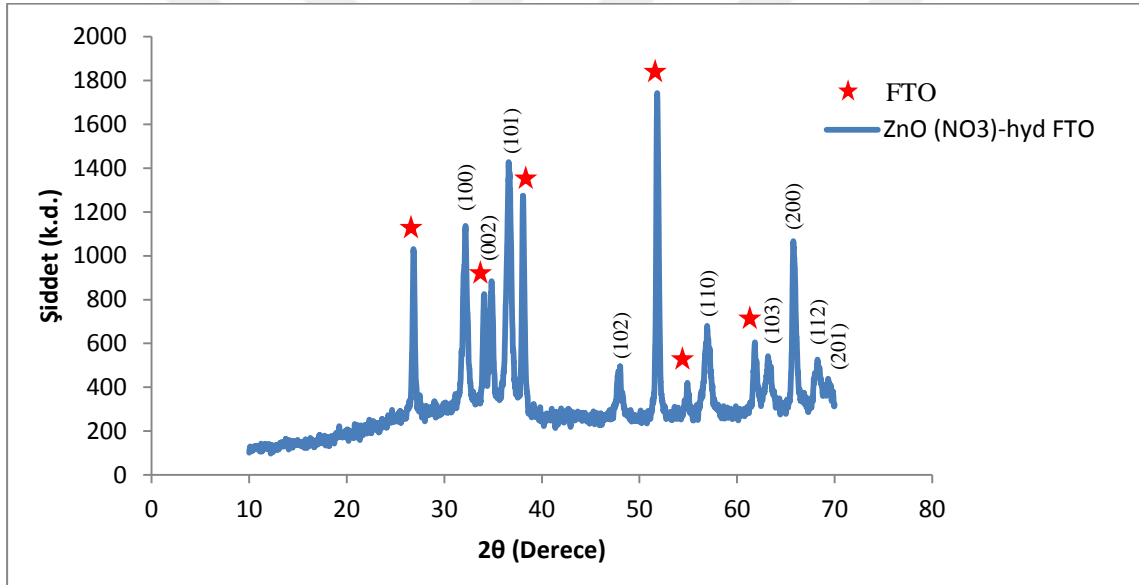


Şekil 2.12 FTO kaplı cam alt taş üstüne kaplanmış (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , (c)  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ , (e)  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ ; Yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alt taş üstüne kaplanmış (b)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , (d)  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ , (f)  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  ince filmlerin SEM morfoloji görüntüleri.

Farklı anyonlar kullanılarak hidrofilik FTO alttaş üzerine kaplanan ZnO ince filmlerinin kristal yapıları XRD analizi ile saptanmıştır (Şekil 2.13).



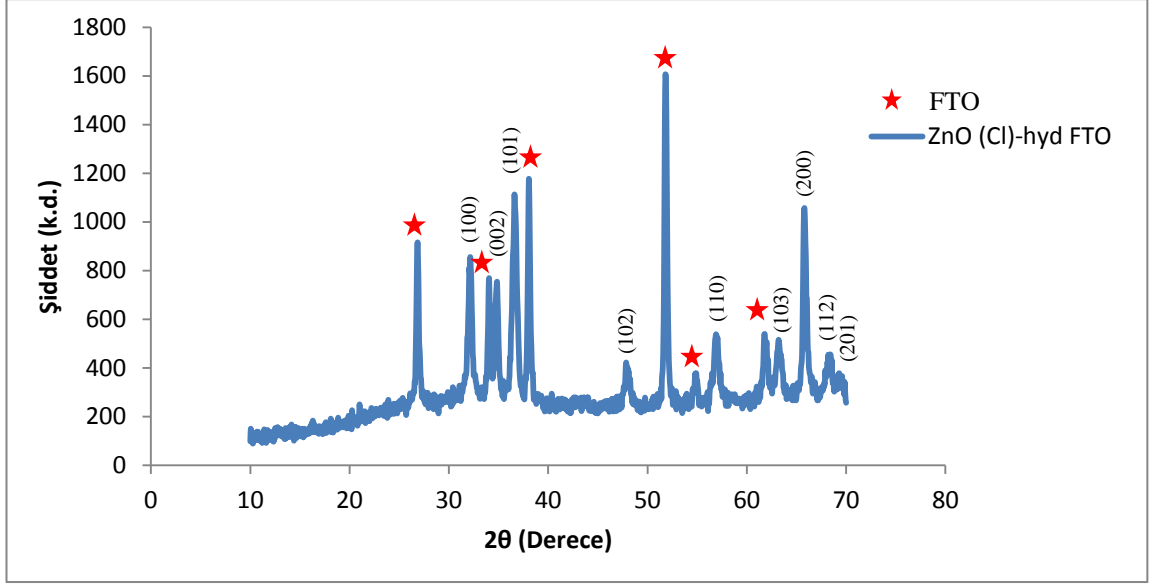
(a)



(b)

Şekil 2.13 Hidrofilik FTO alt taş üzerine kaplanmış (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ve (b)  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  ince filmlerinin XRD spektrası.





(c)

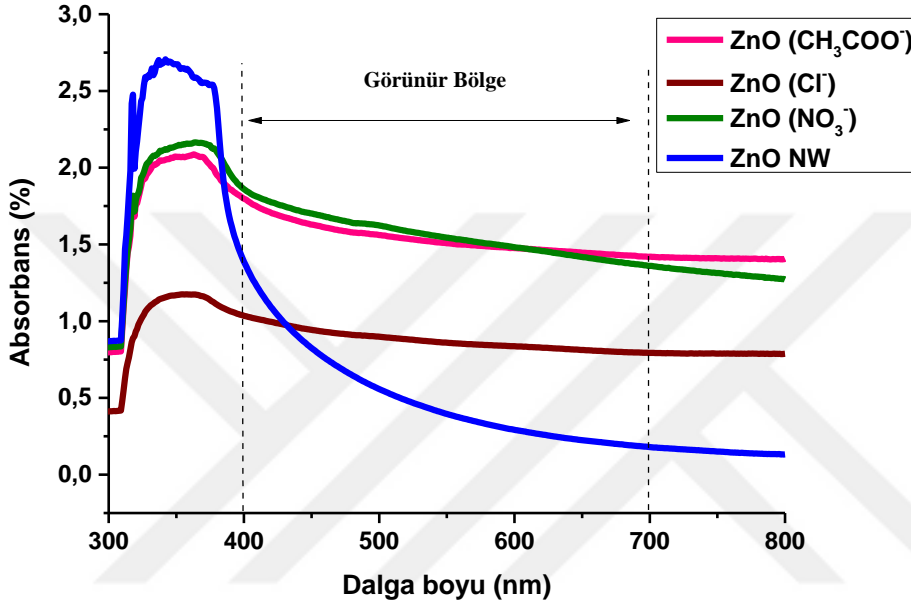
Şekil 2.13 (devamı) Hidrofilik FTO alt taş üzerine kaplanmış (c)  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  ince filminin XRD spektrası.

$\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  (Şekil 2.13 (a)),  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  (Şekil 2.13 (b)) ve  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  (Şekil 2.13 (c)) ince filmlerinin X-ışını kırınımlarına baktığımızda temel pikleri (100), (002), (101), (110), ve (200) düzlemlerinde sırasıyla  $31,76$  ( $2\theta^\circ$ ),  $34,42$  ( $2\theta^\circ$ ),  $36,25$  ( $2\theta^\circ$ ),  $56,59$  ( $2\theta^\circ$ ) ve  $66,37$  ( $2\theta^\circ$ ) derecelerinde gözlemlenmiştir [41]. Üretilen farklı morfolojideki ZnO ince filmleri hidrofilik FTO kaplı cam alt taş üzerine kaplandığı için XRD sonuçlarında FTO pikleri de gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar hidrofilik yüzey üzerine kaplanan ZnO filmlerin de kimyasal işlem olmaksızın üretilenler gibi hekzagonal wurtzite yapıda olduğunu göstermiştir. XRD sonuçlarının daha net yorumlanabilmesi için farklı morfolojilerin XRD pik şiddetleri Çizelge 2.3’de karşılaştırılmıştır. Bu çizelgeye göre (200) haricinde diğer tüm düzlemlerde  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  yapının pik şiddetleri diğerlerine kıyasla daha fazladır. Bu da  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  örneğinin diğerlerine kıyasla daha iyi kristallendiğini göstermektedir.

Çizelge 2.3 Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerinin XRD pik şiddetleri.

Örnek	(100)	(002)	(101)	(110)	(200)
$\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	2898	1457	3624	1897	856
$\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$	1089	825	1395	642	1030
$\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$	793	728	1113	512	1038

Farklı morfolojide üretilen ZnO ince filmlerinin UV-VIS grafiği Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Malzemelerin absorbans grafiklerine bakılarak foto elektrokimyasal güneş pili performansları hakkında bilgi edinilebilir. Güneş ışınımı spektrumuna göre dünyaya en çok görünür bölgede ışık gelmektedir ve bu sebepten dolayı güneş pili performansına görünür ışık kullanılarak bakılmaktadır. Görünür bölge 400 ile 700 nm dalga boyları arasındadır.

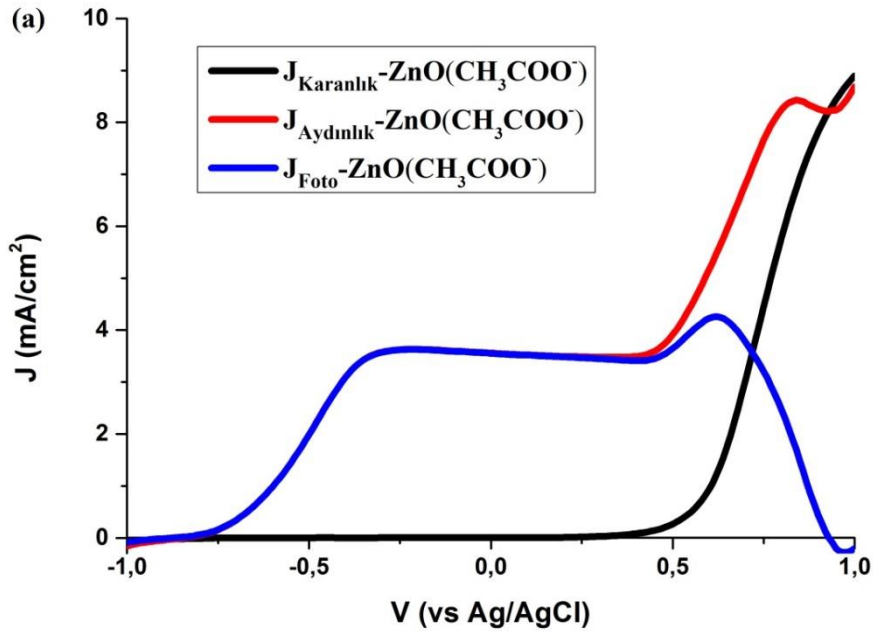


Şekil 2.14 Farklı morfolojideki ZnO ince filmlerinin UV-VIS absorptans grafikleri.

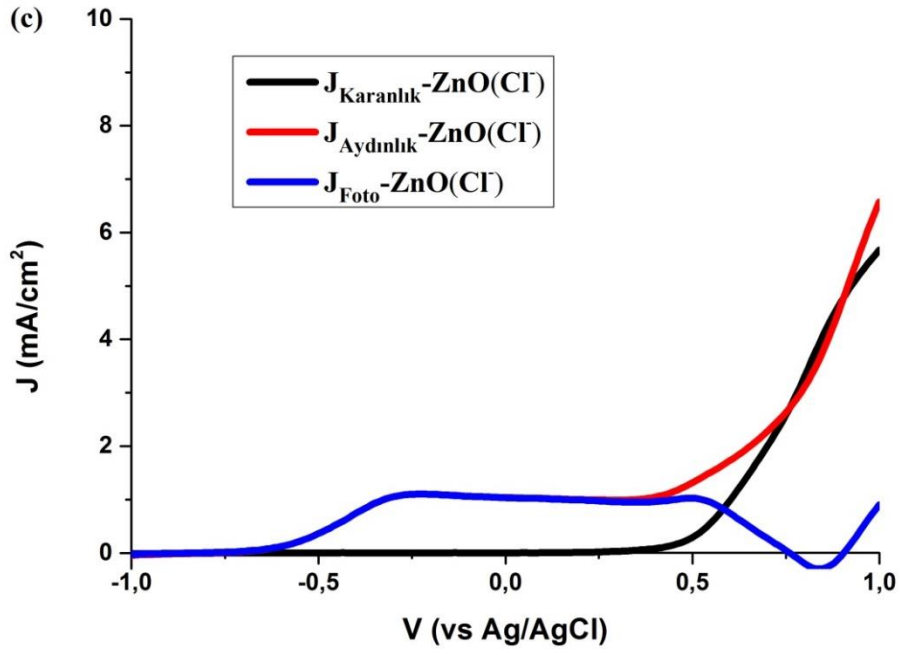
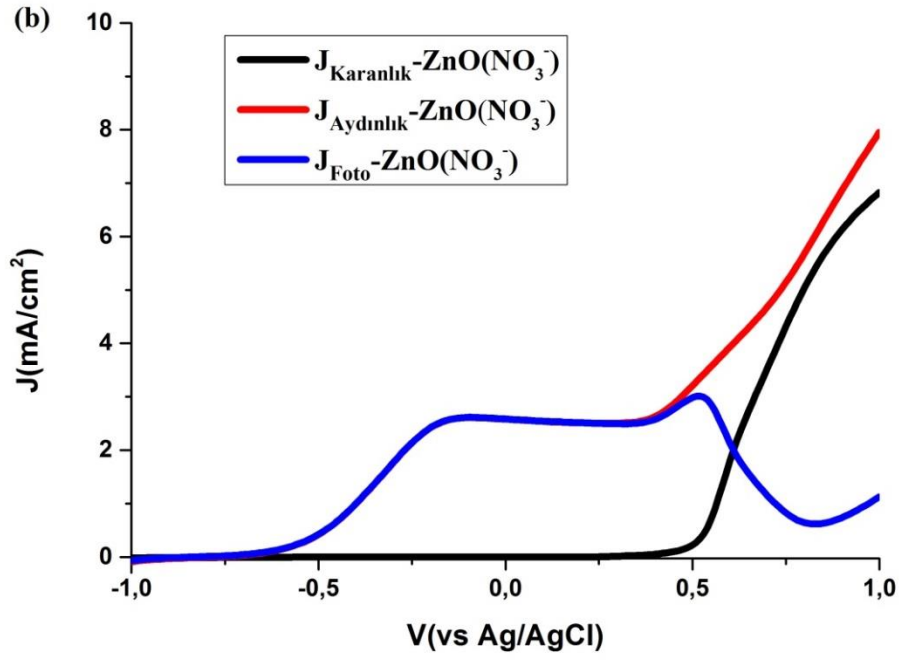
Absorbans değeri ne kadar yüksek ise malzemenin ışık almasıyla ortaya çıkan elektron boşluk çiftleri o kadar fazla olur. Oluşan elektronlar katı sıvı ara yüzeyine giderek indirgenme yükseltgenme tepkimelerine katılırlar ve bunun sonucunda foto elektrokimyasal hücre performansı artar. Görünür bölgede ZnO filmlerinin absorptans değerlerine bakıldığında ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ince filmlerinin absorptans değeri ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve ZnO NW ince filmlerinden yüksektir ve karşılaştırılan ince filmlerde en düşük absorptans değerine ZnO NW sahiptir (Şekil 2.14). Absorbans değerleri ile paralel olarak ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ince filmlerinin foto elektrokimyasal hücre performanslarının diğer ince filmlere göre daha iyi olması beklenmektedir.

Farklı morfolojilere sahip ZnO ince filmlerinin (J-V) karakteristikleri Şekil 2.15’de verilmiştir. Akım yoğunluğuna karşı potansiyel ölçümü alınırken Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır ve ölçümler -1V ile +1V arasında alınmıştır. Ölçümlerde

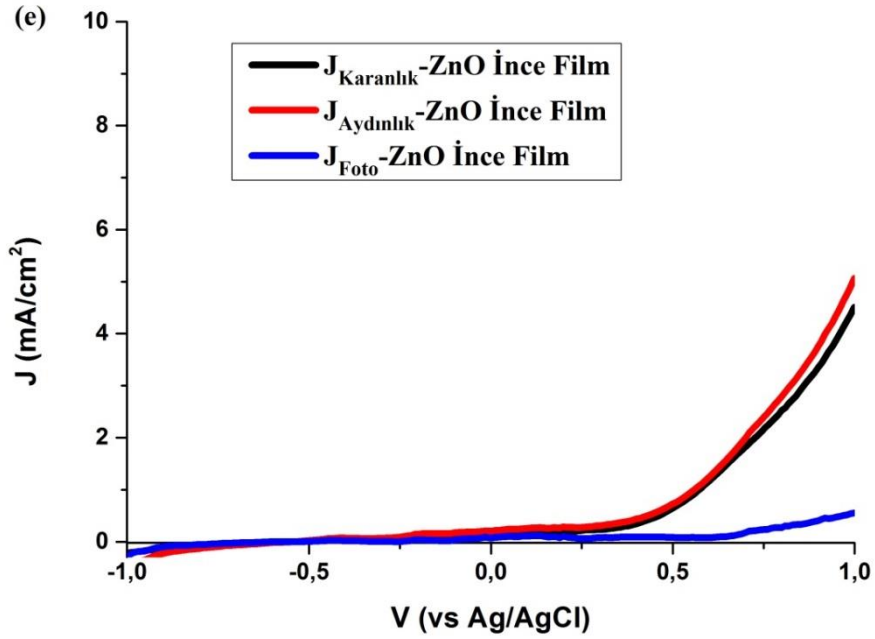
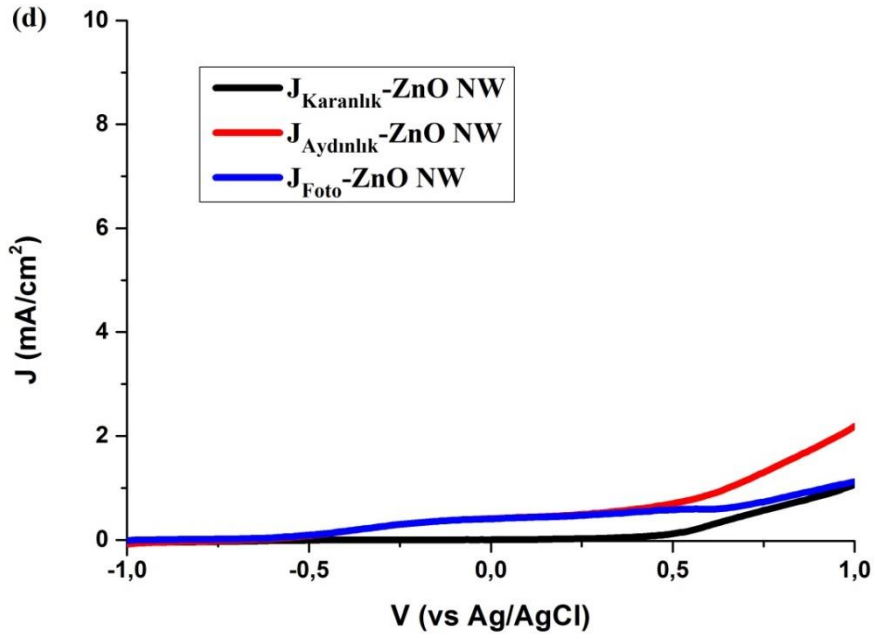
kullanılan ışık kaynağının gücü ise  $35\text{mW/cm}^2$ 'dir. Malzemelerin (J-V) grafiklerine bakıldığında karanlık ortamda alınan ölçümlerin yaklaşık  $0\text{ mA/cm}^2$ 'lik akım yoğunluğunda geçtiği gözlemlenmiştir. Işık altında alınan ölçümlerde ise en yüksek akım yoğunluğuna sahip olan ince filmde en düşüğüne doğru sıralandığında  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  (Şekil 2.15 (a)),  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  (Şekil 2.15 (b)),  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  (Şekil 2.15 (c)),  $\text{ZnO NW}$  (Şekil 2.15 (d)) ve  $\text{ZnO}$  ince film (Şekil 2.15 (e)) sıralaması ortaya çıkmaktadır. Başka bir deyişle  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{ZnO NW}$  ve  $\text{ZnO}$  ince film foto anotların  $0\text{V}$  ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) değerindeki aydınlık akım yoğunlukları sırasıyla  $3,55\text{ mA/cm}^2$ ,  $2,58\text{ mA/cm}^2$ ,  $1,032\text{ mA/cm}^2$ ,  $0,4072\text{ mA/cm}^2$ , ve  $0,2047\text{ mA/cm}^2$  olarak tespit edilmiştir. Malzemelerin aynı potansiyel altında farklı akım değerleri vermesinin sebebi kristal özelliklerinden ve absorptans değerlerinden kaynaklanabilir. Malzemelerin kristalliği ve absorptans değerleri arttığında, ışık altında oluşan elektron boşluk çiftleri de artmaktadır. Ve bunun sonucunda oluşan elektronların indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine girmesiyle foto elektrokimyasal hücre performansları da artmaktadır. Belirli bir potansiyel altında en yüksek akım yoğunluğuna sahip olan  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  (Şekil 2.15 (a)) diğer ince filmlerle karşılaştırıldığında hem kristalliği hem de absorptans değeri daha yüksektir. Bununla paralel olarak akım yoğunluğu da diğer  $\text{ZnO}$  ince filmlere göre daha fazla olmaktadır.



Şekil 2.15 (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin akım yoğunluğuna karşı potansiyel (J-V) grafiği.



Şekil 2.15 (devamı) (b)  $\text{ZnO(NO}_3^-)$  ve (c)  $\text{ZnO(Cl)}$  ince filmlerinin akım yoğunluğuna karşı potansiyel (J-V) grafikleri.



Şekil 2.15 (devamı) (d) ZnO NW ve (e) ZnO ince film filmlerinin akım yoğunluğuna karşı potansiyel (J-V) grafikleri.

Malzemelerin akım yoğunluğuna karşı potansiyel grafiklerini kullanarak foto elektrokimyasal hücre performansları hesaplanmıştır. ZnO ince filmlerinin

fotoelektrokimyasal hücre performansları Eşitlik 2.6'da verilen formül ile hesaplanmıştır [45,46].

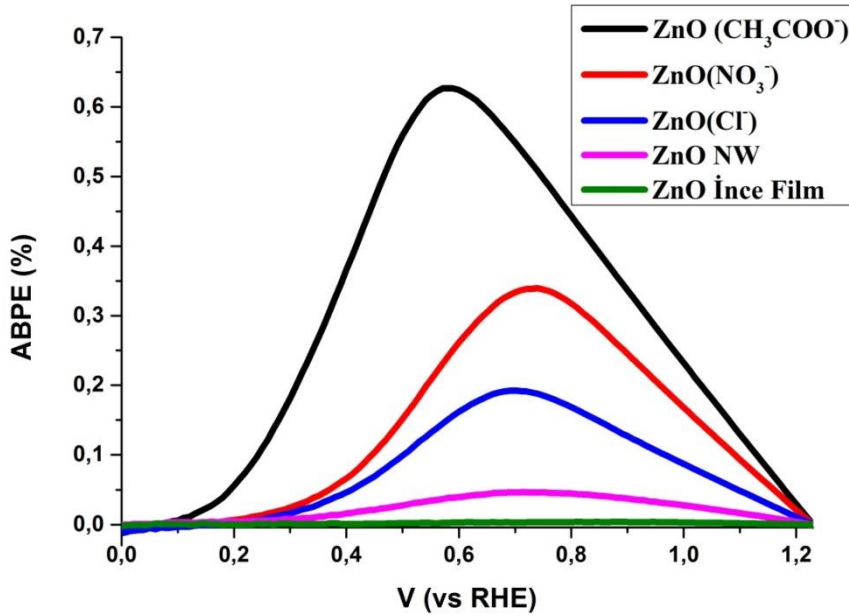
$$ABPE\% = \frac{J_{photo} \times (1.23 - |V_{RHE}|)}{P_{light}} \times 100 \quad (2.6)$$

Burada ABPE% fotonun akım verimliliğini,  $J_{photo}$  fotonun akım yoğunluğunu (aydınlık ile karanlık arasındaki akım yoğunluğu farkı), 1.23V saf suyun elektrolizi için gerekli olan potansiyelini,  $P_{light}$  ise ışığın gücünü ifade etmektedir.  $V_{RHE}$  tersinir hidrojen elektrot voltajıdır ve Eşitlik 2.7'de verilen formül ile hesaplanmıştır [45,46].

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.0592 \times pH_{solution} + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (2.7)$$

Bu eşitliğe göre  $V_{Ag/AgCl}$  gümüş gümüş klorür referans elektrodunun voltajını,  $pH_{solution}$  foto elektrokimyasal hücrede kullanılan solüsyonun asitlik veya bazlık derecesini,  $E_{Ag/AgCl}^0$  ise gümüş gümüş klorür referans elektrodunun standart potansiyelini ifade etmektedir. Yaptığımız ölçümlerde kullanılan solüsyonunu pH değeri 12.522'dir.

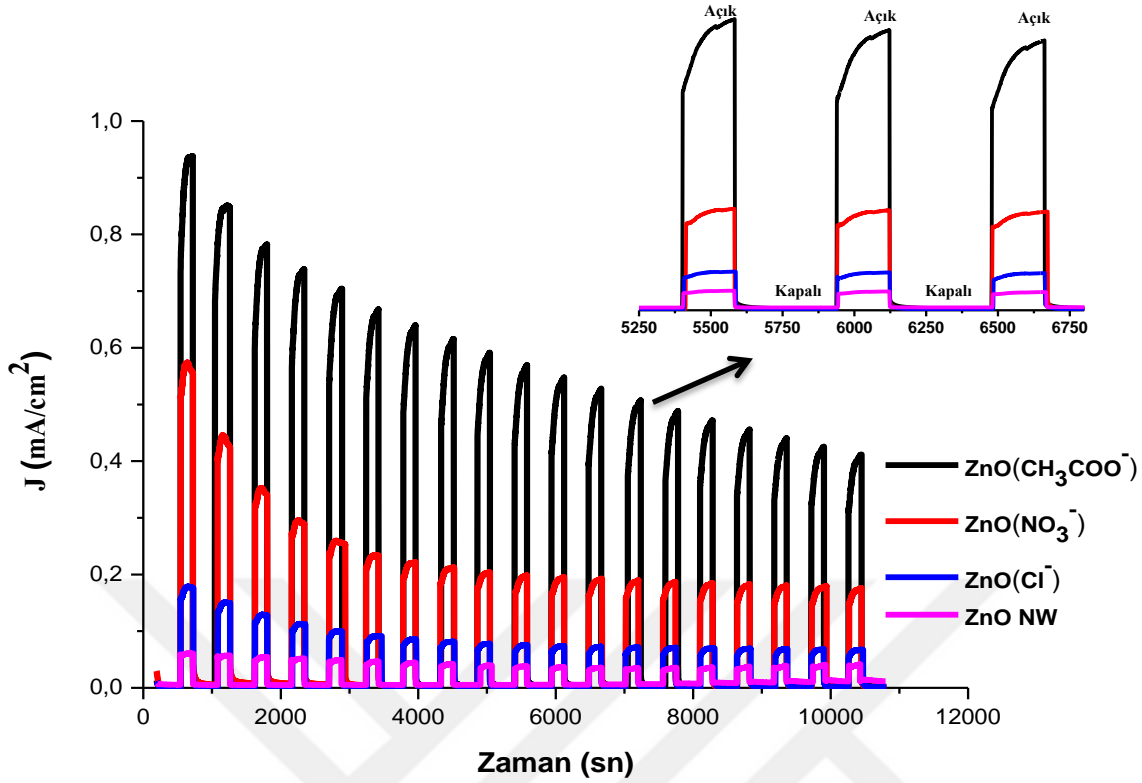
ZnO ince filmlerinin Eşitlik 2.6 ve Eşitlik 2.7'deki formülleri kullanarak foto elektrokimyasal hücre performansları hesaplanmıştır ve %ABPE'ye karşı potansiyel grafiği Şekil 2.16'da gösterildiği gibi çizilmiştir.



Şekil 2.16 Farklı morfolojiye sahip ZnO ince filmlerinin foto elektrokimyasal hücre performansları grafiği.

Şekil 2.16'da gösterilen ZnO ince filmlerinin foto elektrokimyasal hücre verimlerine bakıldığında  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ , ZnO NW ve ZnO ince filmlerinin büyükten küçüğe verim sıralaması görülmektedir. Fotonun akım verimliliği (% ABPE) fotonun akım yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu sebepten dolayı en yüksek akım yoğunluğuna  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ince filmi sahip olduğu için en yüksek verimde bu malzeme olmaktadır.  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ , ZnO NW ve ZnO ince filmlerinin maksimum verimleri sırasıyla 0,58V, 0,74V, 0,70V, 0,71V ve 0,85V potansiyel değerlerinde %0,64, %0,34, %0,19, %0,046 ve %0,0037 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin diğer morfolojilerdeki elektrotlara kıyasla maksimum verim elde edilen potansiyel değeri daha düşüktür ve bu sonuç  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin daha düşük elektriksel dirence sahip olduğunu göstermektedir. Malzemelerin düzlemlerde verdikleri pik şiddetleri kristal yapıları hakkında bilgi vermektedir. Pik şiddetleri arttıkça kristallik artmaktadır. Elektronlar kristal yapı içerisinde daha fazla alan buldukları için aynı zamanda PEC performansları da artmaktadır. Malzeme içerisinde üretilen elektronlar kayıpsız bir şekilde katı-sıvı ara yüzeyine giderek indirgenme yükseltgenme tepkimelerine katılırlar. Farklı morfolojide üretilen malzemelerin pik şiddetleri karşılaştırıldığında sırasıyla büyükten küçüğe doğru  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  (Şekil 2.13 (a)),  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  (Şekil 2.13 (b)) ve  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  (Şekil 2.13 (c)) şeklinde olmaktadır. Bu sonuçlar  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  anyonu ile üretilen ZnO ince filminin diğer filmlere göre daha iyi bir kristal yapısı olduğunu göstermektedir ve bu özelliğinden dolayı PEC performansının diğer ince filmlere göre daha yüksek olması beklenen bir durumdur.

Farklı morfolojide üretilen ZnO ince filmlerin solüsyon içinde ve aydınlık koşullarda kararlılıklarını test etmek amacıyla örnekler 3 dakika ışık altında 6 dakika karanlık ortamda olacak şekilde 3 saat boyunca Ag/AgCl elektrota göre 0V'da akım ölçümü gerçekleştirilmiştir. Malzemeler fotoelektrokimyasal hücrede 0,35M sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ve 0,25M sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) solüsyonunun içerisinde analiz edilmiştir. Şekil 2.17'de ZnO ince filmlerinin zamana karşı akım grafikleri gösterilmektedir.



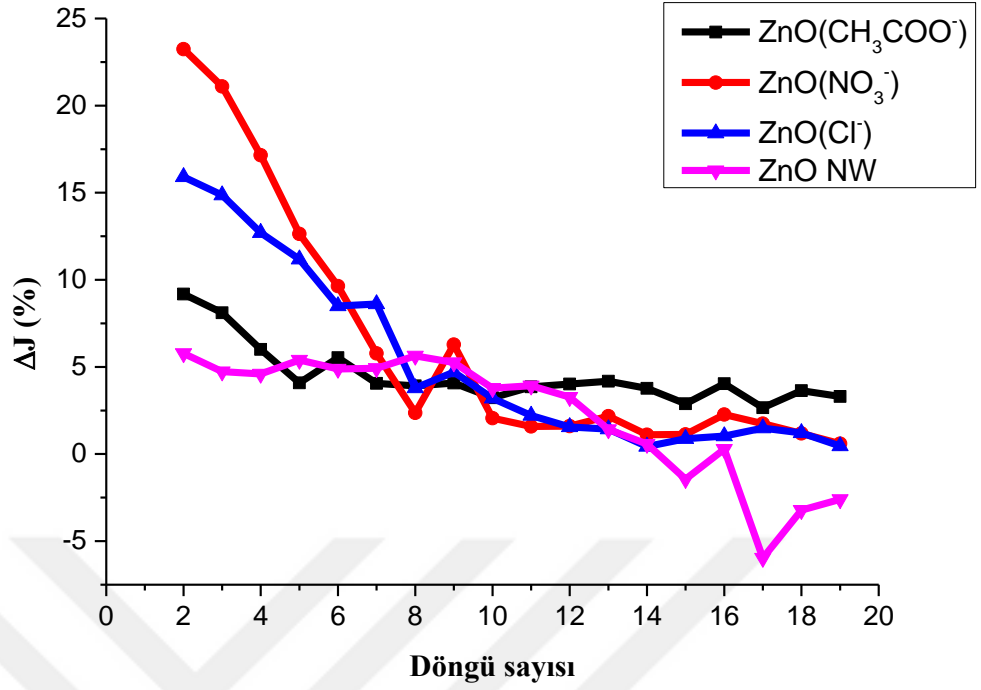
Şekil 2.17 ZnO ince filmlerinin 3 saat boyunca ölçülen karanlık ve aydınlık ortamdaki kararlılık testi grafiği.

ZnO ince filmlerinin Şekil 2.17’de gösterilen kararlılık test sonuçlarına bakıldığında en yüksek akımdan en düşük akım yoğunluğuna sahip ZnO ince filmleri karşılaştırıldıklarında sırasıyla  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  ve ZnO NW şeklinde olmaktadır. İnce filmler ilk sürelerde hızlı bir akım düşüşüne sahipken zamanla akım değerleri sabit kalmaktadır. Kararlılık testi sonuçlarına göre ZnO ince filmlerinin akım yoğunluklarındaki değişimi Eşitlik 2.8 ‘de gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Delta J = \left( \frac{J_{\text{aydınlık},n} - J_{\text{aydınlık},n+1}}{J_{\text{aydınlık},n}} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

Bu eşitliğe göre  $\Delta J$  ince filmlerin akım yoğunluğundaki değişimini,  $J_{\text{aydınlık},n}$  n. döngü sayısındaki aydınlık akım yoğunluğunu ve  $J_{\text{aydınlık},n+1}$  ise n+1 döngü sayısı değerindeki aydınlık akım yoğunluğunu ifade etmektedir. ZnO ince filmlerinin Eşitlik 2.8 formülü kullanarak akım yoğunluklarındaki değişimi hesaplanmıştır ve  $\Delta J(\%)$ 'ye karşı döngü sayısı grafiği Şekil 2.18’de gösterildiği gibi çizilmiştir.





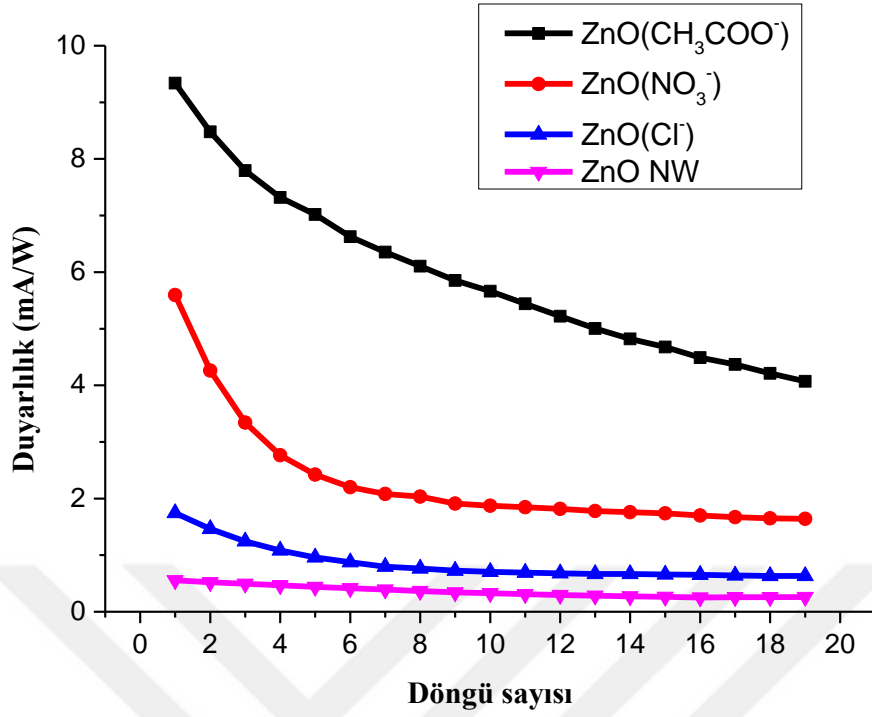
Şekil 2.18 ZnO ince filmlerinin zamanla akım yoğunluklarındaki değişim grafiği.

Şekil 2.18’de gösterilen ZnO ince filmlerinin akım yoğunluklarındaki değişime bakıldığında ilk döngülerde çok hızlı bir düşüş elde edilmiştir daha sonra ise sabit hale gelmiştir. ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ince filminin aydınlık ortamdaki akım yoğunluğu değişimi diğer filmlere göre daha düşüktür. ZnO NW ince filminin 15. döngüden sonra akımında artış gözükmemektedir. Fakat son döngülerdeki ZnO NW ince filminin akım yoğunluğu ilk döngülerine kıyasla daha düşük bir akıma sahiptir.

Akım yoğunluğu değişiminden farklı olarak ZnO ince filmlerinin kararlılık testinden elde edilen veriler ile malzemelerin beyaz ışığa karşı duyarlılıkları da hesaplanmıştır. Eşitlik 2.9 de gösterilen formüle göre malzemelerin beyaz ışığa karşı duyarlılıkları hesaplanmıştır [47].

$$R = \frac{J_{ill} - J_{dark}}{P_{in}} \quad (2.9)$$

Bu eşitliğe göre R malzemelerin beyaz ışığa karşı duyarlılıklarını, J<sub>ill</sub> aydınlık ortamdaki akım yoğunluğunu, J<sub>dark</sub> karanlık ortamdaki akım yoğunluğunu ve P<sub>in</sub> ise kullanılan ışığın gücünü ifade etmektedir. Deneyde kullanılan ışığın gücü 1000W/m<sup>2</sup>’dir. ZnO ince filmlerinin ışığa karşı duyarlılıklarının grafiği Şekil 2.19’da gösterilmektedir.



Şekil 2.19 ZnO ince filmlerinin beyaz ışığa karşı duyarlılık grafiği.

Fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan ince filmlerin ışığa karşı duyarlılıkları yüzeylerinde absorbe ettikleri ışık ile doğru orantılıdır. Kullanılan ince film ne kadar ışığa duyarlı ise o kadar fazla ışığı absorbe etmektedir ve bu da oluşan elektron-boşluk çiftlerini etkileyeceğinden fotoelektrokimyasal hücre performanslarının artmasına sebep olmaktadır. Şekil 2.19’da elde edilen sonuçlara göre ZnO ince filmlerinin ışığa karşı duyarlılıkları büyükten küçüğe sırasıyla ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve ZnO NW şeklinde olmaktadır. İnce filmlerin ışığa karşı gösterdiği duyarlılık ile fotoelektrokimyasal hücre performansları paralellik göstermektedir.

## 2.3 Morfolojinin Fotokatalitik Etkisi

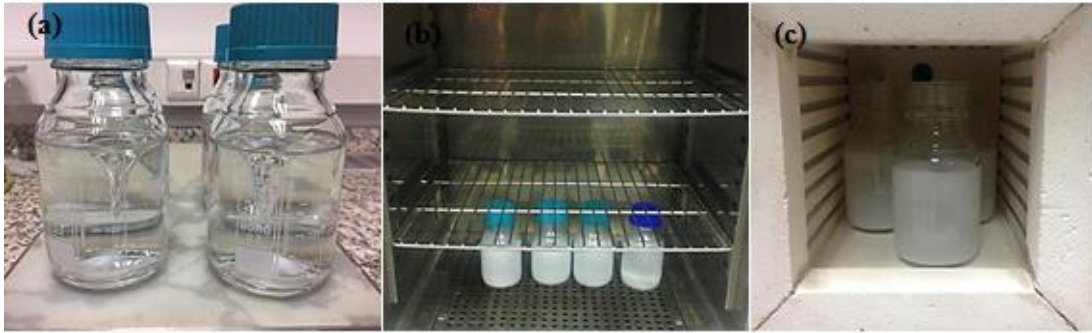
### 2.3.1 Deneysel yöntemler

#### 2.3.1.1 Farklı morfolojideki ZnO nano tozlarının sentezlenmesi

ZnO ince film elektrotların hazırlanmasına benzer şekilde, farklı morfolojideki ZnO nano tozları kimyasal banyo yöntemi ile üretilmiştir. İnce film elektrot üretiminden farklı olarak kimyasal banyo içine cam örnekler yerleştirilmemiş ve solüsyonun

çökmesine izin verilerek elde edilen katı daha sonra kalsine edilerek farklı morfolojilerde ZnO tozlar elde edilmiştir.

Kimyasal banyo işlemi için, 0,05M çinko asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ), 0,05M çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ve 0,05M çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) ayrı ayrı 200 mL saf su içerisinde 0,1M üre ( $(NH_2)_2CO$ ) ile birlikte çözdürülmüştür. Hazırlanan solüsyonların pH değerleri her birinin içinde bulunan anyonların asitleriyle 4 ile 5 arasında ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan solüsyonlar yarım saat karıştırılmıştır. Hazırlanan solüsyonlar saydam renktedir (Şekil 2.20 (a)). Yarım saat karıştırma işleminden sonra malzemeler fırında  $80^\circ C$  de 3 saat bekletilmiştir. 3 saat sonunda solüsyonlar içinde beyaz çökeltiler oluşmuştur (Şekil 2.20 (b)). Bu aşamada oluşan beyaz çökeltiler  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$  katıdır. İçinde solüsyon bulunan borosilikat camlar fırından alındıktan sonra içlerindeki sıvılar alınıp kalsinasyon fırınına koyulmuştur (Şekil 2.20 (c)). Kalsinasyon işlemi  $300^\circ C$  de 30 dakika yapılmıştır. Bu işlemden sonra farklı morfolojiye sahip ZnO nano tozları elde edilmiştir.



Şekil 2.20 (a)  $Zn^{2+}$  kaynağının anyonlarının değiştirilmesiyle hazırlanan solüsyonun resmi, (b) Fırında  $80^\circ C$  de 3 saat bekletildikten sonra oluşan solüsyonun resmi, (c) Üretilen malzemenin kalsinasyon fırınında  $300^\circ C$  de 30 dakika bekletilmiş halinin resmi.

Nano çubuk morfolojisindeki ZnO nano tozun üretimi için de kimyasal banyo yöntemi kullanılmıştır. ZnO NW tozunun üretimi için hazırlanan solüsyon 0.1M çinko nitrat heksahidrat ve 4 mL amonyum hidroksit çözeltisinin 196 mL saf su içerisinde çözünmesiyle oluşturulmuştur. Çözelti yarım saat karıştırıldıktan sonra  $80^\circ C$ 'de 1 saat fırında bekletilmiştir. Fırından alınan malzemede beyaz çökeltiler oluşmuştur. Fırından alınan malzemelerin sıvı olan kısmı alındıktan sonra şişe içerisinde geri kalan beyaz katı çökeltileri kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Üretilen malzemeler kalsinasyon fırınında 200°C’de 30 dakika bekletilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra ZnO NW tozları elde edilmiştir.

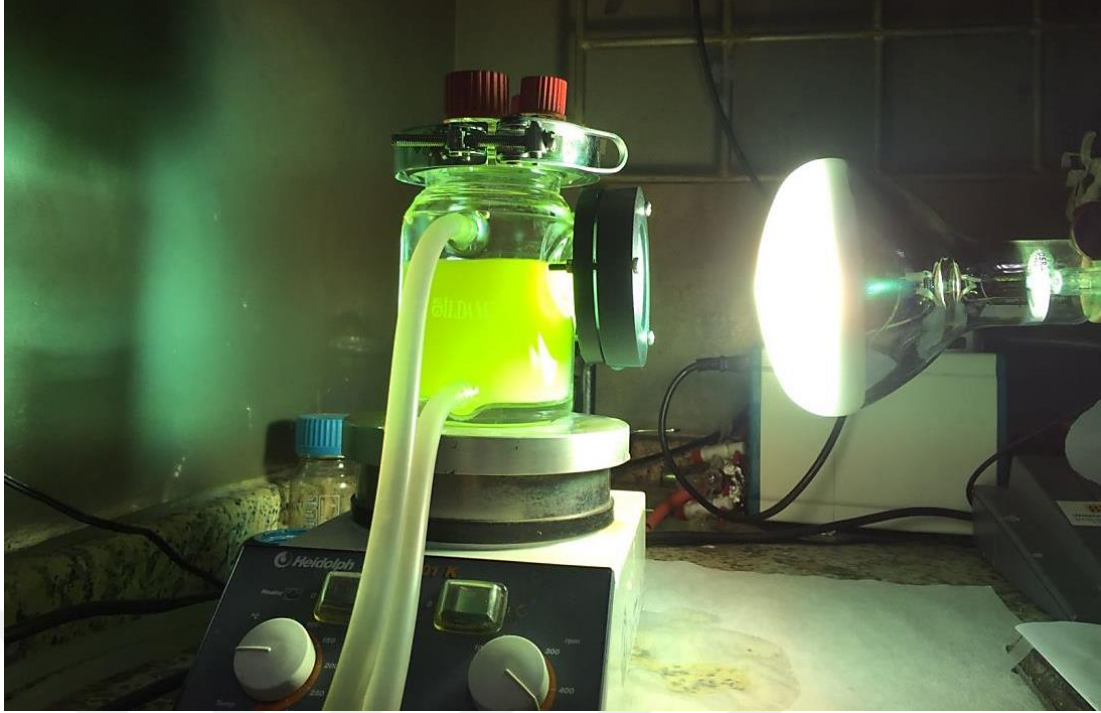


Şekil 2.21 Farklı morfolojide üretilen ZnO nano tozların görüntüsü.

Kimyasal banyo yöntemi ile üretilen ZnO nano tozların görüntüsü Şekil 2.21’de verilmektedir ve bu görüntülere göre üretilen ZnO nano tozlarının farklı renklere sahip oldukları gözlemlenmektedir.

### 2.3.1.2 Farklı morfolojide üretilen ZnO nano tozların foto katalitik etkilerinin incelenmesi

ZnO nano tozlarının foto katalitik etkilerini incelemek için UV ışığı kullanarak toksik bir malzeme olan metiloranj üzerinde oluşturduğu foto bozunma etkisine bakılmıştır. 0.005g metiloranj (Merck) 1L saf su içerisinde 1 gece boyunca karanlık ortamda karıştırılarak hazırlanmıştır. Farklı morfolojide üretilen ZnO nano tozların foto katalitik etkilerini incelemek için 250mL metiloranj solüsyonuna 0.6g ZnO nano tozlarını ekledikten sonra 1,5 saat sonikasyon banyosunda bekletilmiştir. 1,5 saat karıştırılmasının sebebi Metiloranj molekülü ile kullanılan foto katalizörün yüzeyinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesini sağlamaktır. Sonikasyon işleminden sonra solüsyon fotoelektrokimyasal hücre içerisine boşaltılmıştır ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Foto katalitik etkiyi incelemek için hazırlanan düzeneğin resmi Şekil 2.22’de gösterilmiştir.



Şekil 2.22 Metiloranj'ın ışııl bozunma etkisine bakmak için hazırlanan düzeneğin resmi.

Metiloranj'ın ışııl bozunma etkisine bakmak için 300W gücünde UV lambası (OSRAM, Ultra-vitalux) kullanmıştır. Kullanılan ışık solüsyonun ısınmasına sebep olduğu için hücrenin çevresinden su geçirilmiştir (Şekil 2.22). UV ışığı altında zamana bağılı olarak ZnO nano tozlarının metiloranj üzerinde oluşturduğu foto degradasyon değerlerine bakmak için, hazırlanan solüsyon 4 saat boyunca UV ışığı altında bekletilmiştir. Foto degradasyon değerlerinin karşılaştırmak için solüsyondan alınan ilk örnek ışık açılmadan alınmıştır. Daha sonra ışık altında 4 saat boyunca tutulan solüsyondan 30 dakikada bir 7mL örnek alınmıştır. Alınan örnekler ZnO nano tozlarından ayırtırmak için teflondan yapılmış 0,45µm gözenek boyutuna sahip hidrofilik filtreden (Milipore Millex-HV) geçirilerek santrifüj tüplerine koyulmuştur. Santrifüj tüplerine koyulan malzemeler istenmeyen ışık absorplanmasını önlemek için alüminyum folyo ile dışları sarılarak karanlık ortamda bekletilmiştir. Örneklerin UV-VIS grafiklerine bakmadan önce içinde kalan ZnO nano tozları santrifüj cihazı (Nuve- NF 1200R) kullanılarak çöktürülmüştür (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Metiloranj foto degradasyonu için hazırlanan solüsyonların santrifüj cihazındaki görüntüsü.

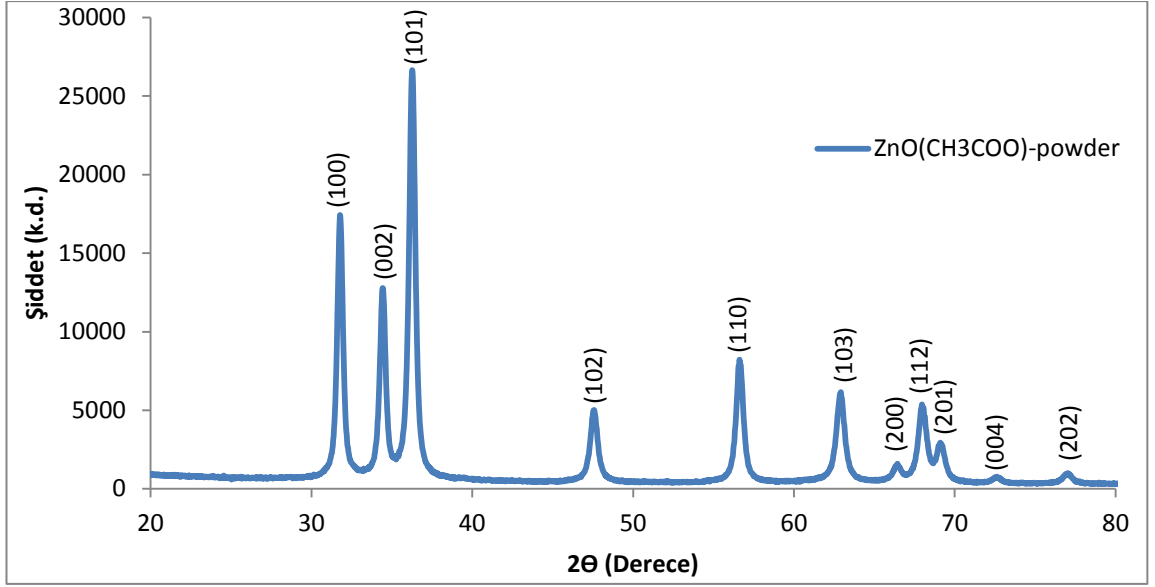
Santrifüj cihazının iç sıcaklığının  $5^{\circ}\text{C}$ 'ye gelebilmesi için örnekler 1500 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra malzemeler 9000 rpm'de 10 dakika daha santrifüj edilmiş ve bu sayede solüsyon içinde kalan katıların çöktürülmesi sağlanmıştır. Santrifüjlenen numuneler, saf su içeren referans çözeltisi ile UV-VIS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

Malzeme miktarının degradasyona olan etkisini gözlemleyebilmek için 0,6g, 0,4g ve 0,1g ZnO nano tozları 250mL metiloranj solüsyonuna katılmıştır ve UV ışığı altında metiloranj'ın foto degradasyonu sağlanmıştır. Bu çalışma sonucunda katalizör yüklem miktarının foto degradasyona olan etkisi gösterilmiştir.

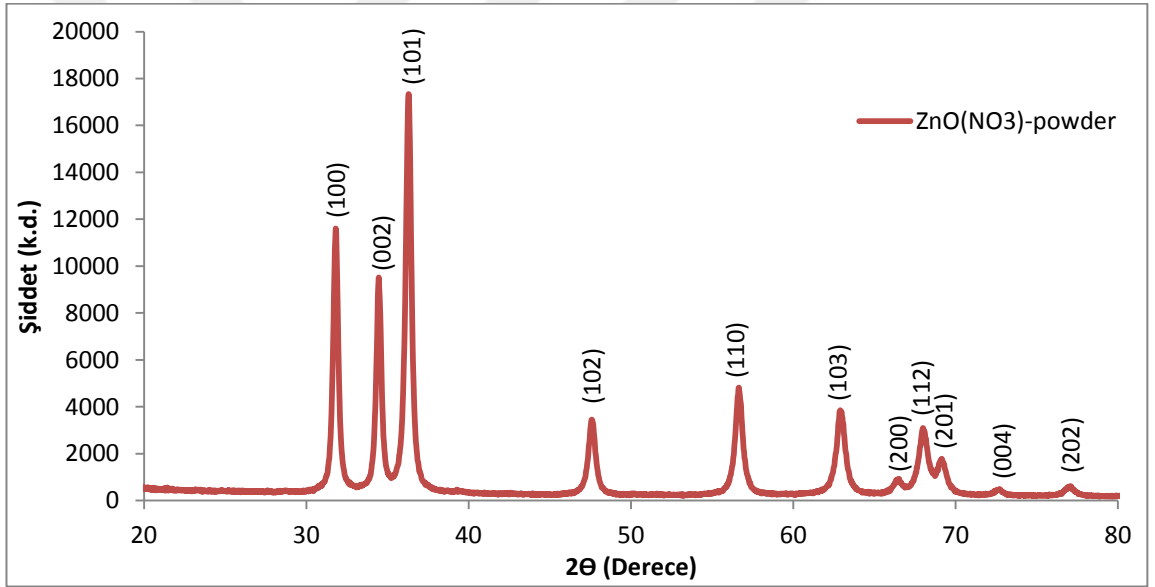
Üretilen ZnO nano tozlarının kristal yapıları Panalytical X'pert Pro MPD XRD analizinin  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanarak, yüzey morfoloji görüntüleri ise Quanta 400 FEG SEM mikroskobu ile elde edilmiştir. EDS mikro analiz yöntemi ile üretilen nano tozların elemental kompozisyonları ortaya çıkartılmıştır. ZnO nano tozlarının yüzey ve gözenek karakterizasyonu ise BET (Brunauer-Emmett-Teller) Quantachrome - Autosorb-6 cihazı ile tespit edilmiştir. UV ışığı altında ZnO katılarının metiloranj üzerinde oluşturduğu foto katalitik etkiyi incelemek için 250-800nm dalga boyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 650S UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır.

### **2.3.2 Bulgular, sonuçlar ve tartışma**

Farklı morfolojiye sahip ZnO nano tozlarının X-ray kırılım analiz sonuçları Şekil 2.24'de gösterilmiştir.

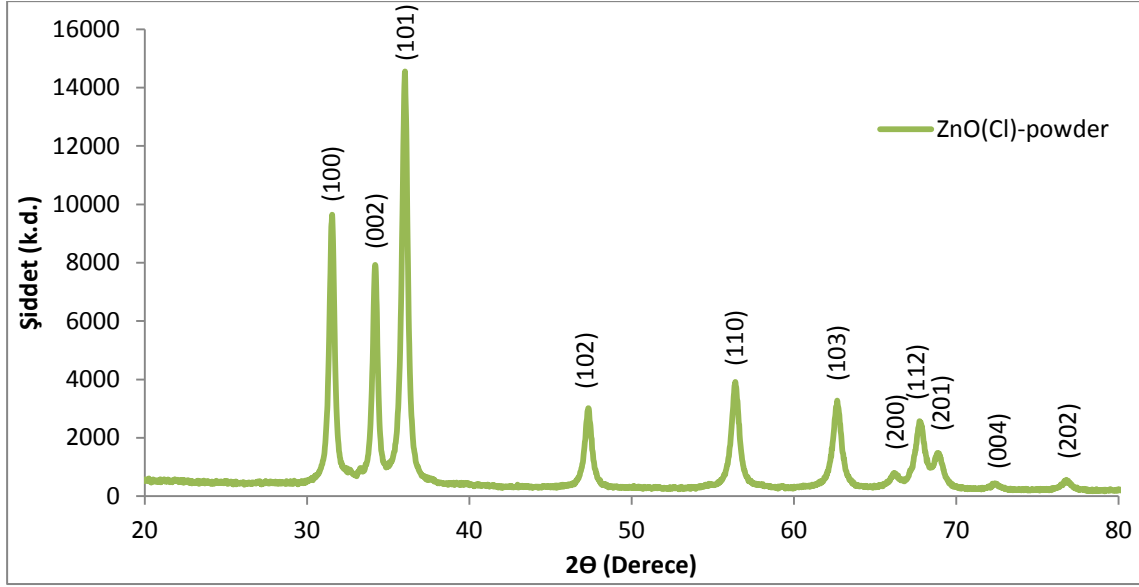


(a)

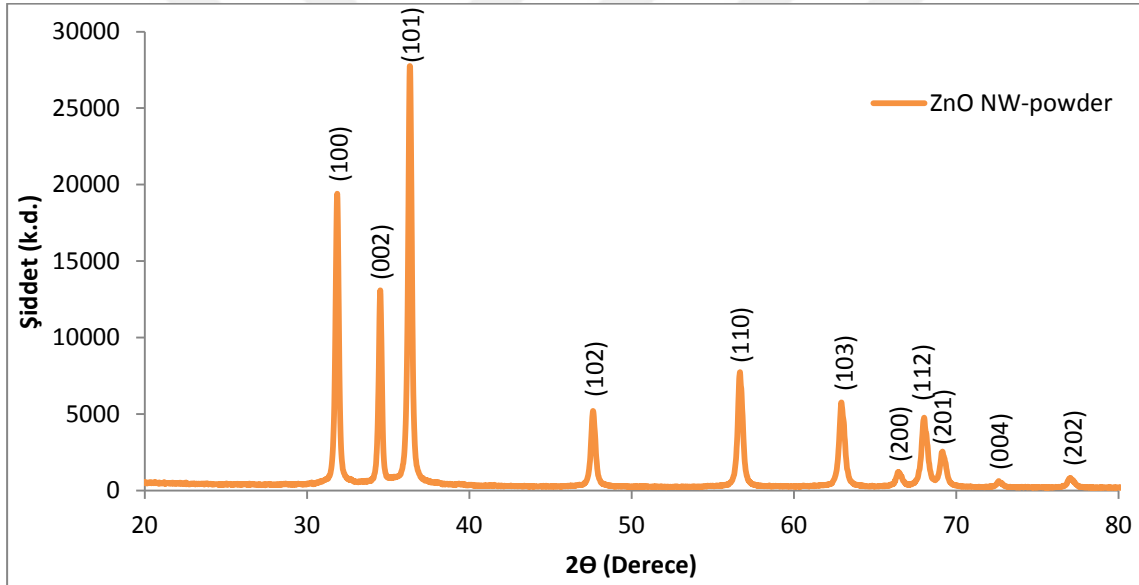


(b)

Şekil 2.24 (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ve (b)  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  nano tozlarının XRD spektrası.



(c)



(d)

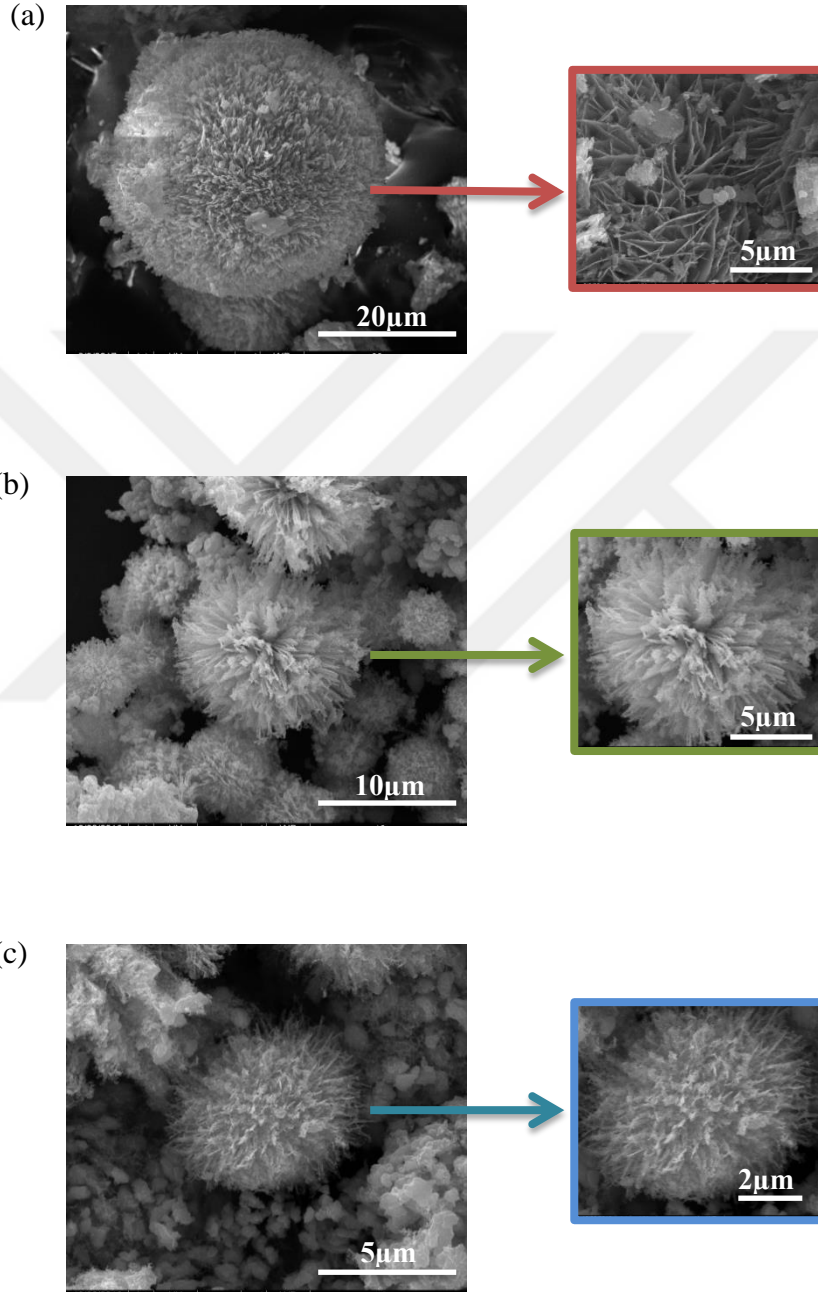
Şekil 2.24 (devamı) (c) ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve (d) ZnO NW nano tozlarının XRD spektrası.

ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Şekil 2.24 (a)), ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Şekil 2.24 (b)), ZnO(Cl<sup>-</sup>) (Şekil 2.24 (c)) ve ZnO NW (Şekil 2.24 (d)) nano tozlarının X-ışını kırınımına baktığımızda temel pikleri (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerinde sırasıyla 31,76 (2θ°), 34,42 (2θ°), 36,25 (2θ°), 47,40 (2θ°), 56,59 (2θ°), 63,07 (2θ°) ve 66,37 (2θ°) derecelerinde gözlemlenmiştir [41]. XRD sonuçlarına göre üretilen ZnO nano tozlarının herhangi bir kirlilik içermediği ve saf bir halde ZnO nano tozları elde edildiği ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda XRD grafiklerine göre ZnO nano tozlarının

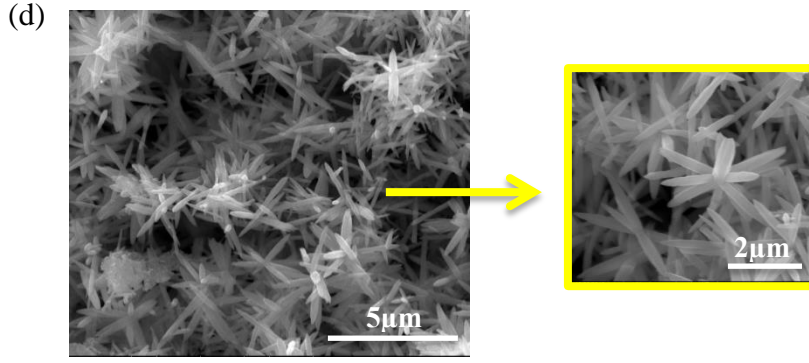


keskin ve yoğun pikleri, tozların yüksek kristal özelliği gösterdiğini ortaya koymaktadır.

ZnO nano tozlarının SEM yüzey morfoloji görüntüleri Şekil 2.25'de gösterilmektedir.

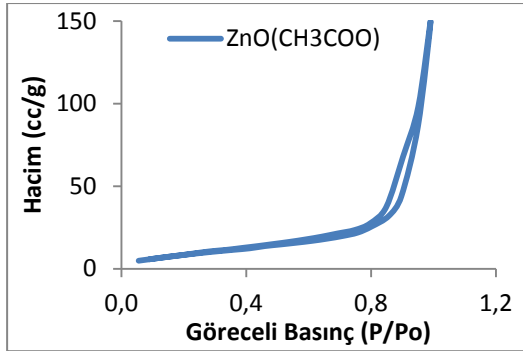


Şekil 2.25 (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , (b)  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  ve (c)  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  nano tozlarının SEM morfoloji görüntüleri.

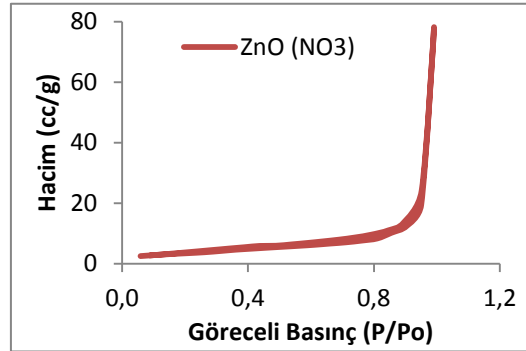


Şekil 2.25 (devamı) (d) ZnO NW nano tozunun SEM morfoloji görüntüsü.

Üretilen ZnO nano tozların yüzey morfoloji görüntülerine baktığımızda anyonların değiştirilmesiyle farklı morfolojilere sahip ZnO nano tozları elde edilmiştir (Şekil 2.25((a),(b),(c) ve (d)). SEM yüzey morfoloji görüntülerine göre sentezlenen ZnO nano tozları nano kristaldir ve yığınlar halinde olmaktadır. Bu yığınlar nanoparçacıkların bir araya toplanmasıyla oluşmuştur. Nanoparçacıkların bu birikimi büyük yüzey alanı/hacim oranı ve yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanmaktadır. Farklı morfolojiye sahip ZnO nano tozlarının yüzey alanları BET ile tespit edilmiştir. ZnO nano tozlarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 2.26 'de gösterilmiştir.

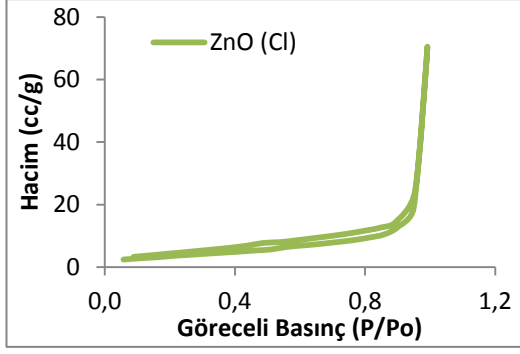


(a)

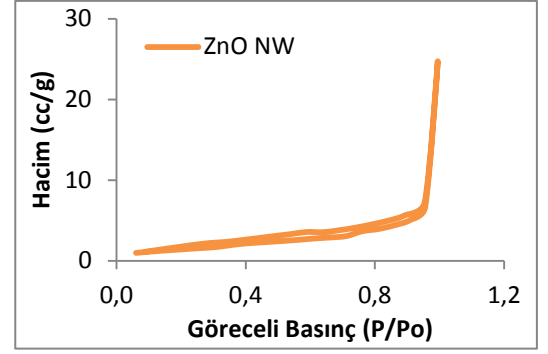


(b)

Şekil 2.26 (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ve (b)  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  nanopartiküllerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



(c)



(d)

Şekil 2.26 (devamı) (c) ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve (d) ZnO NW nanopartiküllerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Şekil 2.26 ((a)-(d))’da gösterilen grafiklere göre ZnO nano tozlarının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) sınıflandırmasına göre Tip 2 izotermi olmaktadır [48]. Tip 2 izotermelerde ilk tek katmanın adsorpsiyon enerjisi 1’den büyüktür. Grafiklerin orta bölgelerindeki olan düz bölge tek katmanın oluşmaya başladığı bölgedir. Tip 2 izotermelerde çok düşük basınçlarda mikro gözenekler azot gazı ile dolmaktadır ve çok yüksek basınçlarda kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir [49].

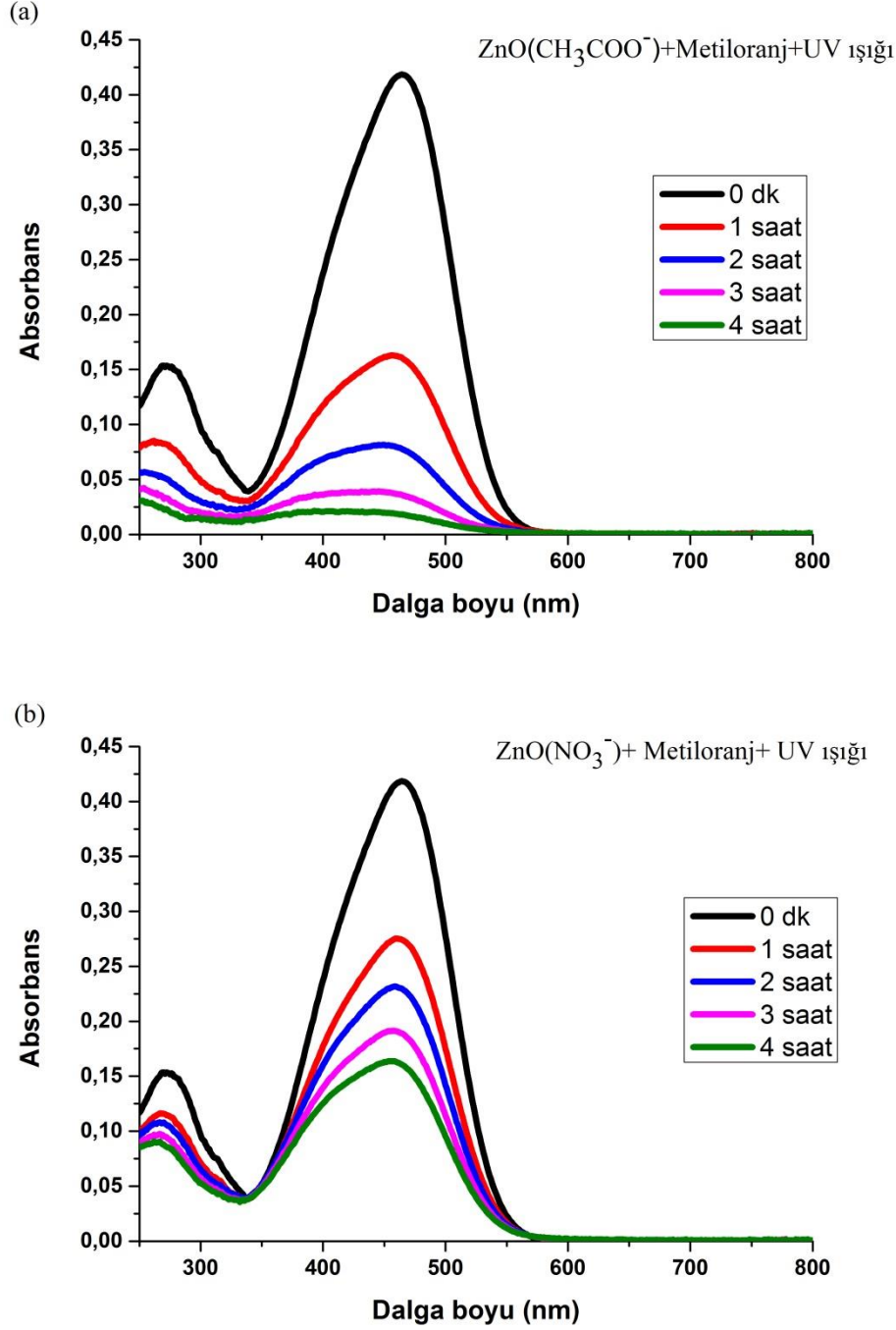
BET analizi sonuçlarına göre tespit edilen ZnO nano tozlarının yüzey alanı değerleri Çizelge 2.4’ da verilmiştir.

Çizelge 2.4 Üretilen ZnO nano tozlarının BET yüzey alanı değerleri.

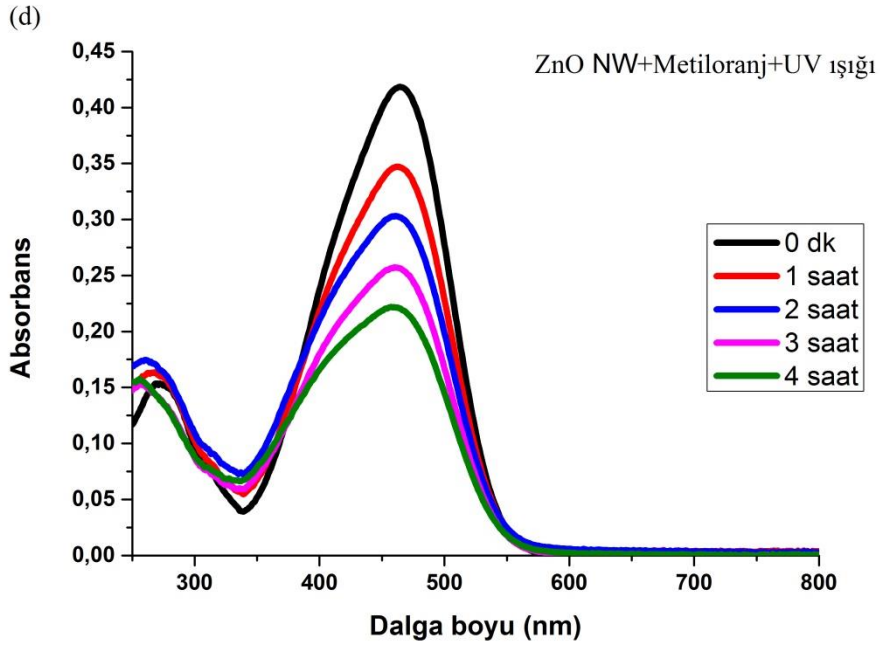
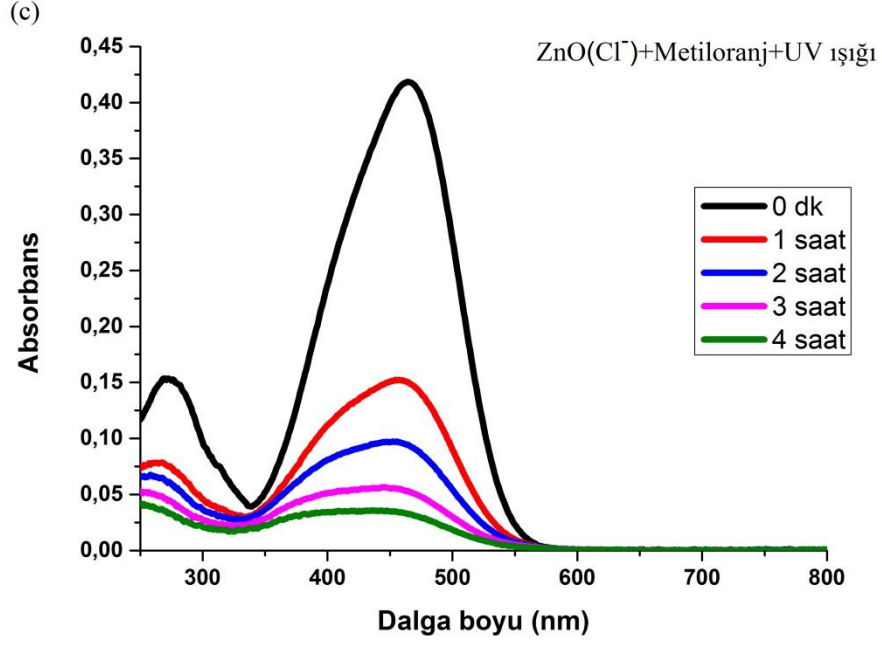
Örnek	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
ZnO(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> )	36,22
ZnO(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	12,69
ZnO(Cl <sup>-</sup> )	13,53
ZnO NW	5,44

ZnO nano tozlarının BET yüzey alanlarına bakıldığında en yüksek yüzey alanına ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve en düşük yüzey alanına ZnO NW nano tozlarının sahip olduğu gözlemlenmektedir. Metiloranj’ın foto degradasyonunda kullanılan katalizörün yüzey alanı büyük önem taşımaktadır. Katalizörler metiloranj sulu çözeltisi içerisinde ışık altında tutulduğundan yüzey alanı daha büyük olan nano tozun ışığı adsorplaması daha kolay olacağından foto degradasyona olan katkısı daha fazla olacaktır.

Farklı morfolojiye sahip ZnO nano tozlarının foto katalitik etkilerini incelemek için UV ışığı altında metiloranj sulu çözeltisinin foto degradasyonu 4 saat boyunca 30 dakikada bir örnek alınarak ölçülmüştür. Şekil 2.27 Metiloranj (0.005 g/L)'in ZnO(2,4 g/L) nano tozları varlığındaki sulu çözeltisinin farklı ışınlama sürelerindeki UV-VIS spektrasını göstermektedir. UV-VIS ölçümlerinde metiloranj su içerisinde çözdürüldüğünden referans olarak saf su kullanılmıştır.



Şekil 2.27 Zamanın bir fonksiyonu olarak (a) ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve (b) ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) nano tozları varlığında Metiloranj'ın foto bozunumunun UV-VIS spektrumu.



Şekil 2.27 (devamı) Zamanın bir fonksiyonu olarak (c)ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve (d) ZnO NW nano tozları varlığında Metiloranj'ın foto bozunumunun UV-VIS spektrumu.

Metiloranj'ın zamanla absorbans değerinin değişmesi sulu çözelti içindeki metiloranj'ın ışıl bozunmaya uğradığını göstermektedir. UV ışığı altında ZnO nano tozlarının metiloranj üzerinde oluşturduğu foto katalitik etkilerine bakıldığında sırasıyla en yüksekte en düşüğe ışıl bozunma etkileri ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Şekil 2.27 (a)), ZnO(Cl<sup>-</sup>) (Şekil 2.27 (c)), ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Şekil 2.27 (b)) ve ZnO NW (Şekil 2.27

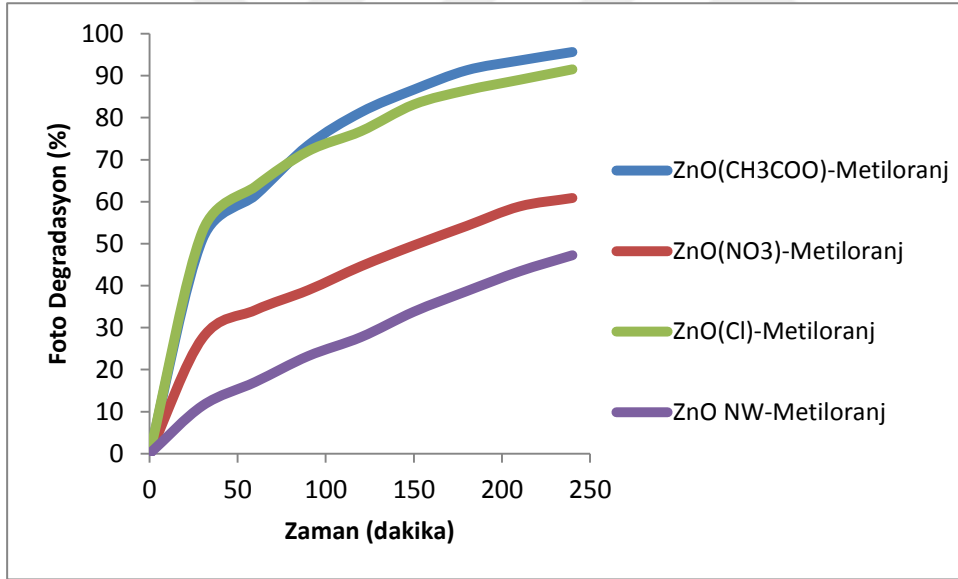
(d)) şeklinde olmaktadır. Foto degradasyon değerleri ZnO nano tozlarının yüzey alanlarıyla doğru orantılı olarak değişmektedir.  $ZnO(CH_3COO^-)$  nano tozu en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için diğer morfolojilere göre metiloranj'ı daha iyi degradasyona uğratmıştır.

UV ışığı altında katalizör kullanılarak degradasyona uğratılan metiloranj'ın yüzde degradasyonu Eşitlik 2.10'da verilen formül ile hesaplanmıştır [50].

$$Degradasyon (\%) = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte  $A_0$  metiloranj'ın başlangıç Absorbans değerini ve  $A_t$  ise belirli bir reaksiyon zamanındaki t(dakika) metiloranj absorbans değerini ifade etmektedir.

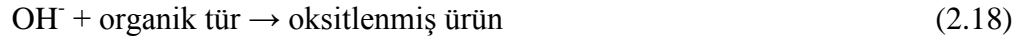
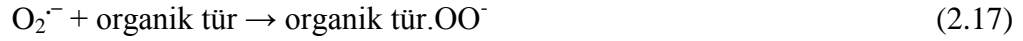
Farklı morfolojideki ZnO nano tozlarının metiloranj üzerinde oluşturduğu foto katalitik degradasyon değerleri Eşitlik 2.10'da gösterilen formüle göre hesaplanmış ve Şekil 2.28'de gösterilen zamana karşı yüzde degradasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 2.28 ZnO nano tozlarının UV ışığı altında zamanla Metiloranj üzerinde oluşturduğu yüzde foto degradasyon grafiği.

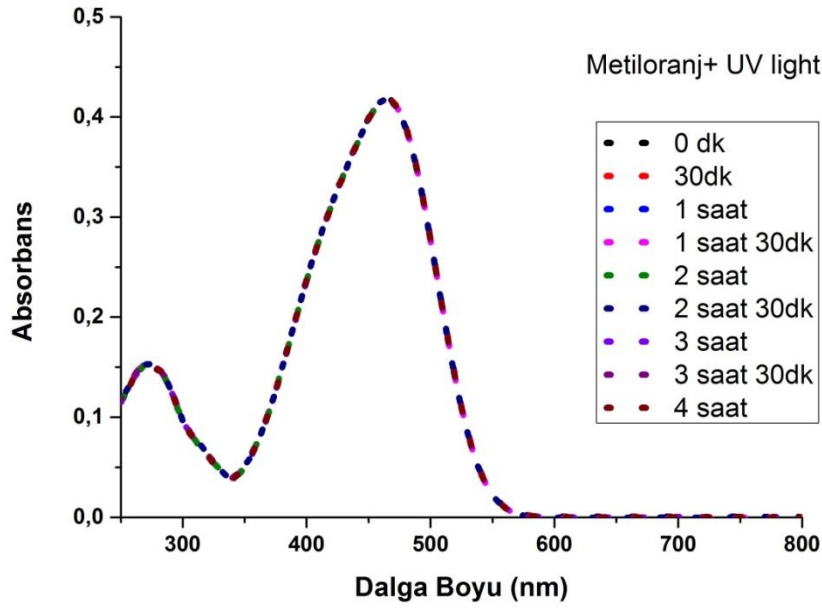
UV ışığı altında ZnO nano tozlarının metiloranj üzerindeki foto katalitik etkilerine bakıldığında 4 saat sonunda  $ZnO(CH_3COO^-)$ ,  $ZnO(Cl^-)$ ,  $ZnO(NO_3^-)$  ve ZnO NW nano tozları metiloranj'ı sırasıyla %95,65, %91,51, %60,87 ve %47,25 degradasyona uğratmıştır.

Metiloranj'ın UV ışığı ve ZnO nano tozları kullanılarak elde edilen foto bozunma mekanizması aşağıdaki gibidir [51]:



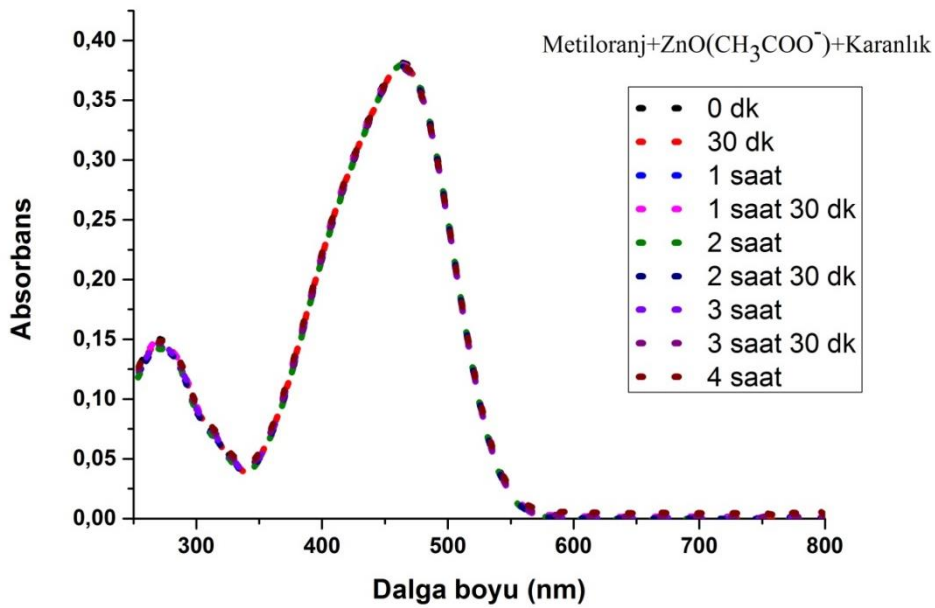
ZnO yasak bölge bant aralığı enerjisine eşit veya daha yüksek enerjili bir ışığa maruz kaldığında, valans banttaki elektronları iletkenlik bandına yükselir. Aynı zamanda valans bandında da boşluklar oluşur (Eşitlik 2.11). Aydınlik koşullar altında oluşturulan elektron boşluk çiftleri diğer moleküllerle yeniden birleşebilir (Eşitlik 2.12) veya ayrı ayrı etkileşebilirler. Valans bandındaki boşluklar ZnO yüzeyinde su ile veya hidroksit iyonları ile tepkimeye girerek yüksek derecede reaktif hidroksil radikalleri ( $\cdot\text{OH}$ ) oluştururlar (Eşitlik 2.13 ve 2.14). Elektronlar ise yüzeye tutunmuş oksijen tarafından alınıp süper oksit radikal anyonu ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) oluştururlar (Eşitlik 2.15). Bu radikaller ya organik peroksitleri oluşturur ya da organik tutucular varlığında hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oluşturur (Eşitlik 2.16 ve 2.17). Hidroksil radikali çok güçlü bir yükseltgen maddedir ve oksitlenmiş ürün vermek için boya molekülüne saldırır (Eşitlik 2.18). Bu sayede de metiloranj boyar maddesi degrade olmuştur.

Metiloranj üzerindeki UV ışığı etkisini incelemek için ZnO nano tozu kullanmadan Metiloranj sulu çözeltisi 4 saat boyunca UV ışığına maruz bırakılmıştır (Şekil 2.29). Şekil 2.29'da gösterilen grafiğe göre ZnO kullanılmadan ışık varlığında metiloranj boyar maddesinin herhangi bir degradasyona uğramadığı gözlemlenmiştir. Işık altında ZnO varlığında oluşan elektron boşluk çiftleri reaksiyonları sonucunda hidroksil radikali oluşmaktadır ve oluşan hidroksil radikali varlığında boya madde degrade olmaktadır. Bu sebepten dolayı ZnO katalizörü kullanılmadığında metiloranj boyar maddesi bozunuma uğramamaktadır.



Şekil 2.29 UV ışığı varlığında Metiloranj'ın foto bozunumunun UV-VIS spektrumu.

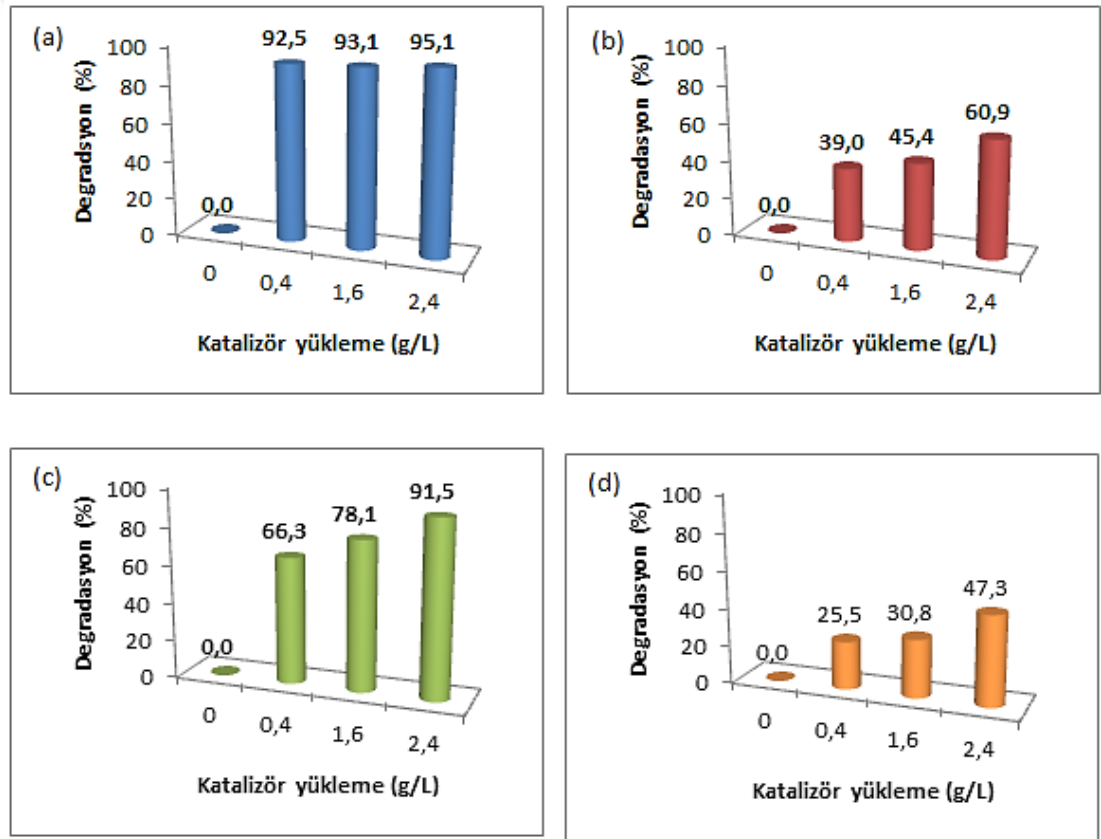
Karanlık ortamda ZnO katalizörünün Metiloranj boyar maddesinin üzerinde yarattığı degradasyon etkisini incelemek için 0,6g  $ZnO(CH_3COO^-)$  nano tozu kullanılarak 4 saat boyunca karanlık ortamda metiloranj sulu çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve 30 dakikada bir örnek alınarak UV-VIS karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 ZnO katalizörünün varlığında karanlık ortamda Metiloranj boyar maddesinin zamana karşı degradasyonunun UV-VIS spektrumu.



Şekil 2.30'da gösterilen grafiğe göre ışıksız ortamda ZnO katalizörü metiloranj boyar maddesini 4 saat sonunda %0,7 degradasyona uğratmıştır. Karanlık ortamda küçük miktarda bozunum olmasının sebebi boyar maddenin ZnO katalizörünün yüzeyine tutunmasından kaynaklanabilmektedir. Bu gözlemler, hem katalizör hem de UV ışığının varlığının etkili bir boya bozunması için gerekli olduğunu göstermektedir. Katalizör yüklemesinin Metiloranj'ın fotodegradasyonu üzerindeki etkisini incelemek için deneyler 4 saat boyunca ışık altında 0.02g/L'lik sabit bir boya konsantrasyonunda 0,4 g/L ile 2,4 g/L arasında ZnO miktarını değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Farklı morfolojide üretilmiş ZnO nano tozlarının katalizör yükleme miktarının metiloranj'ın degradasyonu üzerindeki etkileri Şekil 2.31'de verilmiştir.



Şekil 2.31 Metiloranj'ın fotokatalitik degradasyonuna (a) ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), (b) ZnO(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), (c) ZnO(Cl<sup>-</sup>) ve (d) ZnO NW katalizör miktarlarının etkisi.

ZnO katalizörünün miktarının artması ile degradasyon değerinin artmasının sebebi fotokatalizör yüzeyinin aktif alanlarının sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Fotokatalizör yüzeyinin aktif alanlarının sayısının artması ise hidroksil radikallerinin oluşumunu artırarak daha fazla boyar maddenin degrade olmasını sağlamaktadır.

2,4g/L katalizör kullanıldığında degradasyon değerleri  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  (Şekil 2.31 (a)),  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$  (Şekil 2.31 (b)),  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  (Şekil 2.31 (c)) ve  $\text{ZnO}$  NW (Şekil 2.31 (d)) katalizörleri için sırasıyla %95,1, %60,9, %91,5 ve %47,3 şeklindedir. En fazla degradasyon  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  nano tozu kullanıldığında elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre malzemelerin yüzey alanlarının artmasıyla degradasyon oranları da artmaktadır.



### **3. NANOGÖZENEKLİ KARŞIT ELEKTROT ÜRETİMİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL HÜCRE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

#### **3.1 Giriş**

Fotoelektrokimyasal güneş pilleri foto-hassas yarıiletken elektrot üzerine düşen güneş ışığının elektrik enerjisine çevrilmesi ile bu elektrotun içerisine yerleştirildiği elektrolit solüsyonundaki suyun hidroliz edilmesini sağlar [52]. Başka bir deyişle güneş enerjisi kullanılarak hidrojen elde edilmiş olunur. Bu pillerin en önemli iki bileşeni foto-hassas çalışma elektrotu ile karşıt elektrottur. Fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan karşıt elektrotun yapısı ve doğası önemli hususlardan biridir. Fotoelektrokimyasal hücrelerde karşıt elektrot olarak genellikle Platin (Pt) elektrotu kullanılır. Pt elektrotu hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonları için en iyi elektrokatalizör olarak kabul edilmektedir. Pt elektrotunun ince nanoparçacıklardan elde edilebilmesi ve yüksek iş fonksiyonuna sahip olması fotoelektrokimyasal hücrelerde karşıt elektrot olarak tercih edilmesine sebep olmaktadır [53]. Pt elektrotunun iş fonksiyonunun yüksek olması bir malzemenin yüzeyinden bir elektron çıkarmak için gerekli olan enerjinin minimum olması anlamına gelmektedir. Bu sayede aktif sıvı fazı ile yük değişimini kolayca yapabilmektedir. Pt gibi değerli metal katalizörlerin varlığında, kararlılık ve verimlilik her zaman diğer sistemlerden daha iyi olmaktadır. Bununla birlikte, katalizörlerin fiyatı, geniş kullanımı için sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Bu sebepten dolayı çok düşük miktarda katalizör kullanılması, değerli katalizörlerin fiyatıyla ilgili zorlukların üstesinden gelmeye yardımcı olabilir. Tez kapsamında fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan Pt karşıt elektrotunun fiyat konusunda oluşturduğu dezavantajının üstesinden gelebilmek için grubumuz tarafından ilk kez hidrojen üretiminde kullanılan alaşımlama-seçimli alaşımlama (alloy-dealloying) yöntemi ile üretilen nano-platinyum karşıt elektrotların fotoelektrokimyasal pillerin verimlerine olan etkileri incelenmiştir [11]. Aynı zamanda fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan değerli bir metal olan Rutenyum (Ru) elektrotunun da alaşımlama-seçimli alaşımlama yöntemi kullanılarak nanogözenekli bir elektrot

haline getirilip fotoelektrokimyasal pillerin verimlerine olan etkileri de incelenmiştir. Nanogözenekli elektrot fiziksel buhar depolama cihazı ile Pt ve Alüminyum(Al) metallinin aynı anda bükülebilirlik özelliğine sahip olan Teflon (PTFE) alttaş üzerine kaplanması ve daha sonra üretilen Pt-Al karışımının seçimli alaşım yöntemiyle Al metalinin ayrıştırılmasıyla elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma sayesinde daha az miktarda değerli metal kullanılmasının yanı sıra yüksek yüzey alanına sahip, yüksek elektrik iletkenliği olan ve düşük yük aktarım direnci olan nanogözenekli karşıt elektrot üretimi sağlanmıştır.

### 3.2 Deneysel Yöntemler

#### 3.2.1 Nanogözenekli Platin (Pt) karşıt elektrot üretimi

Nanogözenekli Platin (Pt) karşıt elektrot üretimi için Pt ve Alüminyum(Al) aynı anda PTFE esnek yapılı alt taş üzerine kaplaması Vaksis Midas PVD MT/2M2T sistemi kullanılarak RF magnetron saçtırma yöntemiyle yapılmıştır. Malzemeler PTFE alt taş üzerine kaplanmadan önce PTFE alt taşı Aseton ile silinip fırında kurutulmuştur. RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen Pt-Al alaşımları yüksek vakum altında oda sıcaklığında Çizelge 3.1’de gösterilen parametrelerde kaplanmıştır.

Çizelge 3.1 Pt-Al alaşımlarının RF saçtırma yöntemi ile kaplama parametreleri.

Numune	K.basıncı(torr)	Pt için RF Saçtırma gücü (W)	Al için RF Saçtırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)	Ar akışı (sccm)
<b>Pt</b>	$7,0 \times 10^{-6}$	50	-	5	44,5
<b>Pt-Al</b>	$7,0 \times 10^{-6}$	50	400	60	44,5

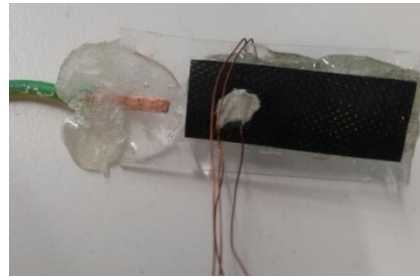
Pt ve Al kaplamasının RF saçtırma güçleri kütlece yüzde oranları %50 ye %50 olacak şekilde belirlenmiştir. Teflon alt taş üzerine Pt-Al alaşımı kaplanmadan önce kaplanan numunelerinin alt taş üzerine daha iyi tutunması için 5 dakika sadece Pt kaplanmıştır (Çizelge 3.1). Daha sonra 50W gücünde Pt ve 400W gücünde Al aynı anda 1 saat boyunca RF saçtırma yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 3.1 (a)’da üretilen malzemenin görüntüsü verilmektedir. Nanogözenekli Pt karşıt elektrotu elde edebilmek için Al-Pt alaşımı kaplı alt taştan Al metalini ayırmak için  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98$ ) çözeltisi ve HCl asit (Sigma-Aldrich, %36,5-38) kullanılmıştır. Kütlece %1,6  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi 150 mL saf su içerisinde çözülerek elde edilmiştir.

Seçimli alaşımlama yapılırken PTFE üzerine üretilmiş olan Pt-Al alaşımı kaplı alt taş 15 dakika saf HCl içerisinde bekletilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Bu aşamada Al metalleri alt taş üzerinde kopmuştur. Tamamının gittiğine emin olmak için HCl asitte bekletilen malzeme 2 dakika boyunca  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinde bekletilip saf su ile yıkanmıştır. Bu işlemler sonunda Pt-Al alaşımı kaplı olan alt taştan Al metalinin ayrıştırılmasıyla nanogözenekli Pt (Şekil 3.1 (b)) elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Teflon üzerine üretilen Pt-Al alaşımlarının HCl ve  $\text{NaBH}_4$  işlemlerinden (a) önceki ve (b) sonraki görüntüleri.

PTFE üzerinde elde edilen nanogözenekli Pt, fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan Pt elektrot boyutlarında kesilip ölçüm için kontakları hazırlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Fotoelektrokimyasal hücrede kullanılan nanogözenekli Pt karşıt elektrotunun resmi.

### 3.2.2 Ruthenyum ve nanogözenekli Ru karşıt elektrot üretimi

Ru ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotlarını üretmek için RF magnetron saçırma yöntemi kullanılmıştır. Ru karşıt elektrot ticari olarak laboratuvarımızda bulunmadığından nanogözenekli Ru ile fotoelektrokimyasal hücre performanslarını karşılaştırmak için Çizelge 3.2’de verilen parametrelerde üretilmiştir.

Çizelge 3.2 Ru metalinin RF saçtırma yöntemi ile kaplama parametreleri.

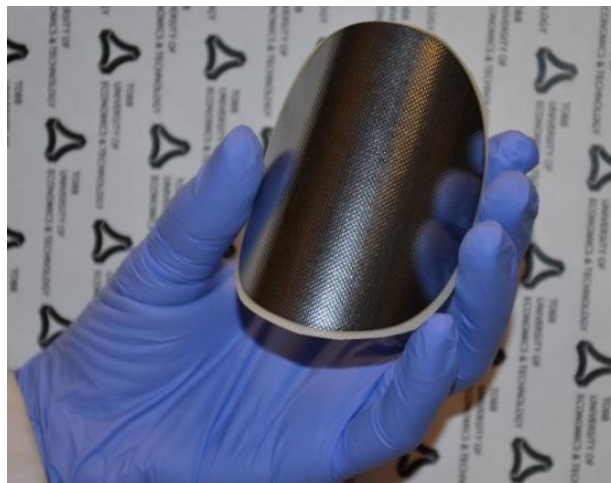
Numune	K.basıncı (torr)	RF saçtırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)	Ar akışı (sccm)
Ru	$7,0 \times 10^{-6}$	50	60	44,5

Nanogözenekli Ru elde edebilmek için Ru-Al alaşımı RF saçtırma yöntemi ile Çizelge 3.3’de gösterilen parametrelerde kaplanmıştır.

Çizelge 3.3 Ru-Al alaşımlarının RF saçtırma yöntemi ile kaplama parametreleri.

Numune	K.basıncı (torr)	Ru için RF Saçtırma gücü (W)	Al için RF Saçtırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)	Ar akışı (sccm)
<b>Ru-Al</b>	$7,0 \times 10^{-6}$	50	-	5	44,5
	$7,0 \times 10^{-6}$	50	100	60	44,5

Nanogözenekli Pt elektrotta olduğu gibi Ru ve Al metallerinin kaplama güçleri kütlece yüzde oranlarının yarı yarıya olacak şekilde belirlenmiştir. Ru-Al alaşımının PTFE alt taş üzerine daha iyi tutunmasını sağlamak için alaşım yapılmadan önce 5 dakika Ru metali kaplanmıştır. Daha sonra Teflon alt taş üstüne 50W gücünde Ru ile 100W gücünde Al 1 saat kaplanmıştır. Esnek olma özelliğine sahip olan PTFE alt taş üstüne kaplanan Ru-Al alaşımının görüntüsü Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 RF saçtırma yöntemi ile Teflon alt taş üzerine kaplanan Ru-Al alaşımlarının görüntüsü.

Nanogözenekli Ru elektrotunu elde etmek için Ru-Al alaşımı kaplı alt taş 15 dakika saf HCl asitte bekletilip su ile yıkandıktan sonra 2 dakika  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinde bekletilip saf su ile tekrardan yıkanmıştır ve bu sayede yapıdaki Al metallere kurtulup gözenekli yapıya sahip Ru elde edilmiştir. Fotoelektrokimyasal hücre performanslarını incelemek için Ru ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotları hazırlanmıştır.

Üretilen karşıt elektrotların yüzey morfoloji görüntüleri Quanta 400 FEG SEM mikroskobu ile elde edilmiştir. EDS mikro analiz yöntemi ile ise elemental kompozisyonları ortaya çıkartılmıştır ve ölçümlerin doğruluğunu arttırmak için 3 farklı noktadan ölçüm alınıp ortalaması alınarak sonuçlar verilmiştir. Aynı zamanda üretilen malzemelerin foto elektrokimyasal hücre performansları Gamry G750 Potentiostat/Galvonostat/ZRA sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Nanogözenekli ve levha karşıt elektrotları kullanılmasının PEC sistemlerin verime olan etkisinin daha iyi anlaşılması için hidrojen üretme kapasitesi Gaz Kromatografisi (Agilent-GC) cihazı ile tespit edilmiştir.

### **3.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma**

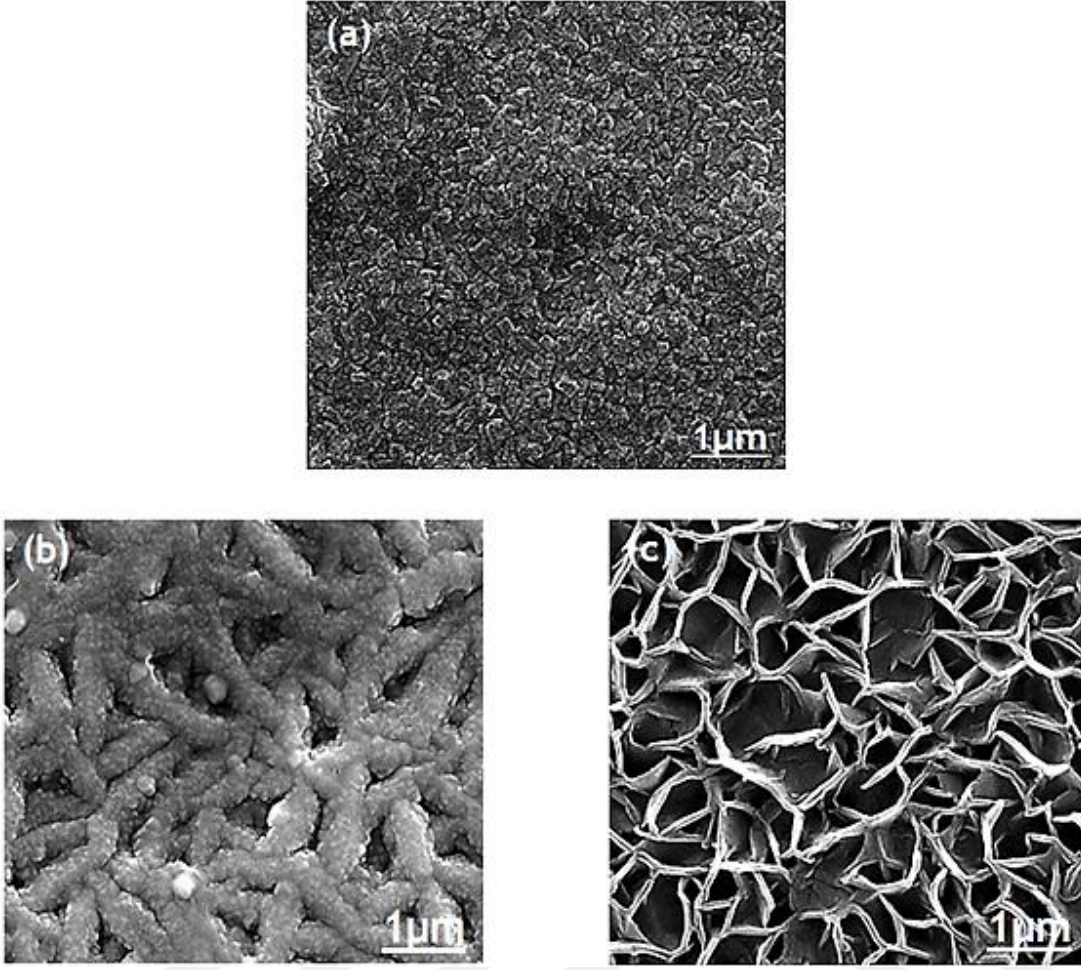
#### **3.3.1 Nanogözenekli Pt elektrot kullanımının PEC performansına etkisi**

Nanogözenekli Pt karşıt elektrotunun alaşımlama ve seçimli alaşımlama işlemlerinden sonraki SEM yüzey morfoloji görüntüleri Şekil 3.4'de gösterilmektedir.

Üretilen malzemelerin SEM yüzey morfolojisi görüntülerine bakıldığında HCl asit işlemi (Şekil 3.4 (b)) ve  $\text{NaBH}_4$  işleminden (Şekil 3.4 (c)) sonra Pt-Al kaplı olan malzemenin (Şekil 3.4 (a)) yüzey morfolojisinde bir değişim olduğu gözlemlenmiştir.

HCl asit ve  $\text{NaBH}_4$  ortamda bulunan Al metali ile tepkimeye girerek Pt-Al kaplı olan malzemenin Al metalinin uzaklaştırılmasını sağlamıştır ve yüzey alanının artmasına sebep olmuştur.

Üretilen malzemelerin alaşımlama ve seçimli alaşımlama işlemlerinden sonraki elemental kompozisyonları Çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Malzemelerin 3 farklı noktasından EDS analizi yapıp ortalama değerleri verilmiştir.



Şekil 3.4 (a) Herhangi bir işleminden geçirilmemiş, (b) HCl asit işleminden geçirilmiş ve (c) NaBH<sub>4</sub> işleminden geçirilmiş Pt-Al alaşımının SEM yüzey morfolojisi görüntüleri.

Çizelge 3.4 Üretilen Pt-Al alaşımı ve nanogözenekli Pt malzemelerinin elemental kompozisyonları.

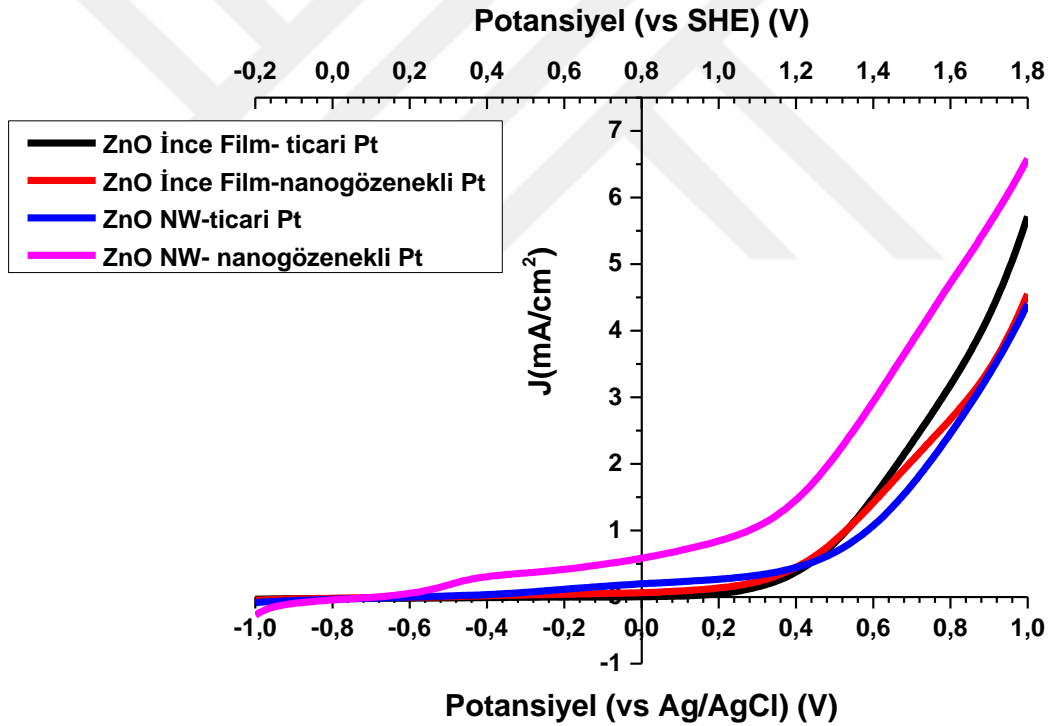
Numune	Element	% Wt	%At
Pt-Al	Pt	47,9	11,3
	Al	52,1	88,7
Nanogözenekli Pt	Pt	99,3	95,2
	Al	0,7	4,8

RF saçtırma yöntemiyle PTFE üzerine 50W gücünde Pt ve 400W gücünde Al metallerinin 1 saat boyunca aynı anda kaplanmasıyla kütlece %48 Pt ve %52 Al elementleri içeren Pt-Al alaşımı elde edilmiştir. Ticari olarak satılan Pt karşıt elektrotlarına göre daha az miktarda Pt elementinin kullanılması ekonomik açıdan kazanç sağlamıştır. Pt-Al kaplı malzemeye seçimli-alaşımlama yöntemi uygulanarak



Al metalinin Pt-Al kaplı alt taştan uzaklaştırılması sağlanmış ve kütlece %99,3 Pt elementi ve %0,7 Al elementi içeren nanogözenekli Pt elde edilmiştir. Seçimli alaşımlama yöntemiyle hem Al metalinin uzaklaştırılması sağlanmış hem de fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılacak olan Pt elektrotunun yüzey alanı artırılmıştır.

Ticari olarak satılan Pt levha ile nanogözenekli Pt karşıt elektrotlarının fotoelektrokimyasal hücre performansına etkilerinin incelemek için foto anot olarak ZnO ince film ve ZnO NW yapıları kullanılmıştır. 0,35M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve 0,25M Na<sub>2</sub>S solüsyonunun içerisinde, Ag/AgCl referans elektrotunu kullanarak (-1V) ile (+1V) potansiyellerinin arasında akım yoğunluğuna karşı potansiyel ölçümleri alınmıştır. Pt levha ve nanogözenekli Pt karşıt elektrotları kullanılarak ZnO NW ve ZnO ince film yapılarının (J-V) karakteristikleri Şekil 3.5’de verilmiştir.

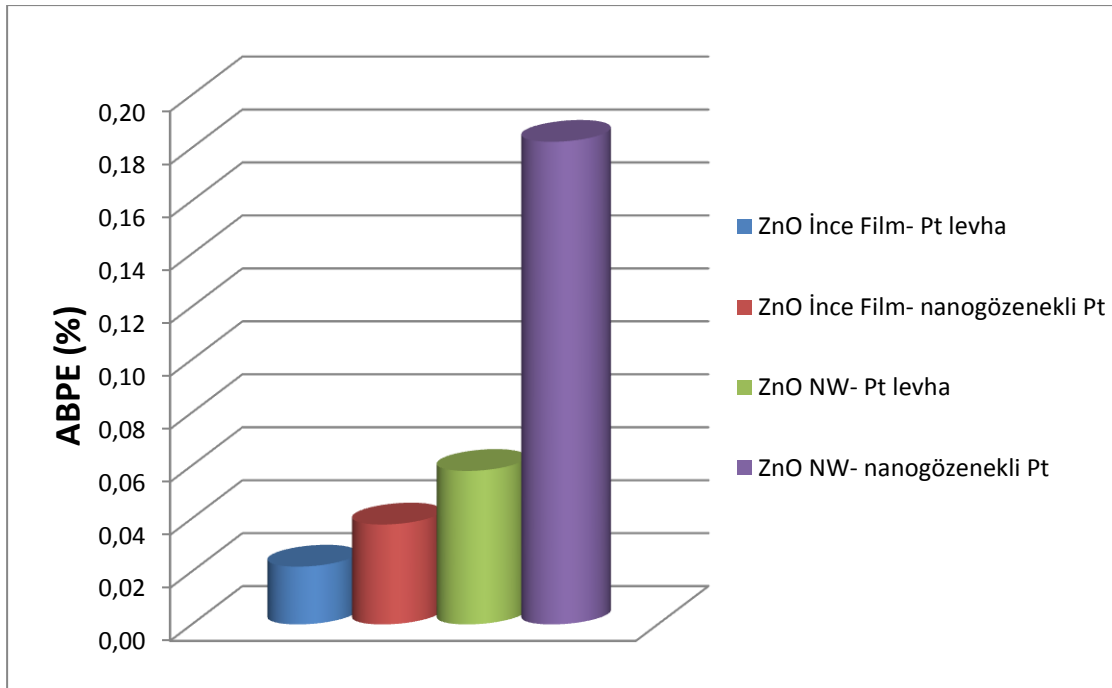


Şekil 3.5 Pt levha ve nanogözenekli Pt karşıt elektrotları kullanılarak ZnO NW ve ZnO ince film yapılarının akım yoğunluğuna karşı potansiyel (J-V) grafikleri.

Şekil 3.5’de gösterilen (J-V) grafiğine göre ZnO NW ve ZnO ince film foto anotları ayrı ayrı değerlendirildiklerinde bu filmlerle ışık altında alınan ölçümlerde nanogözenekli Pt karşıt elektrotu kullanıldığında Pt levha karşıt elektrot kullanıldığı deney sonuçlarına göre akım yoğunluklarının daha yüksek olduğu saptanmıştır. ZnO ince film ve ZnO NW foto anotlarının fotoelektrokimyasal hücre performanslarının

karşılaştırılması tez kapsamında bahsedilmiştir. İnce filmlerde ZnO NW ince filminin kristal özelliği daha yüksek olduğu için akım yoğunluğu daha yüksektir. Bu malzemelerle kullanılan Pt elektrotunun yüzey alanı artırılması katalitik etkinin artmasına ve aktif alanlarının genişliğinin artmasına sebep olduğundan dolayı daha iyi bir akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Malzemelerin akım yoğunluğuna karşı potansiyel grafiklerini kullanarak foto elektrokimyasal hücre performansları hesaplanmıştır. Şekil 3.6 üretilen farklı morfolojiye sahip nanoyapılı malzemelerinin foto elektrokimyasal hücre performansını (%ABPE) göstermektedir.

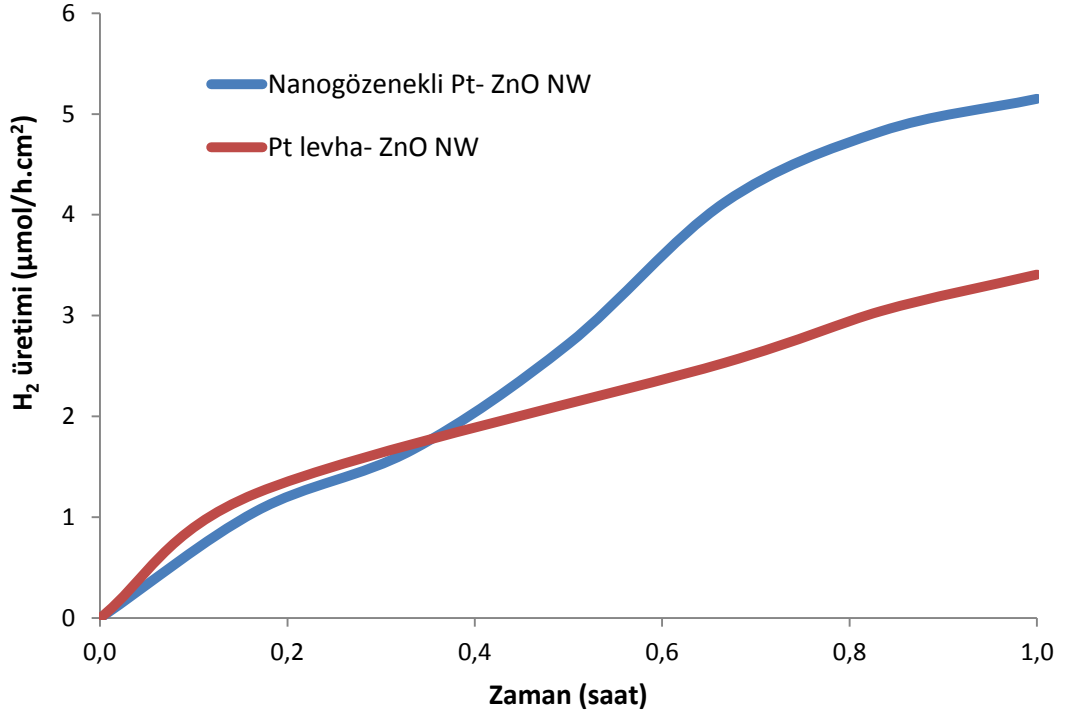


Şekil 3.6 Pt levha ve nanogözenekli Pt karşıt elektrotları kullanılarak elde edilen fotoelektrokimyasal hücre performansları grafiği.

Akım yoğunluğuna paralel olarak fotoelektrokimyasal hücrelerinin verimleri de kullanılan Pt karşıt elektrotunun morfolojisi ile birlikte değişmiştir. Beklendiği üzere en yüksek verim nanogözenekli Pt elektrotu ile birlikte kullanılan ZnO NW foto anodudur. Karşıt elektrotun yüzey alanının artırılmasıyla, ZnO NW ince filmi için fotoelektrokimyasal hücre verimi yaklaşık 3 kat artmıştır. Aynı zamanda ZnO ince filminin PEC performansı kullanılan karşıt elektrotunun yüzey alanının artmasıyla birlikte artış göstermektedir.

Nanogözenekli Pt ile Pt levha karşıt elektrotları kullanılmasının PEC sistemlerin verime olan etkisinin daha iyi anlaşılması için ZnO NW ince filmi kullanılarak

hidrojen üretme kapasitesi araştırılmıştır. Hidrojen üretimi J-V ölçümlerinde kullanılan aynı elektrolit solüsyonu içinde gerçekleştirilmiştir. Dışarıdan ise Ag/AgCl referans elektroda göre sıfır volt uygulanarak ışık altında ölçümler yapılmıştır. Pt karşıt elektrotta üretilen H<sub>2</sub> gazı Gaz Kromatografisi (Agilent-GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Malzemelerin hidrojen üretme performansları Şekil 3.7’de gösterilmektedir.



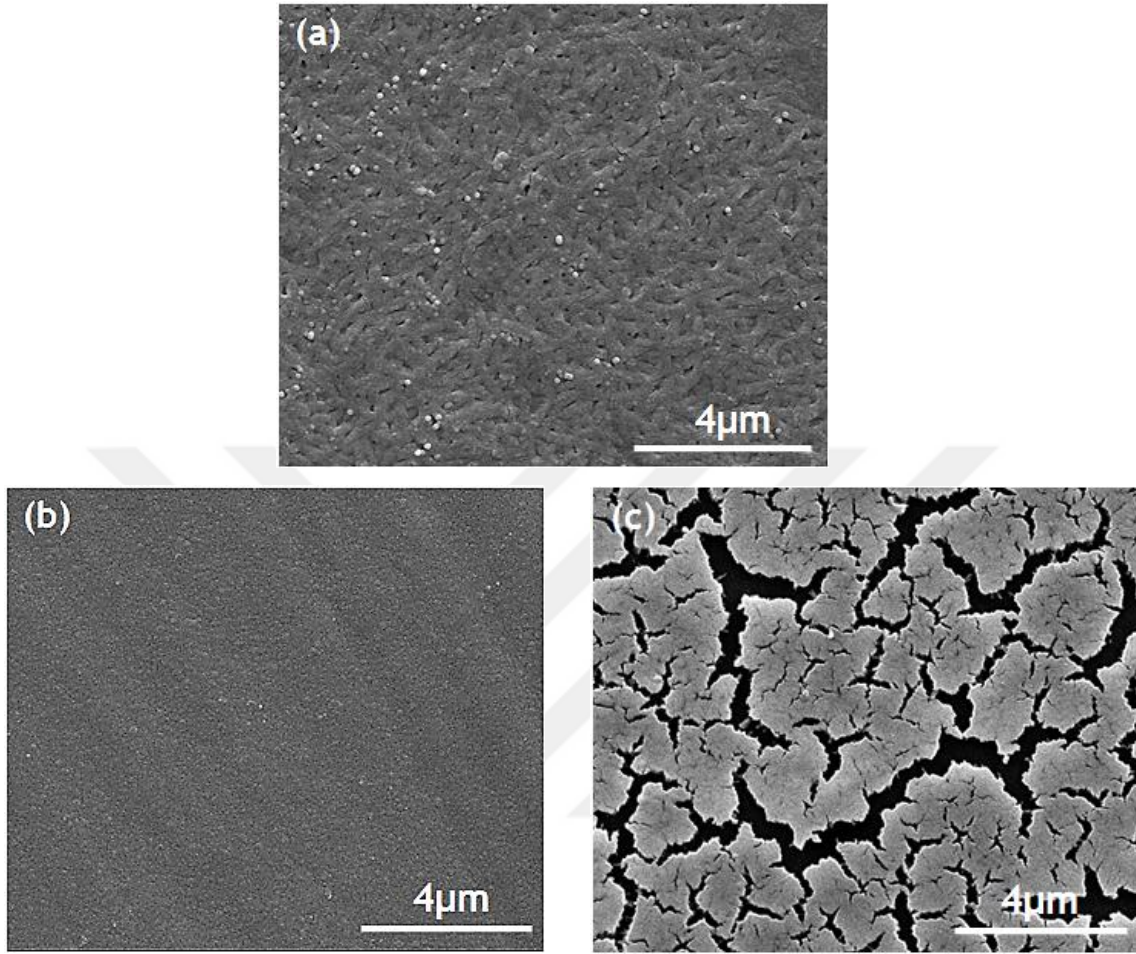
Şekil 3.7 Nanogözenekli Pt ve Pt levha karşıt elektrotlarının ZnO NW ince filmi kullanılarak aydınlık ortamda ölçülen hidrojen üretme performansları.

Şekil 3.7’den anlaşılacağı üzere nanogözenekli Pt elektrotların hidrojen üretme performansları Pt levha elektrotuna göre daha yüksek olup 1 saat sonunda aydınlık koşulda alınan ölçümlerde hidrojen üretim performansı yaklaşık olarak 3 kat artmıştır.

### 3.3.2 Nanogözenekli Ru elektrot kullanımının PEC performansına etkisi

Ru karşıt elektrotu Pt karşıt elektrotu gibi fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan değerli metal katalizlerinden biridir. PEC hücrelerinde kullanılan karşıt elektrotların ekonomik açıdan dezavantajlarını önlemek ve PEC performanslarını arttırmak için bu karşıt elektrotların alaşımlama ve seçimli alaşımla yöntemleri ile daha az miktarda değerli metal kullanıp aynı zamanda yüzey alanı arttırılmıştır. Nanogözenekli Ru

karşıt elektrotunun alaşımlama ve seçimli alaşımlama işlemlerinden sonraki ve Ru ince film elektrotunun SEM yüzey morfoloji görüntüleri Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 (a) Ru ince film, (b) Ru-Al alaşımı ve (c) Nanogözenekli Ru karşıt elektrotlarının SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

Nanogözenekli Ru karşıt elektrotunun PEC verimine etkisini inceleyebilmek için Ru ince filmi (Şekil 3.8 (a)) RF magnetron saçtırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanogözenekli Ru filmi elde edebilmek için Ru-Al (Şekil 3.8 (b)) alaşımı yapılmış malzemeye HCl asit ve  $\text{NaBH}_4$  işlemleri uygulanarak Al metali yapıdan uzaklaştırılmış ve Nanogözenekli Ru (Şekil 3.8 (c)) karşıt elektrotu üreterek yüzey alanı artırılmıştır.

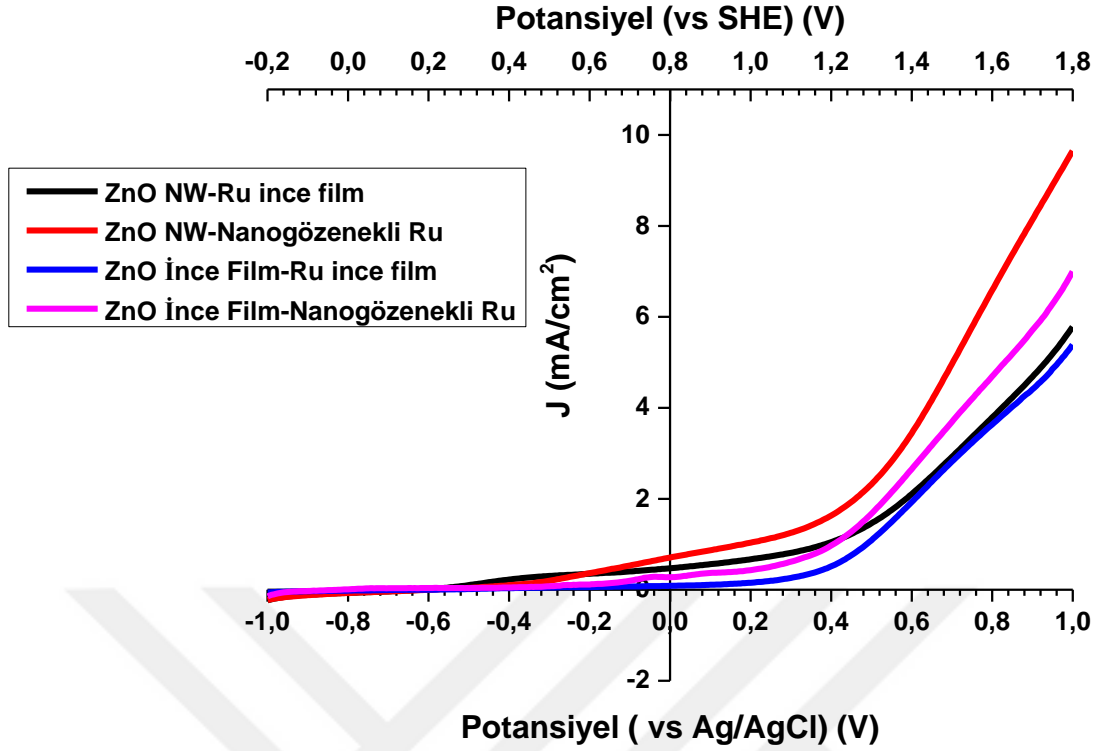
Üretilen Ru ince filmin, Ru-Al alaşımlı filmin ve Nanogözenekli Ru filminin elemental kompozisyonları EDS analizi ile 3 farklı noktadan alınıp ortalamaları alınarak tespit edilmiştir ve sonuçları Çizelge 3.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Ru ince filmin, Ru-Al alaşımlı filmin ve Nanogözenekli Ru filminin elemental kompozisyonları.

Numune	Element	% Wt	%At
Ru ince film	Ru	100	100
	Al	-	-
Ru-Al alaşımlı film	Ru	56,03	25,38
	Al	43,96	74,61
Nanogözenekli Ru film	Ru	100	100
	Al	-	-

Üretilen malzemelerin elemental kompozisyonlarında kütlece yüzdelere bakıldığında (Çizelge 3.5) Ru ince filmi tamamen Ru metalinden, Ru-Al alaşımlaması yapılmış filmin ise %56,03 Ru metalinden ve %43,96 Al metalinden oluştuğu gözlemlenmektedir. Ru-Al alaşımlaması yapılmış filme seçimli alaşımlama yöntemi uygulandığında Al metalinden kurtulup Nanogözenekli Ru filmi elde edilmiştir. Bu sayede daha az miktarda Ru katalizörü kullanarak yüzey alanı arttırılmıştır.

Üretilen Ru ince film ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotlarının fotolektrokimyasal hücre performanslarını incelemek için foto anot olarak ZnO ince film ve ZnO NW kullanılmıştır. Malzemelerin PEC performansları -1V ile +1V arasında Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak ölçülmüştür. PEC solüsyonu 0,35M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve 0,25M Na<sub>2</sub>S karışımı ile hazırlanmıştır ve ışık kaynağı olarak ise 150W ksenon lambaya sahip olan Lot Oriel güneş simülatörü kullanılmıştır. Üretilen malzemelerin akım yoğunluğuna karşı potansiyel grafikleri (J-V) Şekil 3.9'da verilmiştir. Malzemelerin hem Ag/AgCl referans elektrotuna göre hem de standart hidrojen elektrotuna göre potansiyel değerleri verilmiştir.

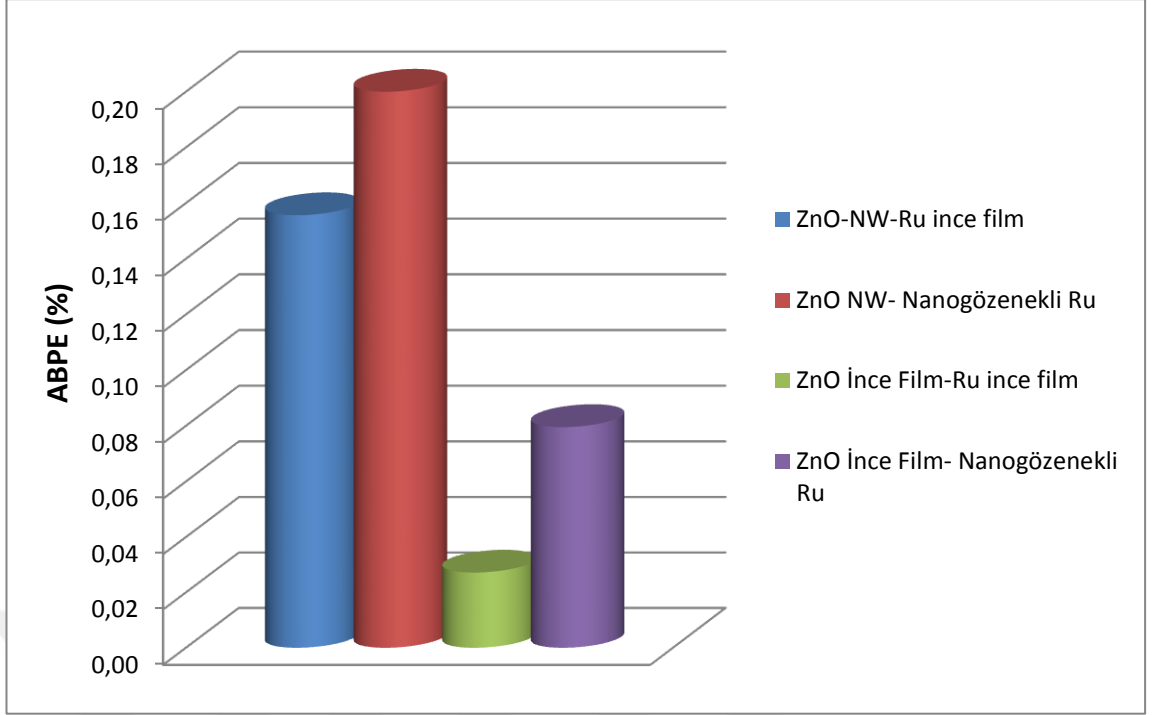


Şekil 3.9 Ru ince film ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotları kullanılarak ZnO NW ve ZnO ince film yapılarının (J-V) grafikleri.

Foto anot olarak ZnO NW filminin elektron mobilitesi ZnO ince filmine göre daha yüksek olduğu için aynı voltaj aralığında ZnO NW filminin akım yoğunluğu ZnO ince filminden daha yüksektir. Bu foto anot ince filmler ile kullanılan karşıt elektrotların Şekil 3.9'daki (J-V) grafiklerine bakıldığında Nanogözenekli Ru karşıt elektrotunun akım yoğunluğu Ru ince film karşıt elektrotuna göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kullanılan elektrotun yüzey alanının artması katalitik etkiyi artmıştır ve bunun sonucunda akım yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur.

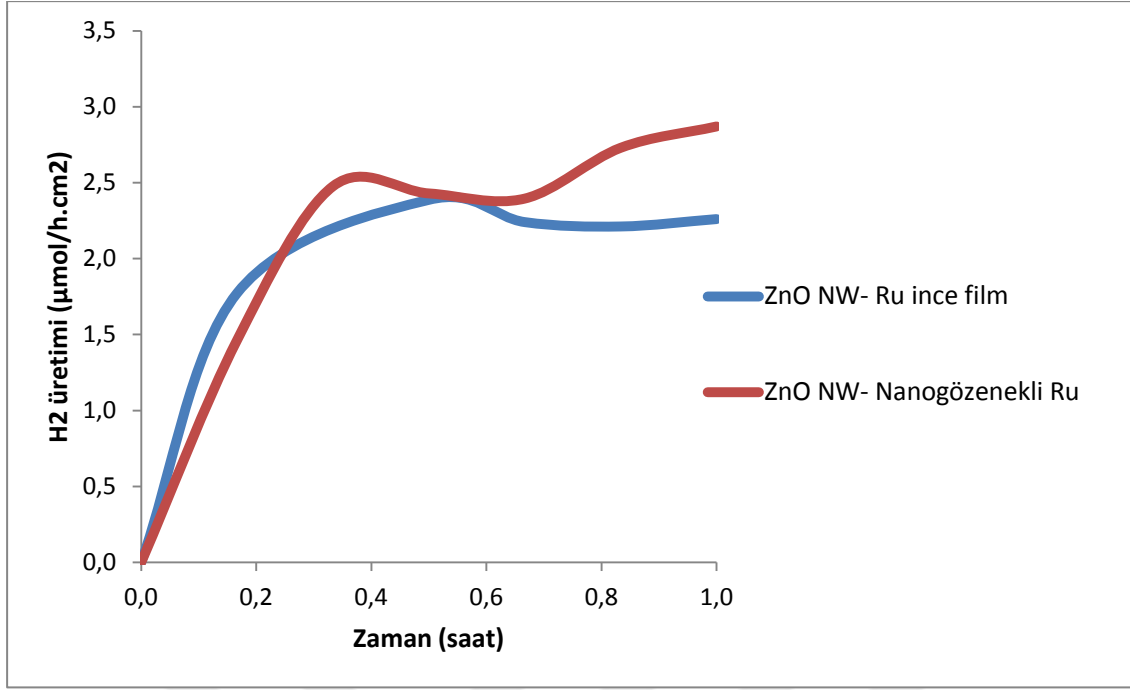
Malzemelerin (J-V) grafiklerinden elde edilen sonuçlarla fotoelektrokimyasal hücre verimleri hesaplanmıştır. ZnO NW ve ZnO ince film foto anotlarının Ru ince film ile nanogözenekli Ru karşıt elektrotlarının kullanılmasıyla elde edilen PEC performansı (%ABPE) grafiği Şekil 3.10' da verilmektedir.

Şekil 3.10'da elde edilen sonuçlara göre ZnO NW ince filmi için Ru ince film karşıt elektrotu kullanıldığında %0,15 olan PEC performansı Nanogözenekli Ru karşıt elektrot kullanıldığında %0,21'e yükselmiştir. ZnO ince filmi için ise Nanogözenekli Ru karşıt elektrot kullanılması PEC verimini yaklaşık olarak 3 kat arttırmıştır.



Şekil 3.10 Ru ince film ve nanogözenekli Ru karşıt elektrotları kullanılarak elde edilen fotoelektrokimyasal hücre performansları (%ABPE) grafiği.

Nanogözenekli Ru ile Ru ince film karşıt elektrotları kullanılmasının PEC sistemlerin verime olan etkisinin daha iyi anlaşılması için ZnO NW ince filmi kullanılarak hidrojen üretme kapasitesi gaz kromatografi cihazı ile ölçülmüştür. Malzemelerin hidrojen üretme performansları Şekil 3.11’de gösterilmektedir. Malzemelerin aydınlık ortamda 1 saat sonunda hidrojen üretimlerine bakıldığında nanogözenekli Ru karşıt elektrot kullanılan PEC sisteminde daha fazla hidrojen elde edilmiştir. Kullanılan karşıt elektrotunun yüzey alanının fazla olması düşük yük transfer direncine sahip olmasına sebep olmaktadır ve bunun sonucunda elektriksel iletkenliği artmaktadır. Malzemelerin elektriksel iletkenliğinin artması karşıt elektrota gelen elektron miktarını arttırmaktadır. Bunun sonucunda elektrolit solüsyonundaki  $H^+$  iyonlarıyla karşıt elektrota gelen elektronların tepkimeye girmesiyle  $H_2$  üretimi artmıştır.



Şekil 3.11 Nanogözenekli Ru ve Ru ince film karşıt elektrotlarının ZnO NW ince filmi kullanılarak aydınlık ortamda ölçülen hidrojen üretme performansları.



## 4. ZnO KAPLI ÖRNEKLER ÜZERİNE PVD YÖNTEMİ İLE CuInS<sub>2</sub> VE ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### 4.1 Giriş

Enerji üretme alanındaki araştırmacıların temel amacı Güneş'ten kimyasal enerji dönüşümüdür [54]. Fotosentez sayesinde bitkiler karbondioksit ve suyun doğadaki karbonhidrat ve oksijene dönüştürülmesi için güneş ışığı kullanırlar. Bu fikri motive ederek, suni fotosentez olarak adlandırılan, güneş sayesinde suyun ayrıştırılmasıyla elde edilen hidrojen üretimi, bilim camiasında büyük ilgi görmüştür [55-57]. Suyun ayrıştırma reaksiyonları ile ışık enerjisini hidrojen olarak depolayan insan yapımı yarı iletken malzemeler kullanılarak PEC hücreleri fotosentez olayını taklit eder [58]. Bu işlem ilk olarak bol miktarda su kullanır ve yenilenebilir güneş enerjisiyle güçlendirilir, aynı zamanda sera gazları üretmez [59].

PEC hücrelerinde kullanılan yarı iletken foto anotun sulu çözelti içinde uzun süre kararlı olması, geniş absorpsiyon spektrumuna sahip olması ve etkili bir yük transferi sağlayabilmesi için iyi bir kristal özelliği göstermesi gibi özellikler suyun verimli bir şekilde ayrıştırılması için önemlidir [58,60,61]. Uygun bant aralığına sahip, yüksek taşıyıcı mobiliteleri olan, yüksek korozyon direnci ve nispeten düşük maliyetli [62-64], TiO<sub>2</sub> [65,66], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [67,68], WO<sub>3</sub> [69,70] ve ZnO gibi yarı iletken metal oksitler [71,72] ve bunların çeşitli morfolojileri PEC su ayrıştırmasında yaygın olarak incelenmiştir.

Tipik bir foto-anot materyali olan ZnO, çevre dostu ve ucuzdur. Bununla birlikte, ZnO'nin elektron mobilitesi, TiO<sub>2</sub> [73] 'den 10-100 kat daha fazladır ve bu da elektron transfer verimliliğinin artmasına ve elektron-hole rekombinasyonunun azalmasına sebep olmaktadır. Tez kapsamında kimyasal banyo yöntemi ile anyonların değiştirilmesiyle farklı morfolojiye sahip ZnO filmleri üretilip bunların PEC performansları incelenmiştir. Çalışma konumuzda yüzey alanının yüksek olması ve iyi bir kristal özelliği göstermesi nedeniyle en iyi PEC performansını asetat anyonu kullanılarak elde edilen ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminden elde edilmiştir. Fakat kullanılan ZnO foto-elektrotun geniş yasaklı bant aralığı (3.37eV) nedeniyle, görünür bölgede

fotokatalitik değildir ve bundan dolayı büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları engellemektedir. Bu problemleri çözmek için, doping [63,74,75], kuantum noktalarının kaplanması [76,77] ve diğer yarıiletkenlerle hetero eklemlerin oluşturulması gibi önemli çalışmalar yapılmıştır [78,79]. Işık absorpsiyon spektrumunu genişletmek ve fotoelektrik elektron-boşluk ayırımını hızlandırmak, böylece güneşten hidrojene dönüşüm verimliliğini arttırmak için uygun bir bant aralığı ile ZnO ve diğer yarıiletkenler arasında bir hetero eklem oluşturulması etkili bir yöntemdir [80,81]. Tez kapsamında PEC verimliliğini arttırmak için ZnO ile CuInS<sub>2</sub> ve ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kalkoprit yapılarıyla bir hetero eklem oluşturulmuştur. CuInS<sub>2</sub> (1,5eV) ve ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (2,34-2,48eV) dar yasaklı bant aralıkları ile görünür bölgeye denk gelen ve ışık altında sulu çözeltide foto kararlılıkları olan üçlü kalkoprit yarı iletkenlerdir [82,83]. Bununla birlikte bu malzemeler zehirli değil ve herhangi bir kirlilik içermez ve foto korozyondan zarar görmezler. Bu yüzden enerji verimliliğini arttırmak için ZnO/ CuInS<sub>2</sub> ve ZnO/ ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> gibi hetero eklem yapılarının elde edilmesi çok önemlidir. Tez kapsamında üretilen en iyi PEC verimliliğine sahip ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) kaplı alttaşın üzerine fiziksel buhar depolama(PVD) yöntemiyle CuInS<sub>2</sub> ve ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kalkoprit yapıları üretilmiştir.

## 4.2 Deneysel Yöntemler

### 4.2.1 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ince filminin alttaş üzerine kimyasal banyo yöntemi ile sentezlenmesi

Farklı morfolojilere sahip ZnO elektrotlarda en iyi verim nano levha morfolojinde elde edildiği için çalışmanın bundan sonraki bölümünde ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) kaplı örnekler alt taş olarak kullanılarak devam edilmiştir. ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ince filmi kimyasal yollarla hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alttaş üstüne kimyasal banyo yöntemiyle büyütülmüştür. 0,05M çinko asetat dihidrat (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) ile 0,1M üre ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) 200mL saf su içerisinde çözdürülmüştür. Hazırlanan solüsyonun pH değeri asetik asit ile 4-5 değerleri arasında ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan solüsyon yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra önceden temizlenmiş ve yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı camlar solüsyon şişelerine koyulmuş ve fırında 80°C de 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra FTO kaplı cam alt taşlar üzerinde oluşan filmler saf su ile yıkandıktan sonra kalsinasyon fırınında

300°C de 30 dakika bekletilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filmi oluşmuştur.

#### 4.2.2 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) kaplı cam örnekler üzerine PVD yöntemi ile CuInS<sub>2</sub> kaplanması

Kimyasal banyo yöntemiyle alttaş üzerine üretilen ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne fiziksel buhar depolama (PVD) yöntemi ile ardışık kaplama ve sonradan sülfürleme metodu gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda önce bakır (Cu) sonra indiyum (In) PVD yöntemi ile kaplanarak daha sonra katı sülfür kaynağının olduğu grafit tutucu içerisinde 500 °C 'de tavlama işlemi yapılmıştır. Böylece yapının CuInS<sub>2</sub> kalkoprit yapıya dönmesi sağlanmıştır. ZnO nano levhalar üzerine konformal kaplama yapabilmek için iki farklı kalınlıkta Cu-In tabakalarının kaplanması çalışılmıştır. Güç ve süre optimizasyon değerleri kullanılarak yaklaşık 320 nm (100 nm Cu+220 nm In) ve 160 nm (50 nm Cu+110 nm In) kaplama olacak şekilde iki farklı kalınlıkta kaplama yapılmış, sonrasında örneklere aynı koşullarda sülfürizasyon yapılmıştır. PVD yöntemiyle ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne 320nm ve 160nm kalınlığında kaplanan Cu-In elementlerinin güç ve süre değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1 PVD yöntemiyle ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne 320nm ve 160nm kalınlığında kaplanan Cu-In elementlerinin güç ve süre değerleri.

Numune	Cu: RF Saçtırma gücü (W)	Cu kaplama süresi (dk)	In: RF Saçtırma gücü (W)	In kaplama süresi (dk)
Cu(100nm)In(220nm)	100	10	50	28
Cu(50nm)In(110nm)	100	5	50	14

Farklı kalınlıkta üretilen malzemelerden CuInS<sub>2</sub> kalkoprit yapısını oluşturabilmek için sülfürizasyon işlemi yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Deneyde kullanılan Sülfürizasyon cihazının resmi.

Sülfürüzyon işleminde 50 mg Sülfür (Merck, %99) katısı ve sülfürleme yapılacak malzemeler grafit tutucu içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Sülfürleme işleminde kullanılacak grafit tutucunun resmi.

Malzemeler 500°C, 15 dakika vakum ortamında 10mbar basıncında sülfürüzyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede CuInS<sub>2</sub> kalkoprit yapısı elde edilmiştir.

#### 4.2.3 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) kaplı cam örnekler üzerine PVD yöntemi ile ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kaplanması

ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) kaplı cam alttaşlar üstüne PVD yöntemiyle sırasıyla Zn ve In kaplanmıştır. 320 nm (100 nm Zn+220 nm In) ve 160 nm (50 nm Zn+110 nm In) kaplama olacak şekilde iki farklı kalınlıkta kaplama yapılmıştır. PVD yöntemiyle yapılan kaplamaların güç ve süre değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 PVD yöntemiyle ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne 320nm ve 160nm kalınlığında kaplanan Zn-In elementlerinin güç ve süre değerleri.

Numune	Zn: RF Saçtırma gücü (W)	Zn kaplama süresi (dk)	In: RF Saçtırma gücü (W)	In kaplama süresi (dk)
Zn(100nm)In(220nm)	100	10	50	28
Zn(50nm)In(110nm)	100	5	50	14

Kaplama işleminden sonra ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kalkoprit yapısı elde edebilmek için malzemeler 500°C’de sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur.

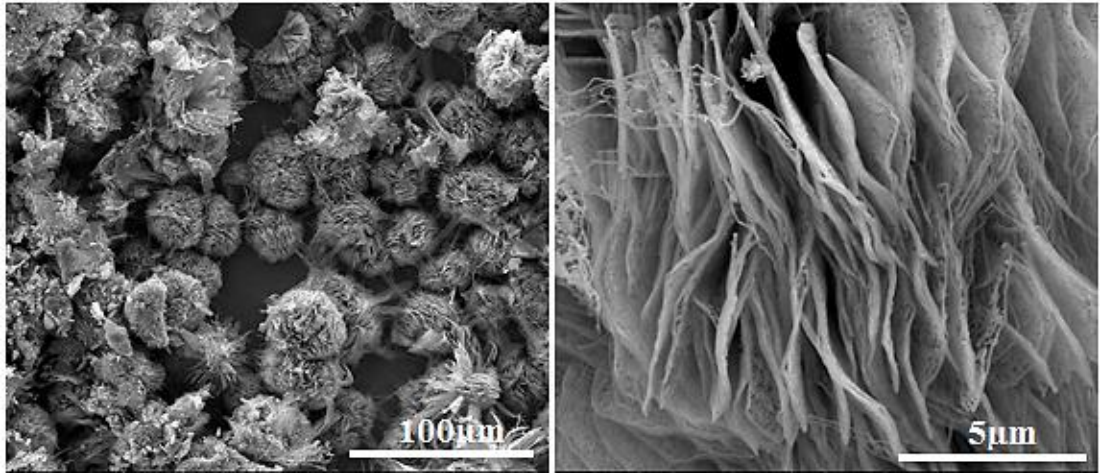
Üretilen malzemelerin yüzey morfoloji görüntüleri ise Quanta 400 FEG SEM mikroskobu ile elde edilmiştir ve EDS mikro analiz yöntemi ile elemental kompozisyonları ortaya çıkartılmıştır. Ölçümlerin doğruluğunu arttırmak için malzemelerin 3 farklı noktasından EDS analizi yapılmış ve ortalama değerleri

verilmiştir. Malzemelerin kristal yapıları Panalytical X'pert Pro MPD XRD analizinin  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanarak, optik geçirgenlik ölçümleri ise 250-800nm dalga boyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 650S UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Bununla birlikte üretilen malzemelerin elemental analizleri LECO-CHNS-932 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı ile elde edilmiş ve fotoelektrokimyasal hücre performansları Gamry G750 Potentiostat/Galvonostat/ZRA sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Aynı zamanda malzemelerin  $\text{H}_2$  üretme kapasiteleri AgilentGC gas kromatografisi cihazı ile tespit edilmiştir.

### 4.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

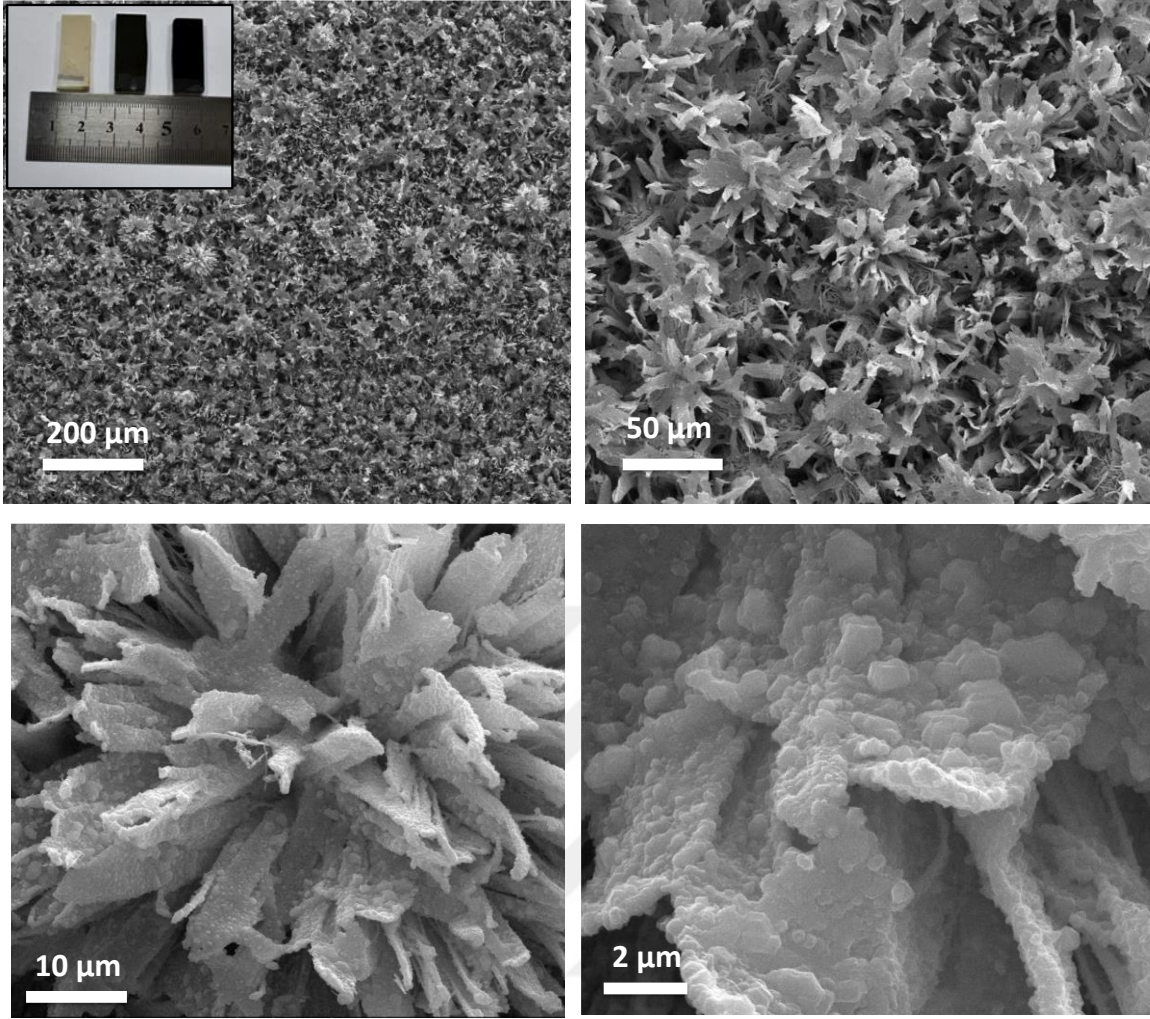
#### 4.3.1 $\text{CuInS}_2$ kalkopirit yapısının $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ filminin üstüne kaplanmasının etkileri

Cam alttaşlar üstüne kimyasal banyo yöntemiyle büyütülen  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin SEM yüzey morfoloji görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM yüzey morfoloji görüntüsü.

Şekil 4.3'de görülen yüzey morfoloji görüntüsüne göre  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filmi nano levhalar şeklindedir. Çalışmamızda  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin üstüne  $\text{CuInS}_2$  yapısı çakılmıştır.  $\text{CuInS}_2$  kaplanan  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filmler SEM ile görüntülenmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.7).

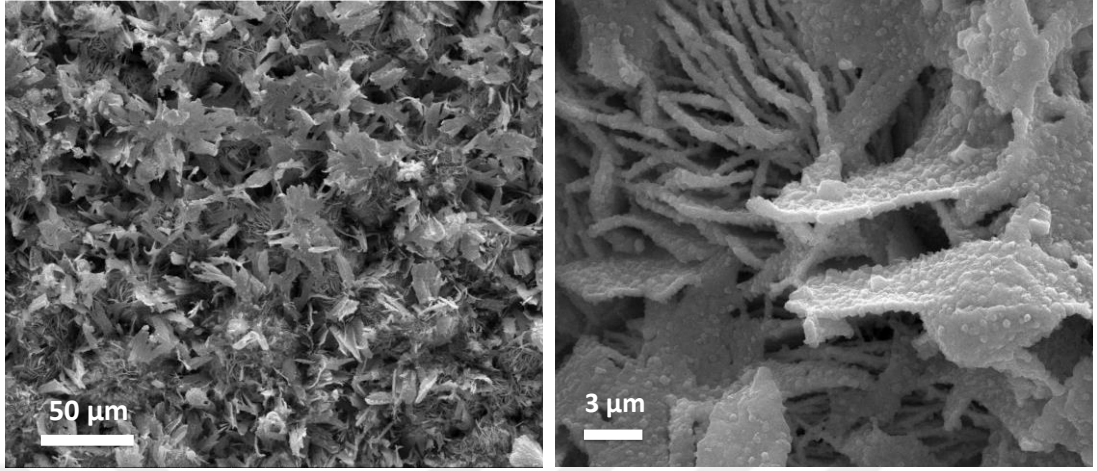


Şekil 4.4 PVD yöntemi ile  $\text{CuInS}_2$  kaplanmış  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  filminin SEM görüntüsü (100nm Cu+220nm In)

Şekil 4.4 'de farklı büyütme oranlarında çekilmiş örneğe ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu örnek  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  filminin üzerine 100nm Cu ile 220nm In kaplanarak sonradan sülfürüzyasyonu gerçekleştirilen örnektir. Şekil 4.4'den de anlaşılacağı üzere ZnO nano levhalar bu kalınlıkta  $\text{CuInS}_2$  kaplanması ile tamamen  $\text{CuInS}_2$  ince film içine gömülü kalmamış. Başka bir deyişle nano levhaların konformal olarak kaplanması sağlanmıştır. Böylece nano levhaların geniş yüzey alanı kaybedilmemiştir. Ancak Şekil 4.3'de görülen mikro topların üzerine birbirine paralel olarak yerleştirilmiş nano levhalar daha çok bir merkezde birleşen nano çiçek benzeri yapılara dönmüştür.

Bu yapıların arasında ve daha çok alt kısımlarda ise paralel şekilde oriyente olmuş ve  $\text{CuInS}_2$  kaplanmış nano levhalar dikkat çekmektedir. (Şekil 4.5). Sonuç olarak ZnO nano levha yapısı değişmekle birlikte nano yüzey formasyonu PVD işleminden sonra

kaybedilmemiştir. Yapıdaki bakır, indiyum, sülfür, çinko ve oksijen miktarları EDS analizi 3 farklı noktadan ölçüm alınarak ortalamaları verilmiştir (Çizelge 4.3).



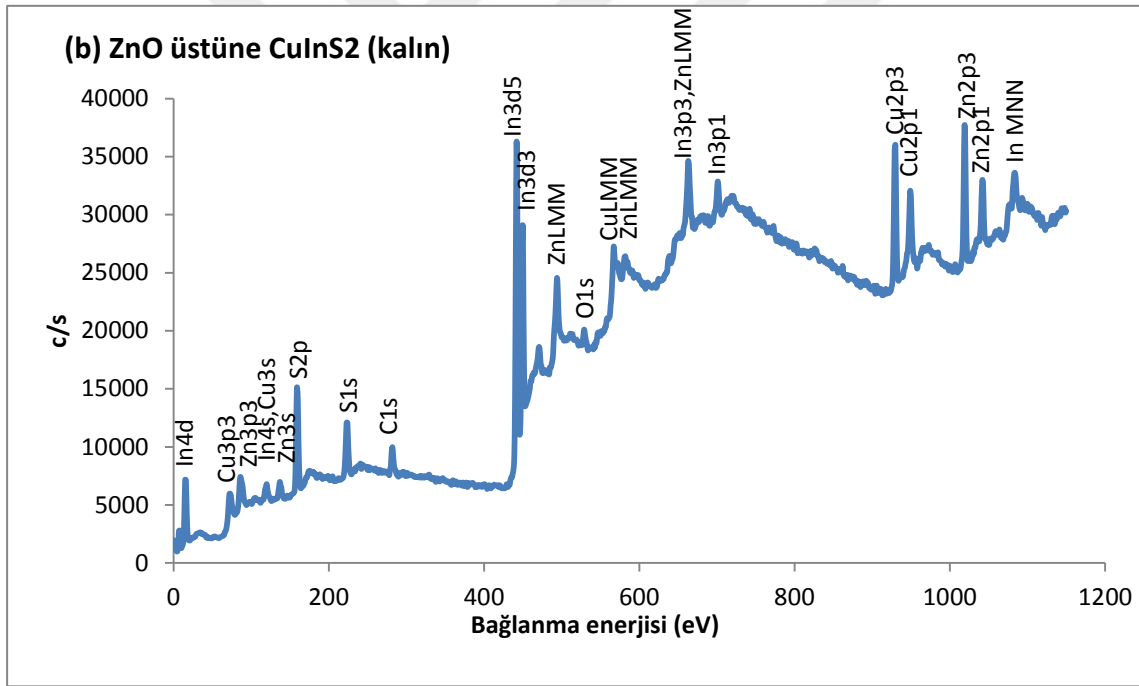
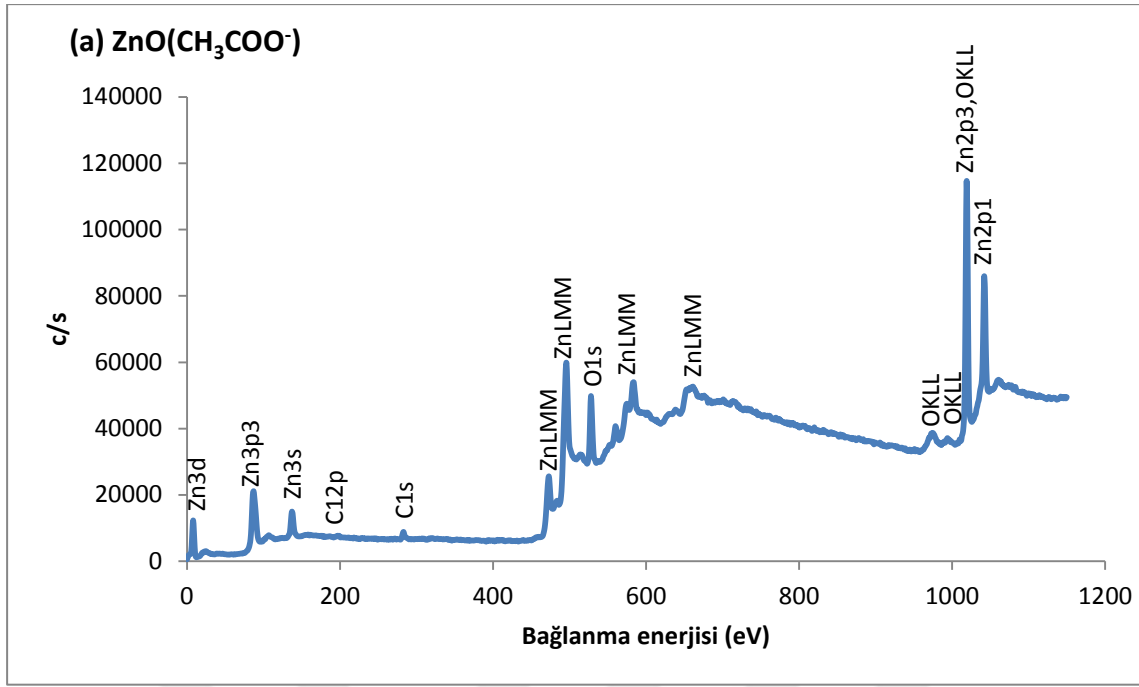
Şekil 4.5 PVD yöntemi ile  $\text{CuInS}_2$  kaplanmış  $\text{ZnO}$  nano levhaların ( $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin) SEM görüntüsü (100nm Cu+220nm In)

Beklenildiği üzere örneklerimizde çinko ve oksijen miktarı fazladır. Ancak çinkonun oksijenden daha fazla olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra örneklerimizde bakır ve indiyum miktarı birbirine yakın, kükürt ise bu miktarın yaklaşık üç katı kadardır. Bu da bakır-indiyum-sülfür bileşiğinin stokiyometrik olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.3 PVD yöntemi ile  $\text{CuInS}_2$  kaplanmış  $\text{ZnO}$  nano levhaların (100nm Cu + 220nm In) EDS analizinden elde edilen element oranları.

Element	%Wt	%At
O	9,03	27,22
S	11,54	17,53
In	13,53	5,76
Cu	6,63	5,08
Zn	59,26	44,3

$\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ve  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin üzerine kaplanmış  $\text{CuInS}_2$  örneklerinin XPS cihazı ile yapılmış element analizleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 (a)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ve (b)  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  üzerine kaplanmış  $\text{CuInS}_2$  (kalın) örneklerinin XPS analizi grafikleri.

$\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminde özellikle 529eV, 1020eV, 296eV ve 207eV bağlanma enerjisine sahip olan bölgelerde O1s, Zn2p3, C1s ve C12p orbitallerine ait fotoelektron pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.6 (a)). O1s, Zn2p3, C1s ve C12p orbitallerinin yüzde atomik değerleri sırasıyla %44,5, %41,3, %13,3 ve % 0,9'dur.



Bu sonuçlara göre üretilen ZnO malzemesinin birbirine yakın atomik yüzdede Zn ve O içerdiği gözlemlenmektedir.

ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) üstüne CuInS<sub>2</sub> (100nm Cu+ 220nm In) kaplı filmde ise özellikle 160eV, 286eV, 442eV, 930eV, 1020eV ve 540eV bağlanma enerjisine sahip olan bölgelerde S2p, C1s, In3d5, Cu2p3, Zn2p3 ve O1s orbitallerine ait fotoelektron pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.6 (b)). ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanan CuInS<sub>2</sub> (kalın) örneğinin XPS analizinden elde edilen atomik yüzdeleri Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.4 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne PVD yöntemiyle kaplanan CuInS<sub>2</sub> (kalın) örneğinin atomik yüzdeleri.

	% Atomik Değeri	
	<b>S2p</b>	30,4
<b>C1s</b>	25,1	
<b>In3d5</b>	14,5	
<b>Cu2p3</b>	13,3	
<b>Zn2p3</b>	11,0	
<b>O1s</b>	5,7	

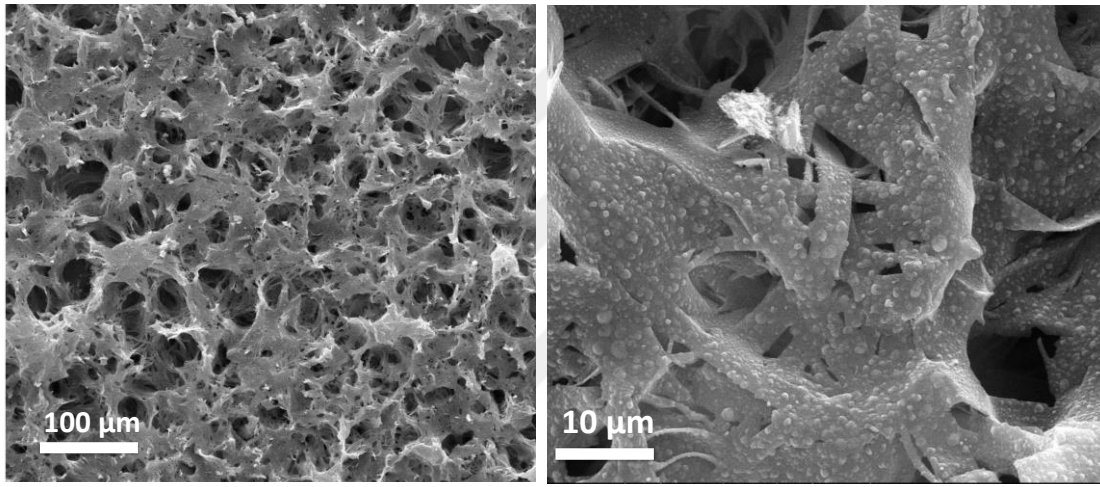
CuInS<sub>2</sub> kaplı örneğin XRD analiz sonucuna göre yapıda bulunan Cu ve In atomik yüzdeleri birbirine yakındır. Fakat üretilen bu malzemede Sülfür oranı Cu ve In oranlarına göre yüksektir. Buda ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne üretilen CuInS<sub>2</sub> bileşiğinin stokiyometrik olmadığını göstermektedir.

Bahsedildiği üzere ZnO nano levhalar üzerine iki farklı kalınlıkta Cu-In kaplanarak sonradan sülfüzyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de daha az Cu ve In kullanılarak üretilen elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 4.7 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların (100nm Zn+ 220nm In) EDS analizinden edilen element oranları.

ELEMENT	Wt%	At%
<b>O</b>	5,9	19,30
<b>S</b>	15,77	25,82
<b>In</b>	23,06	10,56
<b>Zn</b>	55,27	44,31

PVD sırasında daha az çinko ve indiyum kullanılarak yapılan kaplamalarda ise morfoloji anlamında ciddi farklara rastlanamamıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların SEM görüntüsü (50nm Zn + 110nm In)

Çizelge 4.8’de yaklaşık 50nm Zn ve 110nm In kaplanarak hazırlanan  $ZnIn_2S_4$  elektrotların EDS verileri özetlenmiştir. Bu örnekler için kalın örneklere kıyasla daha az indiyum ve sülfür saptanmıştır. Bu da sülfürün sonradan bağ yapısına girdiği düşünülecek olursa daha az indiyum ve çinko kaplanmasıyla yapıya daha az miktarda sülfür bağlanması ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 4.8 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların (50nm Zn+ 110nm In) EDS analizinden edilen element oranları.

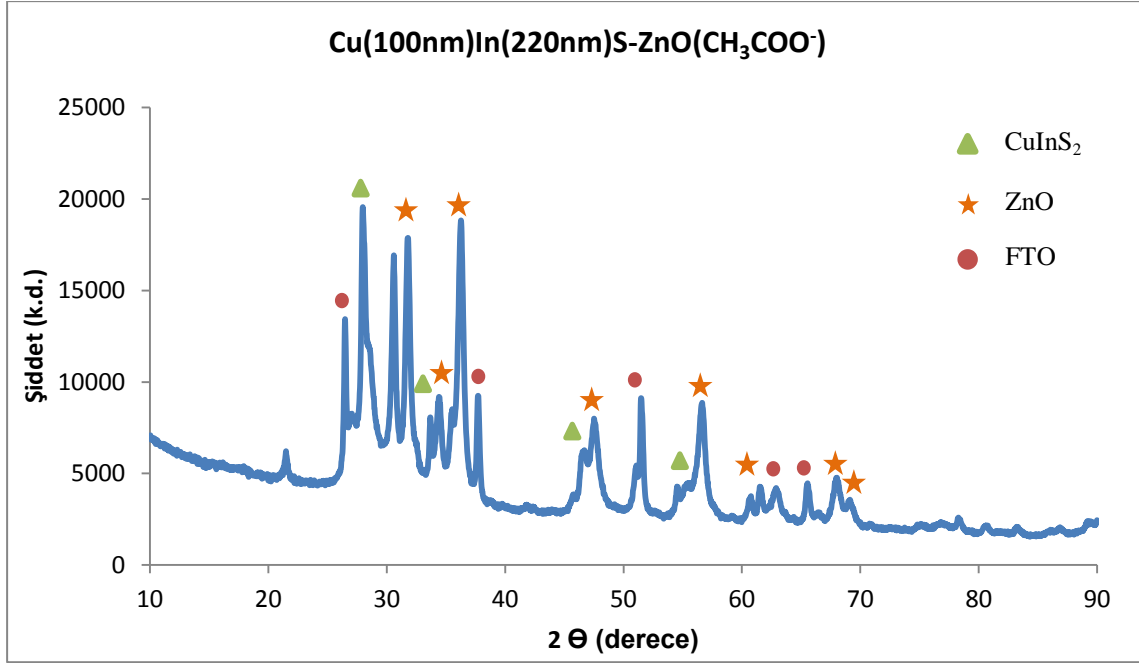
ELEMENT	Wt%	At%
<b>O</b>	8,31	26,00
<b>S</b>	10,35	16,21
<b>In</b>	14,09	6,17
<b>Zn</b>	67,24	51,62

Çizelge 4.5 PVD yöntemi ile CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların (50nm Cu + 110nm In) EDS analizinden elde edilen element oranları.

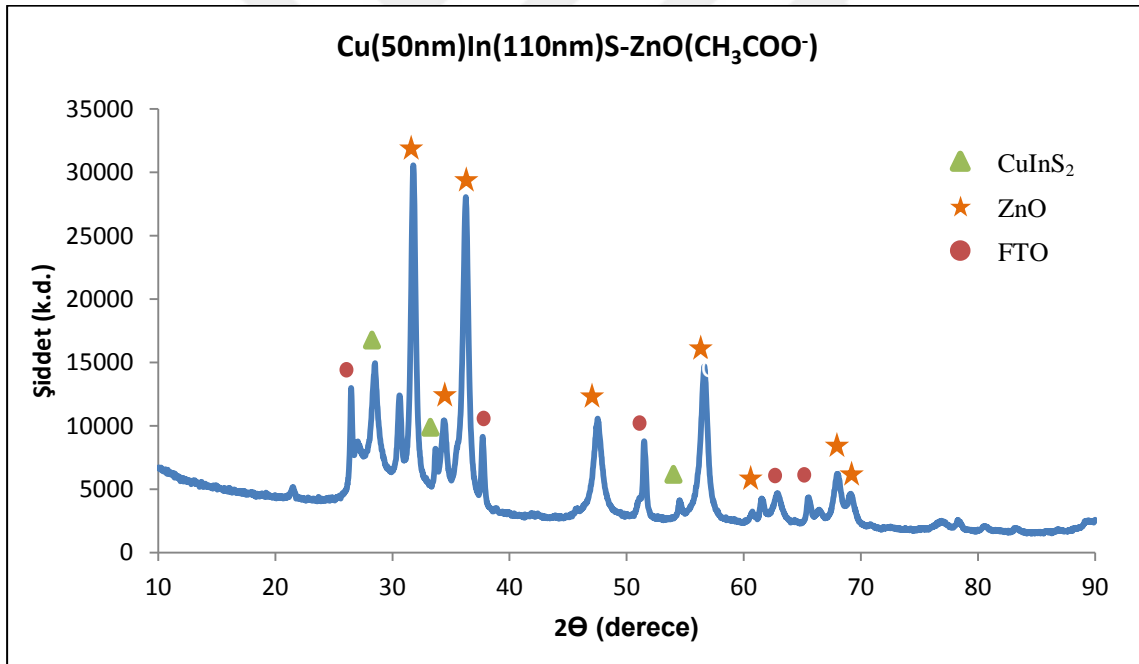
Element	%Wt	%At
O	5,81	18,54
S	13,83	22,10
In	11,23	5,01
Cu	6,11	4,92
Zn	63,01	49,42

Kalın örneklere kıyasla ince kaplamalarda daha fazla çinkoya rastlanmıştır. Bu da SEM sırasında daha fazla alt tabakadan X-ışını toplanmasına bağlanabilir. Ancak oksijen miktarının azlığı üretilen ZnO yapıların farklı formlarının oluşabileceğine işaret etmektedir. Bunun yanı sıra bakır ve indiyum oranları birbirine çok yakındır. Bu da PVD ile istediğimiz kontrolü sağladığımızı göstermektedir. Ancak yapıdaki sülfür miktarı çoktur. Bu sorun da sülfürüzyon sırasında kullanılan kükürt miktarının azaltılması ile çözülebilir.

ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanmış olan CuInS<sub>2</sub> (100nm Cu+220nm In) ve CuInS<sub>2</sub> (50nm Cu+110nm In) yapılarının kristal yapıları XRD analizi ile saptanmıştır (Şekil 4.8). Şekil 4.8 (a)'da gösterilen CuInS<sub>2</sub> (kalın) malzemesinin X-ışını kırınımına bakıldığında temel pikleri (112), (020), (220) ve (116) düzlemlerinde sırasıyla 27,90(2θ°), 32,38(2θ°), 46,45(2θ°) ve 54,84(2θ°) derecelerinde gözlemlenmektedir [81]. Şekil 4.8 (b)'de gösterilen CuInS<sub>2</sub> (ince) örneğinin X-ışını kırınımı temel pikleri ise (112), (020) ve (116) düzlemlerinde sırasıyla 27,90(2θ°), 46,45(2θ°) ve 54,84(2θ°) derecelerinde gözlemlenmektedir [84]. Aynı zamanda XRD spektralarında CuInS<sub>2</sub> örneklerinin üstüne kaplandığı ZnO ve FTO pikleride gözlemlenmektedir. XRD grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üzerine başarılı bir şekilde CuInS<sub>2</sub> yapısı kaplandığı gözükmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.8 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanan (a) CuInS<sub>2</sub> (100nm Cu+220nm In) ve (b) CuInS<sub>2</sub> (50nm Cu+110nm In) yapılarının XRD spektrası.

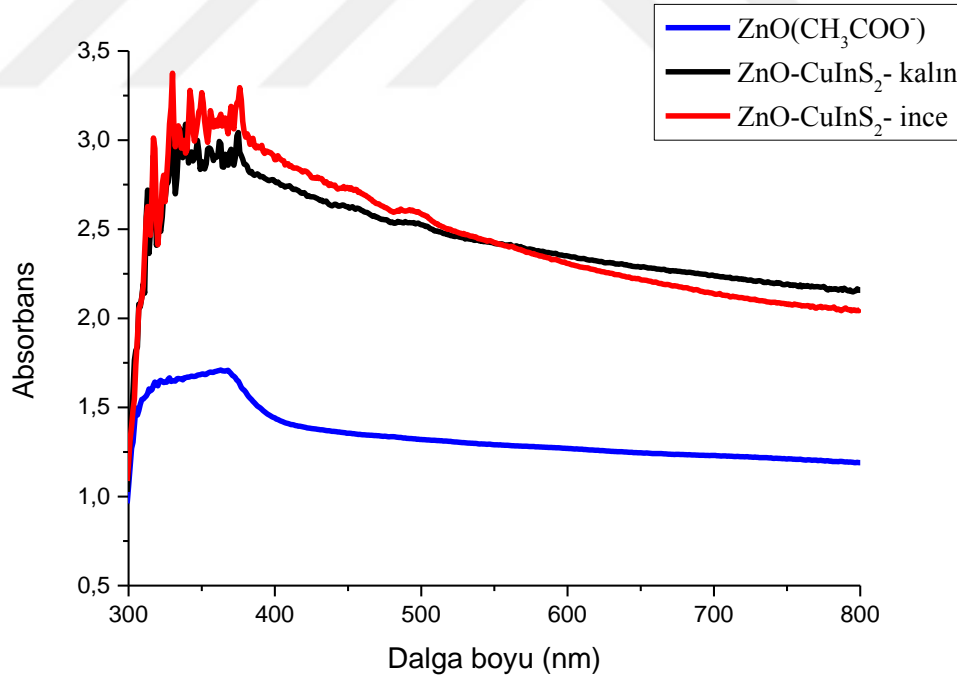
XRD grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre CuInS<sub>2</sub> ince ve kalın kaplanmış hallerinin temel piklerinde verdiği şiddet değerleri Çizelge 4.6' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanan CuInS<sub>2</sub> (100nm Cu+220nm In) ve CuInS<sub>2</sub> (50nm Cu+110nm In) örneklerinin XRD spektrasındaki temel piklerinin şiddet değerleri.

Örnek	Şiddet	Şiddet	Şiddet	Şiddet
	(k.d.) (112) düzleminde	(k.d.) (020) düzleminde	(k.d.) (220) düzleminde	(k.d.) (116) düzleminde
<b>Cu(100nm)In(220nm)S</b>	19562	8405	6274	4399
<b>Cu(50nm)In(110nm)S</b>	14948	8181	3407	4107

Çizelge 4.6 'da gösterilen sonuçlara göre temel piklerinde kalın kaplanmış olan CuInS<sub>2</sub> örneği ince kaplanmışa göre daha yüksek pik şiddetine sahiptir. XRD grafiklerinde pik şiddetinin yüksek olması ve pikin keskin olması malzemenin diğer malzemeye göre daha iyi bir kristal özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

ZnO üstüne farklı kalınlıkta CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ve sadece ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filmi kaplı alttaşların UV-VIS grafiği Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

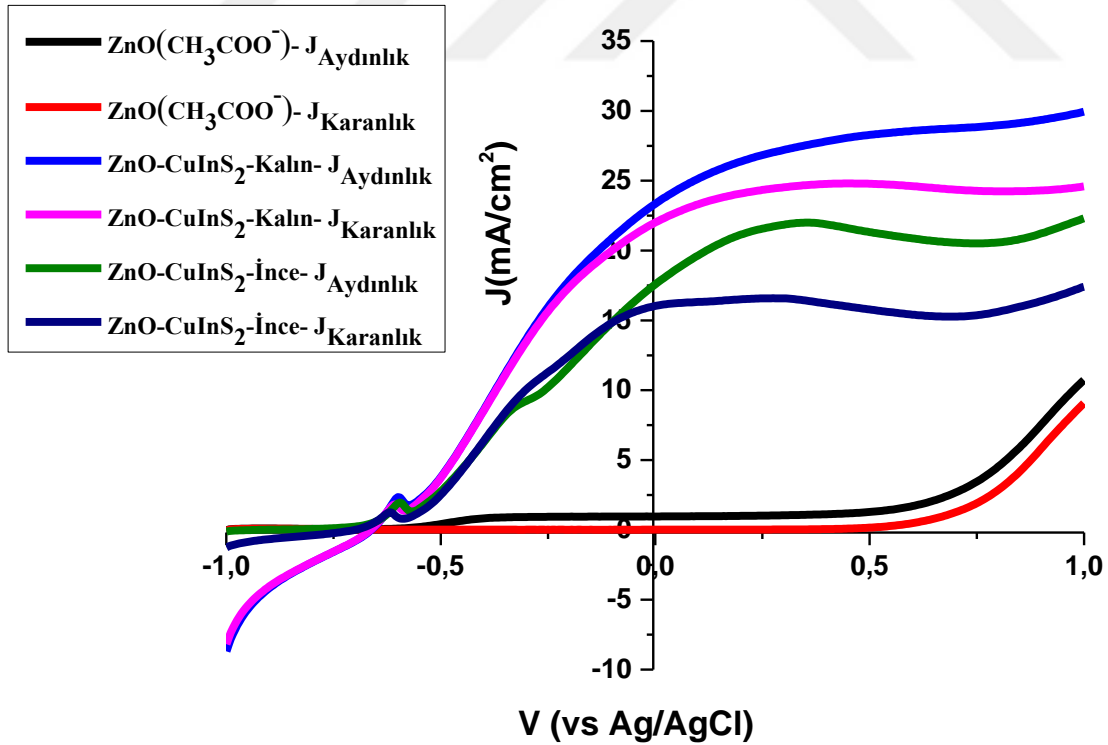


Şekil 4.9 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) üstüne kaplı farklı kalınlıktaki CuInS<sub>2</sub> örneklerinin UV-VIS absorbans grafikleri.

Malzemelerin UV absorbans grafiklerinden fotoelektrokimyasal hücre performansları hakkında bilgi edinebilir. Dünyaya en çok görünür bölgede ışık

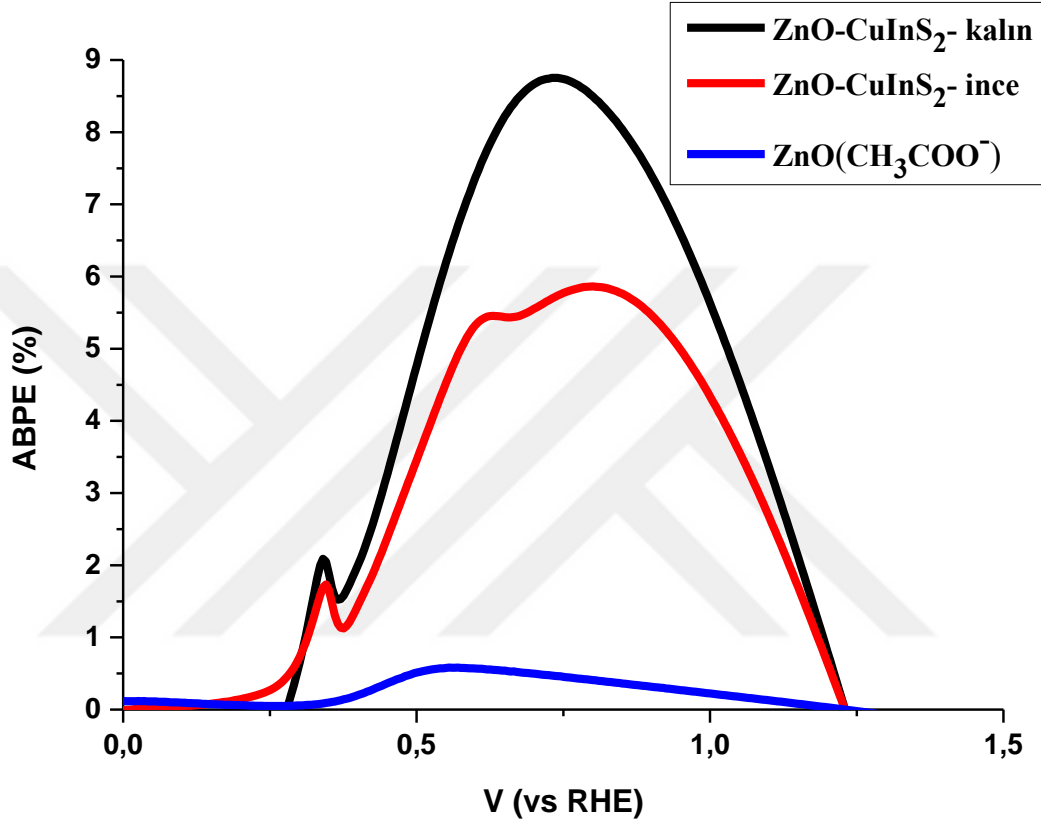
geldiği için malzemelere 400nm ile 700nm arasındaki görünür bölge olan aralıkta fotoelektrokimyasal performanslarına bakılmaktadır. Absorbans değerinin yüksek olması PEC sistemlerinde oluşacak olan elektron boşluk çiftlerini etkilemektedir. Şekil 4.9’da gösterilen grafiğe göre görünür bölgede ZnO üstüne kaplanan CuInS<sub>2</sub> örneklerinin absorbans değerleri ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filmine göre daha yüksektir. Dolayısıyla PEC performanslarında ZnO üstüne kaplı olan CuInS<sub>2</sub> örneklerinin daha yüksek olması beklenmektedir.

CuInS<sub>2</sub> kaplamının ZnO nano levhaların fotoelektrokimyasal performansını nasıl etkilediğini görmek için aydınlık ve karanlık ortamda 0.35 M sodyum sülfid ve 0.25M sodyum sülfat solüsyonu içinde fotoelektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10’da görüldüğü üzere PEC sisteminde elde edilen akım yoğunluğu değerleri CuInS<sub>2</sub> eklenmesi ile kayda değer ölçüde artmıştır. CuInS<sub>2</sub> kaplı elektrotlarda karanlık ortamda da sistemden akım geçmektedir. Bu durum karanlık akımının solüsyon içinde bulunan iyonlardan ve bu iyonların elektrot malzemesi ile kimyasal etkileşime geçmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.



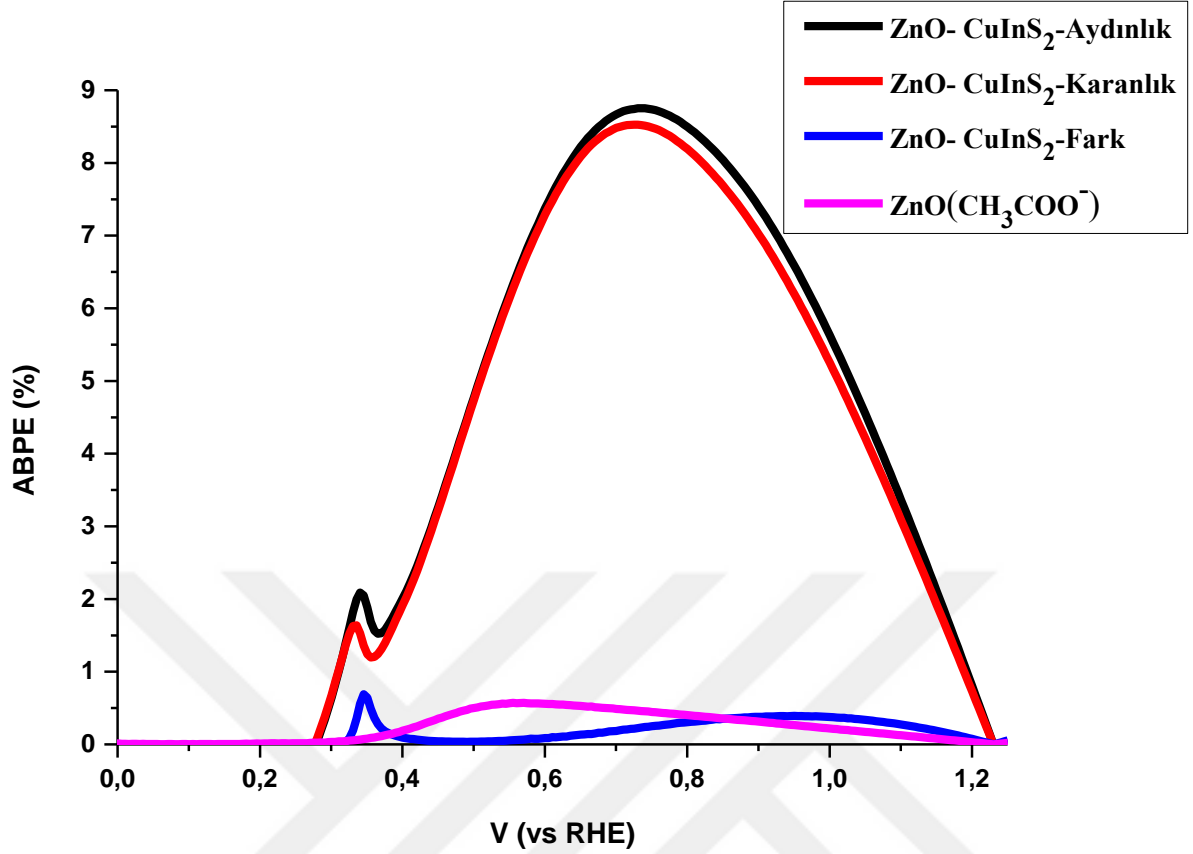
Şekil 4.10 ZnO nano levha (ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)) üzerine kalın (100nm Cu+ 220nm In) ve ince (50nm Cu+ 110nm In) elektrotların aydınlık ve karanlık koşulda potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimi.

Işık altında elde edilen akım değerleri kullanılarak hesaplanan fotoelektrokimyasal hücre performansları Şekil 4.11’de verilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında CuInS<sub>2</sub> (kalın (100nm Cu+ 220nm In) ve ince (50nm Cu+ 110nm In)) kaplanan örneklerde ciddi derece fotoelektrokimyasal hücre verim artışının gerçekleştiği saptanmıştır.



Şekil 4.11 Farklı kalınlıklarda CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların PEC verimlerinin uygulanan potansiyel ile değişimi.

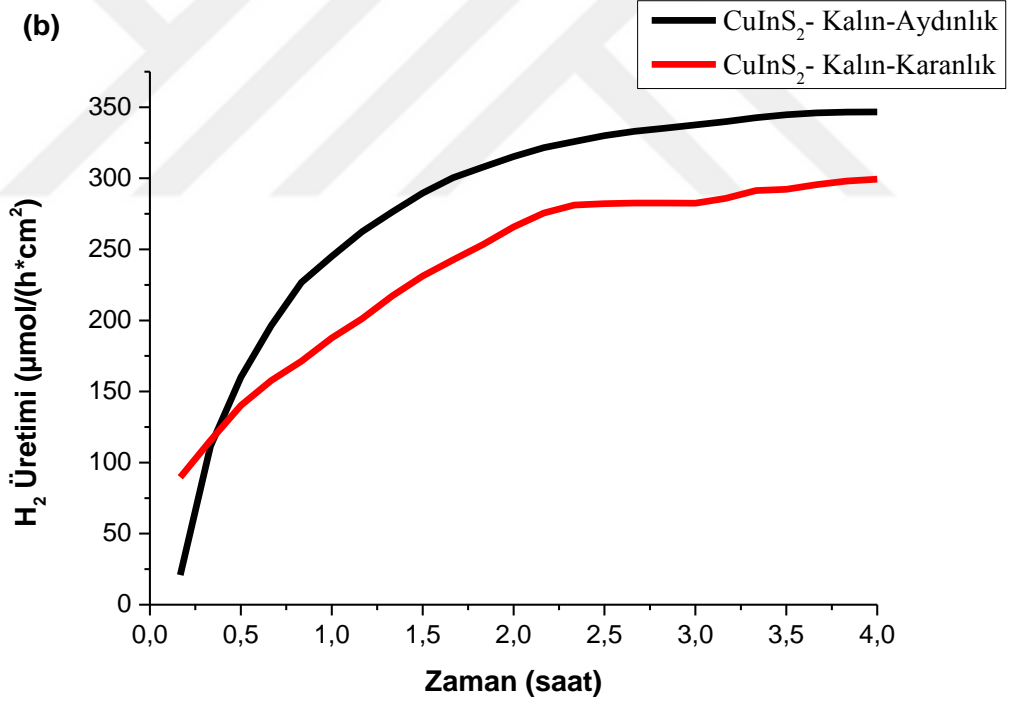
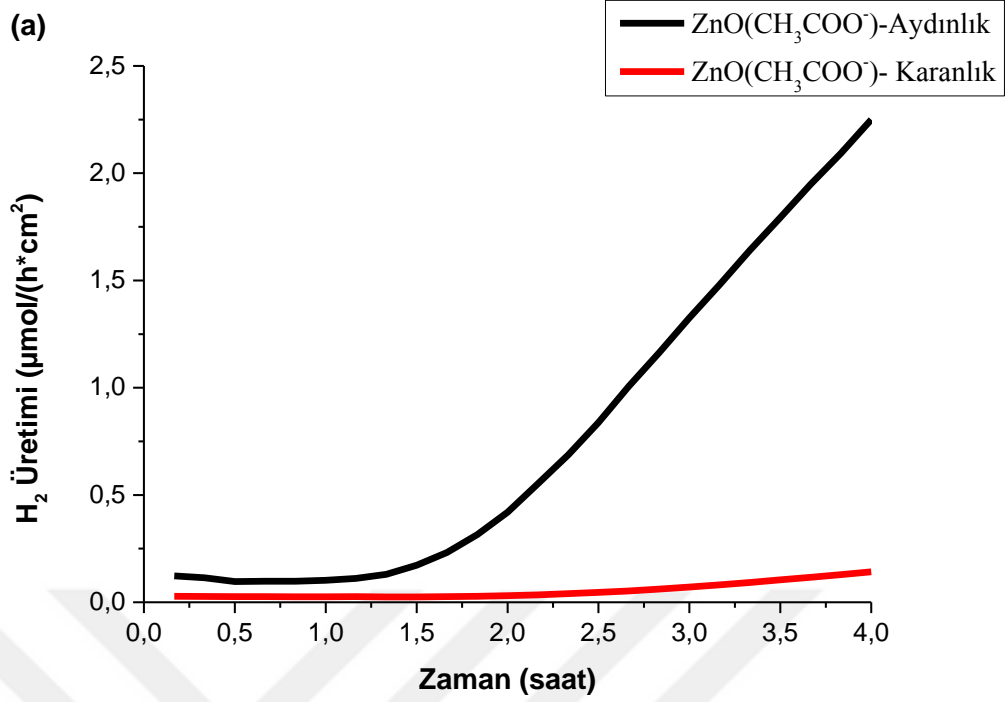
Şekil 4.10’da görüldüğü üzere aydınlık akım yoğunluğu ve karanlık akım yoğunluğu arasındaki fark CuInS<sub>2</sub> kaplamalar yapıldıktan sonra azalmaktadır. Bu sebepten dolayı toplam fotoelektrokimyasal hücre verimi aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarının farkından hesaplanabilir. Bu durum Şekil 4.12’de özetlenmiştir. ZnO nano levha üzerine kalın (100nm Cu+ 220nm In) CuInS<sub>2</sub> kaplanmış örnekler için aydınlık ve karanlık arasındaki fark oldukça düşüktür. Hatta pek çok potansiyel değerinde fark ZnO nano levha elektrotların verimden daha düşüktür.



Şekil 4.12 Kalın (100nm Cu+220nm In) CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ZnO nano levhaların PEC verimlerinin uygulanan potansiyel ile değişimi.

CuInS<sub>2</sub> kaplamanın PEC sistemlerin verime olan etkisinin daha iyi anlaşılması için ZnO nano levha ve kalın CuInS<sub>2</sub> (100nm Cu+ 220nm In) kaplanmış ZnO nano levhaların hidrojen üretme kapasiteleri araştırılmıştır. Hidrojen üretimi J-V ölçümlerinde kullanılan aynı elektrolit solüsyonu içinde gerçekleştirilmiştir. Solüsyon 0.35 M sodyum sülfat ve 0.25M sodyum sülfat karışımı içermektedir. Dışarıdan ise Ag/AgCl referans elektroda göre sıfır volt uygulanarak 4 saat boyunca ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.13 da aydınlık ve karanlık koşullarda ZnO- nano levha ve PVD yöntemi ile CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ZnO-nano levha elektrotların PEC hücresi içinde hidrojen üretme performansını göstermektedir. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere ZnO- nano levha elektrotların hidrojen üretme performansları oldukça düşük olup bu elektrotlar üzerine CuInS<sub>2</sub> kaplandığında aydınlık koşul için hidrojen üretim performansı 150 kat artmıştır.

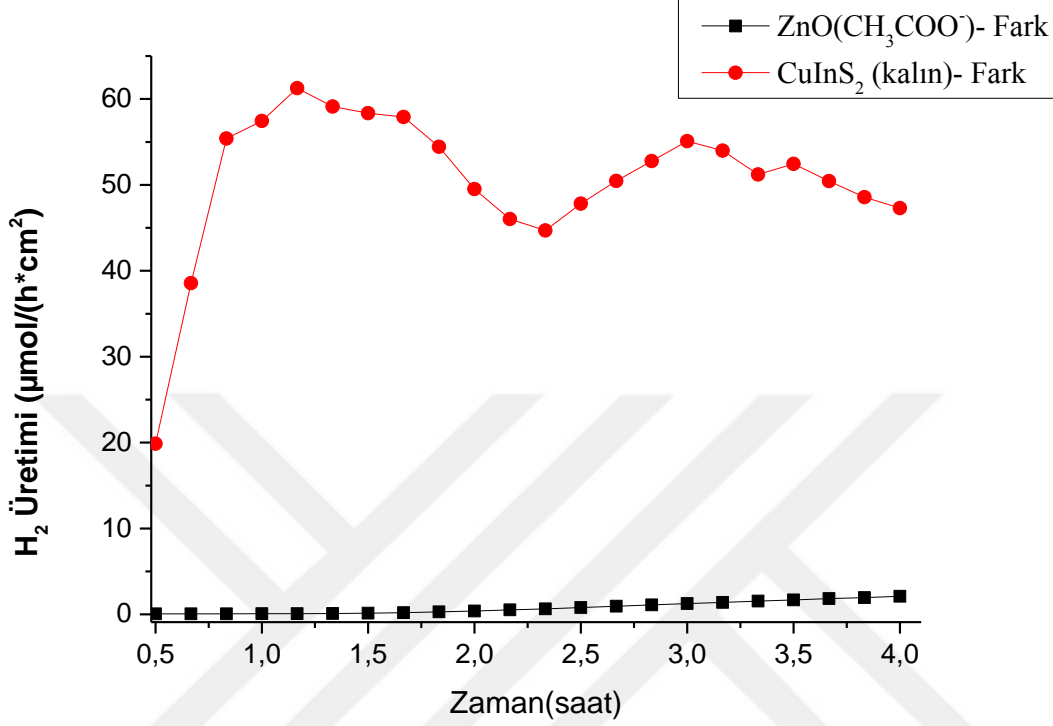




Şekil 4.13 (a)ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve (b) CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) elektrotların aydınlık ve karanlık koşullarda hidrojen üretme performansları.

Şekil 4.12’de PEC sistemimizin akım yoğunluğu-potansiyel grafiklerinden elde edilen verim (ABPE) tartışılmıştı. Burada aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları CuInS<sub>2</sub> kaplı elektrotlar için çok yakın olduğundan düşük foto-ABPE elde ettiğimiz görülmüştür. Şekil 4.13’de verilen aydınlık ve karanlık H<sub>2</sub> üretimlerinin farkı

alınarak ZnO-nano levha ve CuInS<sub>2</sub> kaplanmış nano levhaların performansları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.14). Görüldüğü üzere CuInS<sub>2</sub> eklenmesiyle fark alınarak hesaplanan hidrojen üretim performansı da oldukça artmıştır.



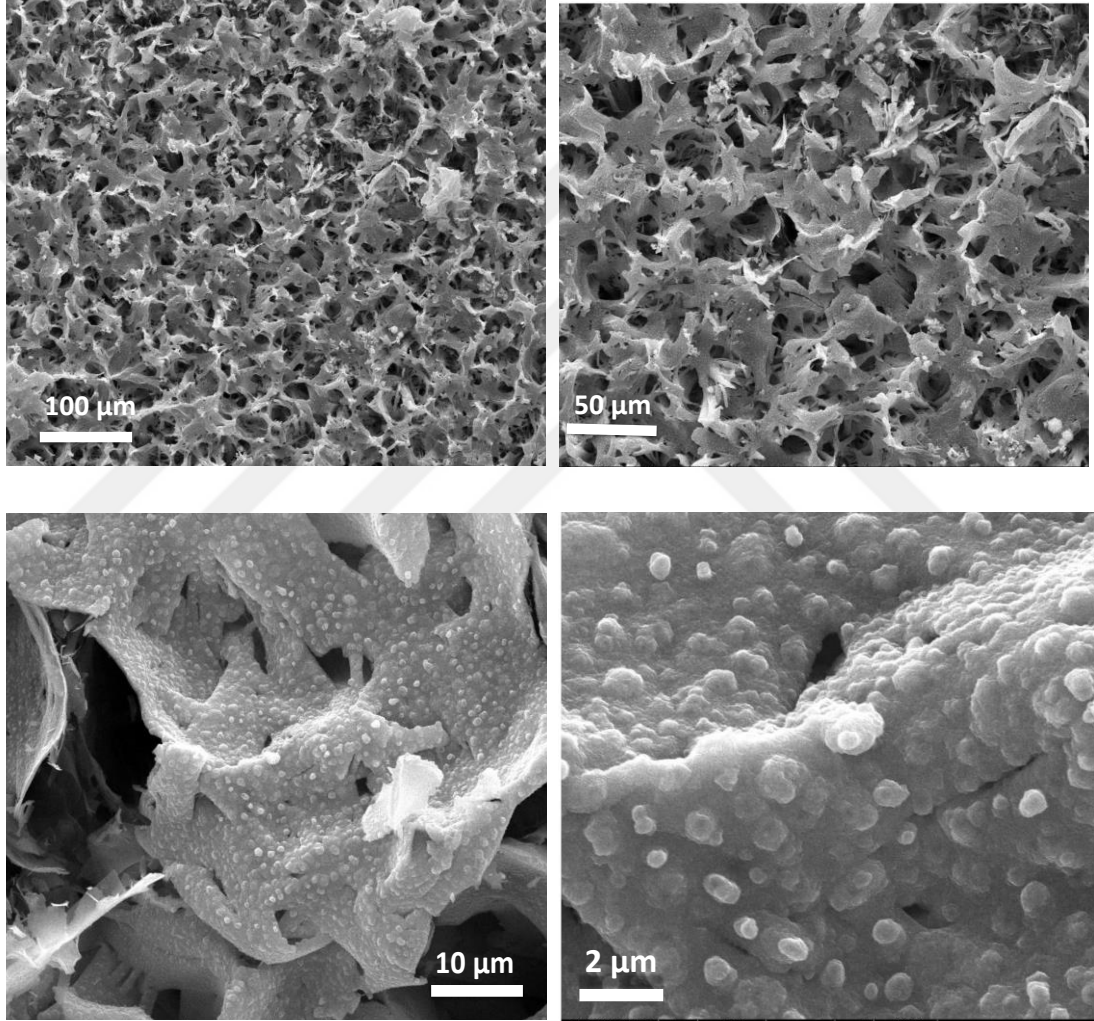
Şekil 4.14 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ve CuInS<sub>2</sub> kaplanmış ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) elektrotların foto(=aydınlık-karanlık) hidrojen üretme performansları.

Sonuç olarak ZnO-nano levhaların PVD yöntemi ile CuInS<sub>2</sub> kaplanması sonucunda hidrojen üretim performansı kayda değer ölçüde arttırılmıştır.

#### 4.3.2 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kalkopirit yapısının ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanmasının etkileri

Bir önceki bölümde ZnO-nano levhalar üzerine CuInS<sub>2</sub> kaplandığında kimyasal reaksiyon sonucu oluşan akım ve foto-ABPE değerinin düşük olmasından dolayı bakır yerine çinko kullanılarak ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> yapılar oluşturulmuştur. Son yıllarda ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanılmaya başlanmış ve performans açısından ümit vadetmektedir. Çalışmamızın amaçlarından biri de CuInS<sub>2</sub> yapıların çinko ile katkılanarak performansın arttırılmasıdır. Bu açıdan öncelikle bakır olmaksızın yapıya çinko eklenerek fotoelektrokimyasal özelliklerin nasıl değişeceği araştırılmıştır. Bir önceki çalışmaya benzer olarak öncelikle ZnO-nano levha elektrotlar CBD yöntemi ile üretilmiş, daha sonra PVD ile önce çinko sonra indiyum

kaplanarak oluşan yapı sülfür zengini ortamda tavlانarak  $ZnIn_2S_4$  yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Saçtırma zamanı ve gücü değiştirilerek çinko ve indiyum tabakalarının kalınlıkları değiştirilmiştir. Şekil 4.15’de PVD yöntemi ile ZnO-nano levha üzerine Zn ve In kaplanarak sülfürüzyon yapıldığında nano yapılı elektrotlar elde edilen elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir. Bu yapılar ZnO-nano levha morfolojisinden ve  $CuInS_2$  kaplı ZnO nano levha morfolojisinden farklıdır. ZnO mikro küreler tamamen  $ZnIn_2S_4$  ile kaplanmış ve mikro şerit benzeri yapılar oluşmuştur.



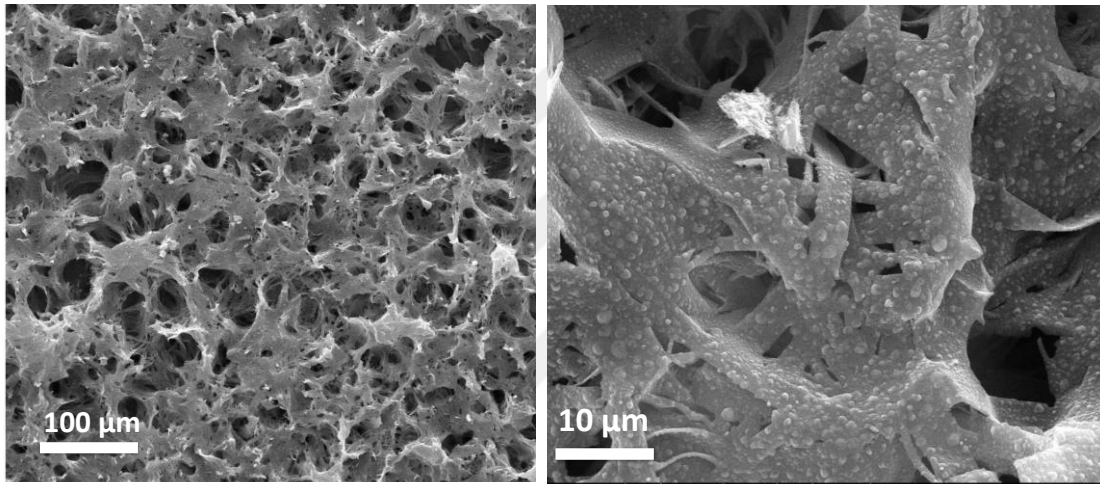
Şekil 4.15 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların SEM görüntüsü (100nm Zn + 22 nm In)

Çizelge 4.7’de 100nm Zn ve 220nm In hedeflenerek yapılan kaplamalara ait EDS analiz sonucu özetlenmiştir. Hedeflendiği üzere sülfür miktarı indiyum miktarının yaklaşık iki katıdır. Alttan gelen çinko ile birlikte yapıda %44.31 atomik yüzdede çinkoya rastlanmıştır.

Çizelge 4.7 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların (100nm Zn+ 220nm In) EDS analizinden edilen element oranları.

ELEMENT	Wt%	At%
<b>O</b>	5,9	19,30
<b>S</b>	15,77	25,82
<b>In</b>	23,06	10,56
<b>Zn</b>	55,27	44,31

PVD sırasında daha az çinko ve indiyum kullanılarak yapılan kaplamalarda ise morfoloji anlamında ciddi farklara rastlanamamıştır (Şekil 4.16).



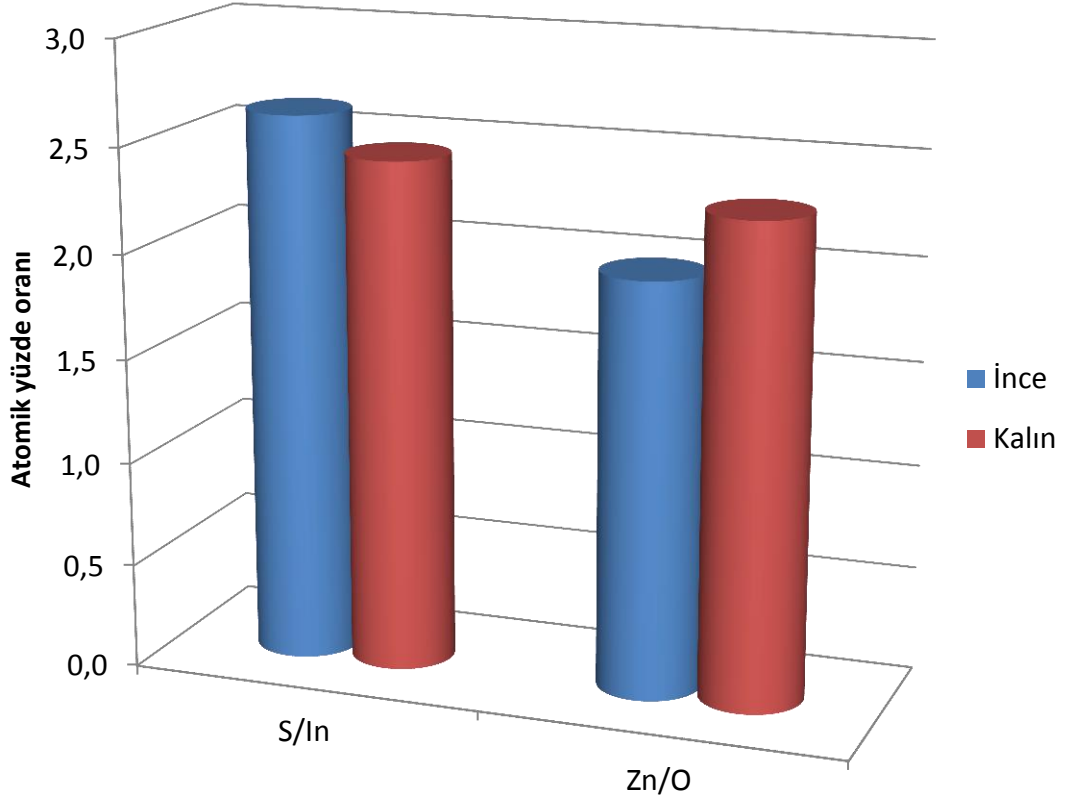
Şekil 4.16 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların SEM görüntüsü (50nm Zn + 110nm In)

Çizelge 4.8’de yaklaşık 50nm Zn ve 110nm In kaplanarak hazırlanan  $ZnIn_2S_4$  elektrotların EDS verileri özetlenmiştir. Bu örnekler için kalın örneklere kıyasla daha az indiyum ve sülfür saptanmıştır. Bu da sülfürün sonradan bağ yapısına girdiği düşünülecek olursa daha az indiyum ve çinko kaplanmasıyla yapıya daha az miktarda sülfür bağlanması ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 4.8 PVD yöntemi ile  $ZnIn_2S_4$  kaplanmış ZnO nano levhaların (50nm Zn+ 110nm In) EDS analizinden edilen element oranları.

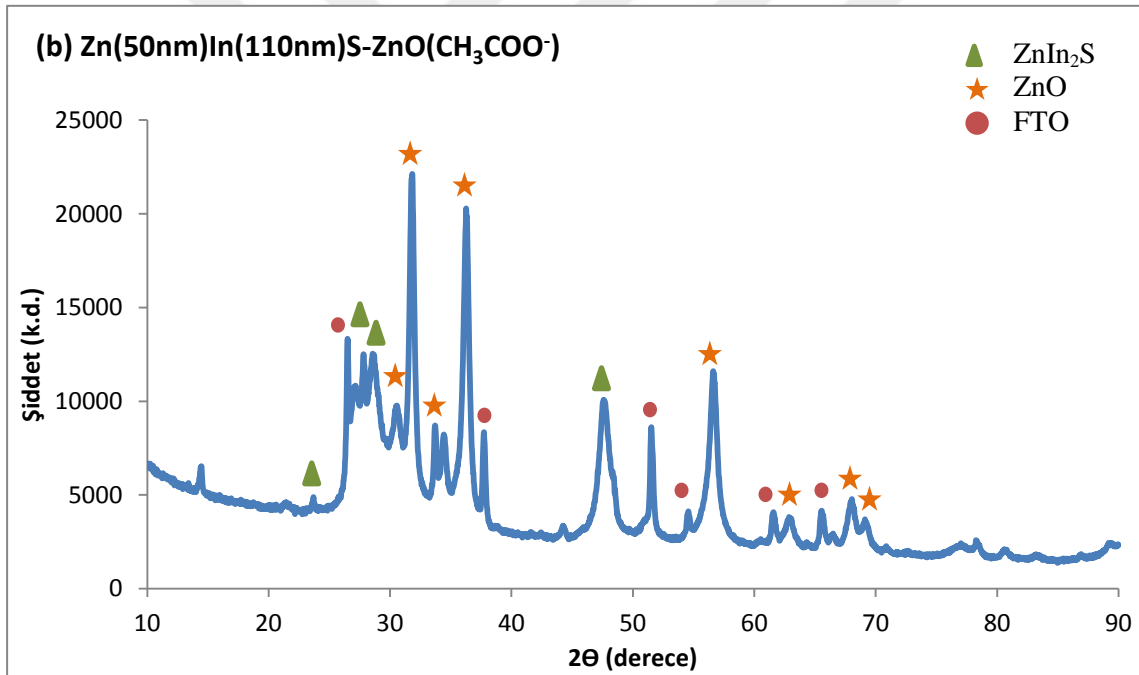
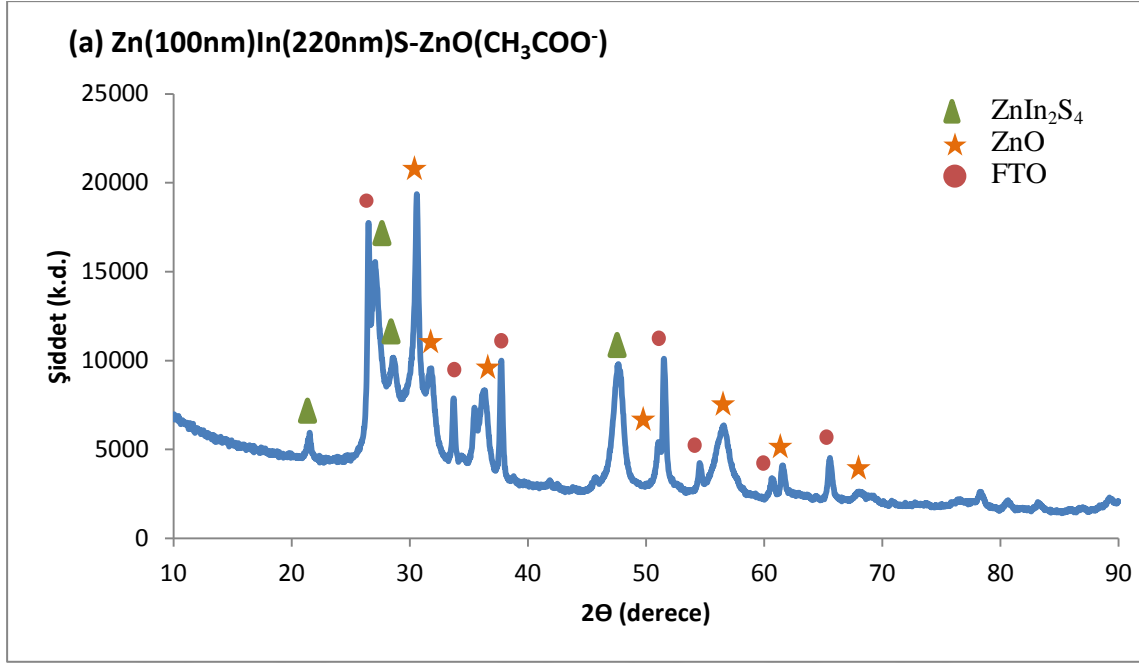
ELEMENT	Wt%	At%
<b>O</b>	8,31	26,00
<b>S</b>	10,35	16,21
<b>In</b>	14,09	6,17
<b>Zn</b>	67,24	51,62

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere örnek kalınlıklarının artması ile S/In oranı 2 değerine yaklaşırken beklenildiği üzere örneklerdeki çinko miktarı artmıştır.



Şekil 4.17 EDS analizinden elde edilen atomik yüzdelerin oranları.

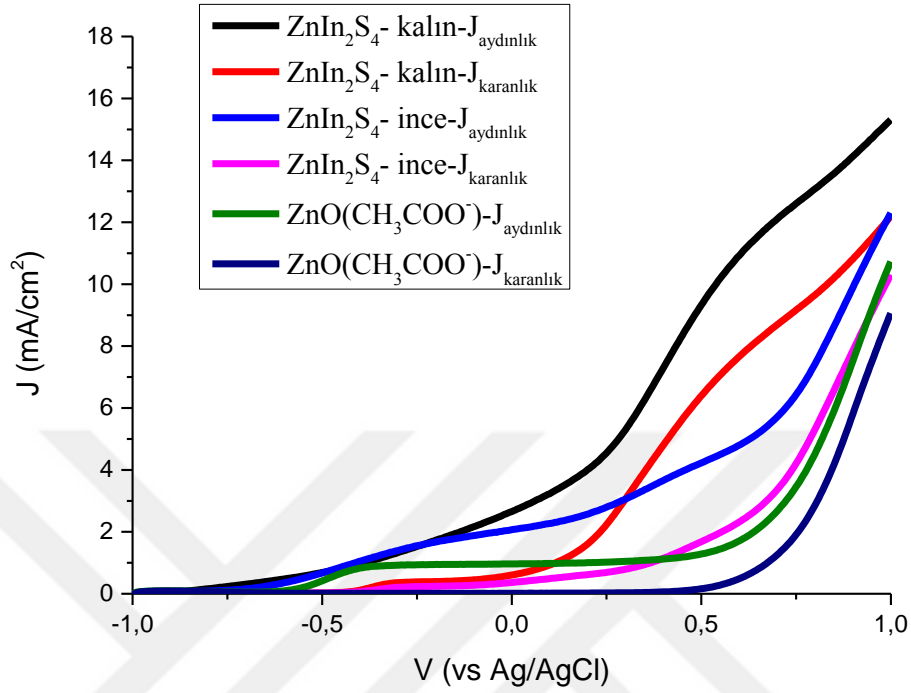
ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanmış olan kalın ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (100nm Zn+220nm In) ve ince ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (50nm Zn+110nm In) yapılarının kristal yapıları XRD analizi ile saptanmıştır (Şekil 4.18). Şekil 4.18 (a-b)’de gösterilen ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (kalın-ince) malzemesinin X-ışınımı kırınımlarına bakıldığında temel pikleri (006), (102), (104) ve (112) düzlemlerinde sırasıyla 21,40(2θ°), 27,17(2θ°), 28,51(2θ°) ve 47,50(2θ°) derecelerinde gözlemlenmektedir [81]. Aynı zamanda XRD spektralarında ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> örneklerinin üstüne kaplandığı ZnO ve FTO pikleride gözlemlenmektedir. XRD grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üzerine başarılı bir şekilde ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> yapısının oluşturulduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.18 ZnO(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) filminin üstüne kaplanan (a) ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (100nm Zn+220nm In) ve (b) ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (50nm Zn+110nm In) yapılarının XRD spektrası.

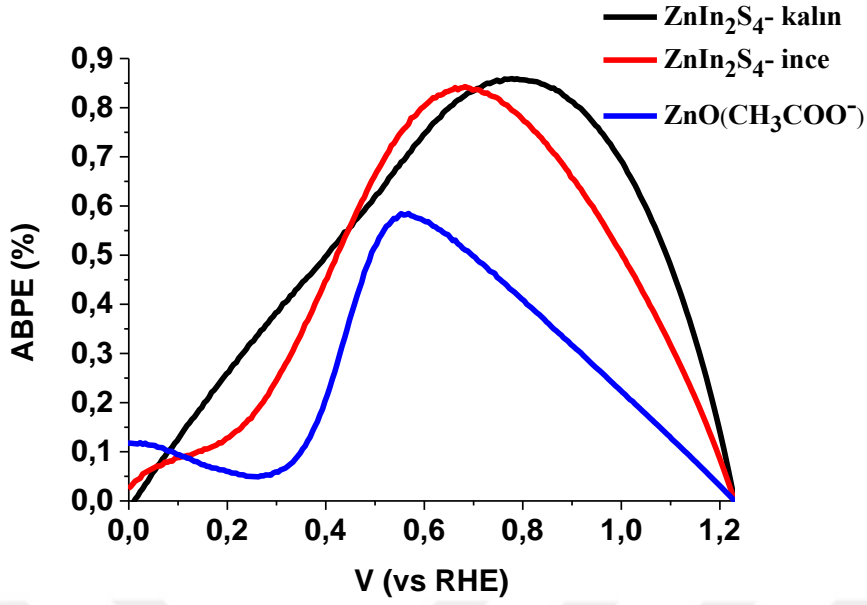
ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kaplı ZnO-nano levha elektrotların fotoelektrokimyasal performansları aydınlık ve karanlık koşullarda 0.35 M sodyum sülfid ve 0.25M sodyum sülfat elektrolit solüsyonu içinde üç elektrot konfigürasyonunda ölçülmüştür. Şekil 4.19'da görüldüğü üzere ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kaplamalar akım yoğunluğu değerlerini arttırmıştır. Bu değerler CuInS<sub>2</sub> kaplı örneklerle kıyasla daha düşük olmakla birlikte örneklerin aydınlık ve karanlık arasındaki farkları daha fazladır. Başka deyişle ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

örneklerin foto hassasiyetleri  $E \geq 0$  V (vs Ag/AgCl) değerlerinde,  $\text{CuInS}_2$  örneklere kıyasla daha yüksektir.

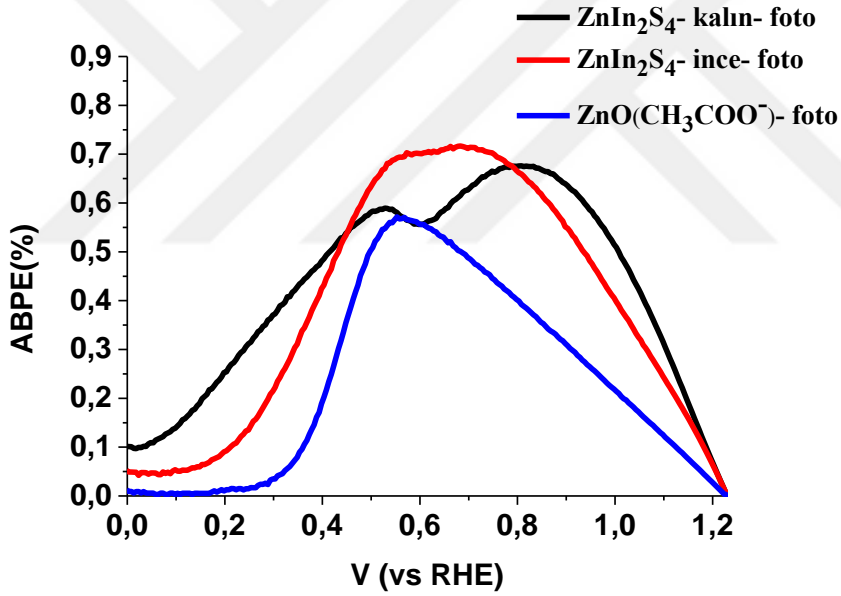


Şekil 4.19  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  filminin üzerine kalın (100nm Zn+ 220nm In) ve ince (50nm Zn+110nm In) elektrotların aydınlık ve karanlık koşulda ve 0.35 M sodyum sülfid ve 0.25M sodyum sülfat solüsyonu içinde potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimi.

Aydınlık akım yoğunluğu değerleri ve foto (=aydınlık-karanlık) akım yoğunlukları kullanılarak hesaplanan verim değerleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Foto verim değerleri aydınlık verim değerlerin oldukça yakın olmakla birlikte  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  kaplanarak elde edilen maksimum ABPE % 0,837 ‘dir. Bu durum  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  kaplı elektrotların Ag/AgCl ‘e karşı pozitif değerlerde akım yoğunluklarının yüksek olması, öte yandan ABPE değerinin maksimum olduğu negatif potansiyel değerlerinde ise akım yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanmaktadır.  $\text{CuInS}_2$  kaplı örneklerde ise negatif potansiyel değerlerinde (Ag/AgCl e göre) yüksek akım yoğunluğu elde edilmesinden dolayı verim değerleri daha yüksektir. Başka bir deyişle ABPE değerleri  $E=1.23$  V (vs RHE) değerinde sıfır olur. Çünkü bu potansiyel değerinden fazla potansiyel uygulanırsa hidrojen elektroliz ile üretilmeye başlar, fotokatalitik olarak değil.



(a)



(b)

Şekil 4.20 ZnO nano levha ve ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kaplı ZnO-nano levha elektrotların (a) aydınlık akım yoğunluğundan, (b) foto (=aydınlık-karanlık) akım yoğunluğundan hesaplanan fotoelektrokimyasal verim değerlerinin uygulanan potansiyele göre değişimi.

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kaplı ZnO-nano levha elektrotların düşük ABPE verimlerinden dolayı hidrojen üretim deneyleri yapılmamıştır.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretimini sağlayabilmek için Fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılacak foto anot ve foto katot elektrotları nanoyapılı halde üretilmiş ve tasarlanmıştır. Foto anot olarak uygun bant aralığına sahip, yüksek yük taşıyıcı mobilitesi olan, yüksek korozyon direnci olan ve düşük maliyetli ZnO yarı iletken metal oksitleri ve çeşitli morfolojileri PEC su ayrıştırmasında incelenmiştir. PEC hücrelerinde kullanılacak olan foto anodun yüzey alanı, kristallliği ve elektron transferi gibi hususlar büyük önem taşıdığından morfoloji kontrolü de büyük önem taşımaktadır. FTO kaplı cam alttaşlar üzerine oluşturulan ZnO yapıları içeriklerindeki anyonların ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^-$ ) değiştirilmesiyle farklı morfolojilere sahip ZnO ince filmleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu filmler kimyasal banyo yöntemiyle (CBD) elde edilmiştir. CBD yöntemi karmaşık aletler ve cihazlar gerektirmemesi, deney esnasında kullanılacak olan başlangıç kimyasallarının yaygın olarak bulunması ve ucuz olması, aynı zamanda hazırlama parametrelerinin kolayca kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahip olmamızı sağlamıştır.

Sentezlenen farklı morfolojideki ZnO yapılarının PEC performansını inceleyebilmek için ölçüm sırasında dökülmemesi ve alttaşın yüzeyine iyi tutunması gerekmektedir. ZnO yarı iletken metal oksitleri sulu ortamda FTO kaplı cam alttaşın üzerine üretildiğinden kullanılan alttaşın yüzey enerjisi büyük önem taşımaktadır. Bu sebepten dolayı malzemelerin alttaş üzerine daha iyi tutunabilmesi için alttaşın yüzeyi kimyasal yollarla başarılı bir şekilde hidrofobik yapılmıştır ve bu sayede malzemeler yüzeye daha homojen bir şekilde kaplanmıştır. ZnO nanoçubuk (ZnO NW) ve ZnO ince film ITO kaplı cam alttaş üzerine, denizkestanesi benzeri nanoyapılar ( $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ ), yelpaze benzeri nanoyapılar ( $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ) ve nano levha görünümlü yapılar ( $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ) yüzeyi hidrofilik yapılmış FTO kaplı cam alttaşlar üzerine sentezlenip, bu elektrotların PEC performansları karşılaştırılmıştır. Malzemenin ışık absorpsiyonunun yüksek olması, iyi bir kristal özelliği göstermesi, yüzey alanının yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı farklı morfolojideki ZnO

nano yapılarının PEC performansları sırasıyla  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl})$ ,  $\text{ZnO}$  NW ve  $\text{ZnO}$  ince film şeklinde olmuştur.

Tez kapsamında farklı morfolojiye sahip  $\text{ZnO}$  yapılarının tozları da sentezlenerek toksik bir malzeme olan metiloranj üzerindeki fotokatalitik etkileri de incelenmiştir.  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl})$  ve  $\text{ZnO}$  NW nano tozlarının yüzey alanları sırasıyla  $36,22 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $12,69 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $13,53 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $5,44 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir. Yüzey alanının artırılması, ışığın daha fazla absorpsiyon edilmesini sağlamış ve absorpsiyonla oluşan elektron boşluk çiftlerinin artması metioranj'ın daha iyi degrade edilmesini sağlamıştır. 4 saat boyunca UV ışığı altında tutulan metiloranj solüsyonu içerisinde  $0,6\text{g}$   $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cl})$  ve  $\text{ZnO}$  NW nano tozları metiloranj'ı sırasıyla %95,1, %60,9, %91,5 ve %47,3 degradasyona uğratmıştır. Bununla birlikte Metiloranj molekülünü degradasyona uğratmak için hem UV ışığına hem de katalizör varlığına ihtiyaç duyulduğu çalışmalarımız sonucunda ortaya çıkartılmıştır. Metiloranj solüsyonu içerisinde UV ışığına maruz kalan katalizörler elektron boşluk çiftleri oluştururlar. Elektron boşluk çiftlerinin reaksiyonları sonucunda hidroksil radikalleri oluşur ve hidroksil radikalleri Metiloranj molekülünün bozunuma uğramasına sebep olur.

Bu çalışmaların yanında PEC performansını arttırmak için  $\text{ZnO}$  ile  $\text{CuInS}_2$  ve  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  kalkoprit yapılarıyla PVD yöntemi ile başarılı bir şekilde hetero eklem oluşturulmuştur.  $\text{ZnO}$  foto-elektrot geniş yasaklı bant aralığına sahip olduğu için görünür bölgede fotokatalitik değildir. Işık absorpsiyon spektrumunu genişletmek ve elektron boşluk rekombinasyonunu hızlandırmak, böylece güneşten hidrojen dönüşüm verimliliğini arttırmak için uygun bant aralığına sahip olan yarı iletkenler ile  $\text{ZnO}$  arasında bir hetero eklem oluşturulmuştur.  $\text{CuInS}_2$  ile  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  dar yasaklı bant aralıkları ile görünür bölgeye denk gelen, ışık altında sulu çözeltilerde foto kararlılıkları olan, herhangi bir toksik özelliği veya kirlilik içermeyen ve foto korozyondan zarar göremeyen gibi özelliklerinden dolayı  $\text{ZnO}$  ile hetero eklem olarak kullanılması çalışmamızda tercih edilmiştir. Aynı zamanda hetero eklem oluşturmak için kullanılacak olan  $\text{ZnO}$  ince filmi farklı morfolojilerde ürettiğimiz yapılardan PEC verimliliği en yüksek olan  $\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  olarak seçtik.  $\text{ZnO}/\text{CuInS}_2$  foto-elektrotu kullandığımızda yalnızca  $\text{ZnO}$  kullanılan elektrota göre aydınlık koşullarda hidrojen üretme kapasitesini 150 kat arttırmayı başardık.  $\text{ZnO}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  ile yapılan PEC ölçümlerinde ise sadece  $\text{ZnO}$  kullanılan elektrota göre akım yoğunluğu değerleri artmıştır fakat bu değerler  $\text{CuInS}_2$  kaplı örneklere kıyasla daha

düşük olmakla birlikte örneklerin aydınlık ve karanlık arasındaki farkları  $\text{CuInS}_2$  kalkoprit yapısına göre daha fazladır.

Yapılan tez çalışması kapsamında PEC verimliliğini arttırmak için üretilen foto anot elektrotunun yanı sıra kullanılan karşıt elektrotu üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan karşıt elektrotun yapısı ve doğası önemi hususlardan biridir. PEC performansı çalışmalarında hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonları için en iyi elektrokatalizör olma özelliğinden dolayı değerli metal olan Pt karşıt elektrotu kullanılmaktadır. Fakat bu değerli katalizörün fiyat konusundaki kısıtlaması kullanımı açısından bir sınırlama getirmektedir. Alaşımlama ve seçimli-alaşımlama yöntemini kullanarak daha az miktarda Pt metali kullanıp, yüksek PEC performansı gösteren nanogözenekli Pt elektrotunu başarıyla ürettik. Yapılan bu çalışma sayesinde daha az miktarda değerli metal kullanılmasının yanı sıra yüksek yüzey alanına sahip, yüksek elektrik iletkenliği olan ve düşük yük aktarımı direnci olan nanogözenekli karşıt elektrot üretimi sağlanmıştır. Aynı zamanda değerli bir metal olan Ru karşıt elektrotunda alaşımlama, seçimli-alaşımlama yöntemi kullanılarak nanogözenekli halini üretilen PEC verimliliğine olan etkileri de incelenmiştir. Nanogözenekli karşıt elektrotlarının kullanılması PEC performansının ve  $\text{H}_2$  üretiminin artmasına katkı sağlamıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] UNFCCC., (2015). Adoption of the Paris Agreement. Retrieved October 24, 2015, from <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109.pdf>
- [2] Owusu, P.A., Asumadu-Sarkodie, S., (2016). The causal nexus between energy use, carbondioxide emissions, and macroeconomic variables in Ghana, *ENERG SOURCE PART B*, 12:6, 533-546.
- [3] Mao, S.S., Shen, S., Liejin, G., (2012). Nanomaterials for Renewable Hydrogen Production, Storage and Utilization, *Prog. Nat. Sci.*, 22(6), 522-534.
- [4] Mao, S.S., Chen, X., (2007). Selected Nanotechnologies For Renewable Energy Applications, *INT J ENERG RES.*, 31, 619–636.
- [5] Xing, Z., Zong, X., Pan, J., Wang, L., (2013). On The Engineering Part of Solar Hydrogen Production From Water Splitting: Photoreactor Design, *Chem. Eng. Sci.*, 104, 125-146.
- [6] Dom, R., Kim, H.G., Borse, P.H., (2014). Efficient Hydrogen Generation Over (100)-Oriented ZnO Nanostructured Photoanodes Under Solar Light, *CrystEngComm.*, 16, 2432-2439.
- [7] Tripathy, N., Ahmad, R., Song, J.E., Ko, H.A, Hahn, Y.B., Khang, G., (2014). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye by ZnO Nanoneedle Under UV Irradiation, *Mater. Lett.*, 136, 171-174.
- [8] Fujshima, A., Honda, K., (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- [9] Lu,Q., Yu, Y., Ma, Q., Chen, B., Zhang, H., (2015). 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions, *Adv. Mater.*, 28, 1917-1933.
- [10] Michal, R., Sfaelou, S., Lianos, P., (2014). Photocatalysis for Renewable Energy Production Using PhotoFuelCells, *Molecules*, 19, 19732-19750.
- [11] Sankır, M., Semiz, L., Serin, R. B., Sankır, N. D., (2015). Hydrogen generation from nanoflower platinum films, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 8522- 8529.
- [12] Martin, A. J. P.; Synge, R. L. M., (1941). A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases, *Biochem. J.*, 35, 1358-1368.
- [13] Berger, T. A., (1996). Separation of a Gasoline on an Open-Tubular Column with 1.3 Million Effective Plates, *Chromatographia*, 42, 63-71.
- [14] Kaur, J., Bansal, S., Singhal, S., (2013). Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange Using ZnO Nanopowders Synthesized Via Thermal Decomposition Of Oxalate Precursor Method, *Physica B*, 416 ,33-38.

- [15] **Rathore, N., Sarkar, S.K.**, (2014). Effect of Different Anions on ZnO Morphology, *Energy Procedia*, 54, 771-776.
- [16] **Tiwana, P., Docampo, P., Johnston, M.B., Snaith, H.J., Herz, L.M.**, (2011). Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO, SnO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS nano*, 5, 5158-5166.
- [17] **Chergui, Y., Nehaoua, N., Mekki, D. E.**, (2011). Comparative Study of Dye-Sensitized Solar Cell Based on ZnO and TiO<sub>2</sub> Nanostructures, *Intech.*, 10, 953-978.
- [18] **Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., Yang P.**, (2005). Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells, *Nat. Mater.*, 4, 455-459.
- [19] **Chow, L., Lupan O., Chai G.**, (2010). FIB Fabrication of ZnO Nanotetrapod and Cross-Sensor, *Phys. Status Solidi B.*, 247, 1628-1632.
- [20] **Chen, D., Wang, Z., Ren, T., Ding, H., Yao, W., Zong, R., Zhu, Y.**, (2014). Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO, *J. Phys. Chem. C*, 118(28), 15300–15307.
- [21] **Zhou, H., Wissinger, M., Fallert, J., Hauschild, R., Stelzl, F., Klingshirn, C., Kalt, H.**, (2007). Anions Effect on the Low Temperature Growth of ZnO Nanostructures, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 181112-181113.
- [22] **Alvi, N.H., Willander, M., Nur, O.**, (2010). The Effect of the Post-Growth Annealing on the Electroluminescence Properties of n-ZnO Nanorods/p-GaN Light Emitting Diodes, *Superlattices and Microstruct.*, 47, 754-761.
- [23] **Lee, S.Y., Umar, A., Suh, D., Park, J.E., Hahn, Y.B., Ahn, J.Y., Lee, S.K.**, (2008). The Synthesis of ZnO Nanowires and Their Subsequent Use in High-Current Field-Effect Transistors Formed By Dielectrophoresis Alignment, *Physica E.*, 40, 866-872.
- [24] **Wei, H., Wu, Y., Lun, N., Hu, C.**, (2005). Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods, *Mater. Sci. Eng., A*, 393, 80-82.
- [25] **Kaluza, S., Schroter, M.K., d'Alnoncourt, R. N., Reinecke, T., Muhler, M.**, (2008). Morphology-Controlled ZnO Nanomaterials for Enhanced Photoelectrochemical Performance, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3670.
- [26] **Wang, Z.L.**, (2004). Nanostructures of Zinc Oxide, *Mater. Today*, 7, 26.
- [27] **Pradhan, D., Leung, K.T.**, (2009). Template-Free Single-Step Electrochemical Synthesis of ZnO Hollow Nanospheres: Self-Assembly of Hollow Nanospheres from Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 19, 4902 .
- [28] **Pradhan, D. and Leung, K.T.**, (2008). Controlled Growth of Two-Dimensional and One-Dimensional ZnO Nanostructures on Indium Tin Oxide Coated Glass by Direct Electrodeposition, *Langmuir*, 24, 9707.
- [29] **Song, R.Q., Xu, A.W., Deng, B., Li, Q., and Chen, G.Y.**, (2007). From Layered Basic Zinc Acetate Nanobelts to Hierarchical Zinc Oxide Nanostructures and Porous Zinc Oxide Nanobelts, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 296-306.

- [30] **Subramanyam T.K., Shrinivasalu, N.B., Uthanna, S.,** (1999). Characterisation of DC Reactive Magnetron Sputtered ZnO Films Prepared at Different Oxygen Pressures, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 173, 425.
- [31] **Hu, J., Gordan, R.G.,** (1992). Textured Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films from Atmospheric Pressure Chemical-Vapor Deposition, *J. Appl Phys.*, 71, 880.
- [32] **Prasad, S.V., Walck, S.D., Zabinski, J.S.,** (2000). Microstructural Evolution in Lubricious ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *Thin Solid Films*, 360, 107-117.
- [33] **Shinde, V.R., Gujar, T.P. and Lokhande, C.D.,** (2007). LPG Sensing Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis Method: Effect of Molarity of Precursor Solution, *Sensors Actuators B*, 120, 55.
- [34] **Bahadur, H., Shrivastava, A.K., Sharma, R.K., Chandra, S.,** (2007). Morphologies of Sol–Gel Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their Nanostructures, *Nanoscale Res. Lett.*, 2, 469.
- [35] **Yoshida, T. and Minoura, H.,** (2000). Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films, *Adv. Mater.*, 12, 1219.
- [36] **Wang, J.X., Sun, X.W., Yang, Y., Huang, H., Lee, Y.C., Tan, O.K., Vayssieres, L.,** (2006). Hydrothermally Grown Oriented ZnO Nanorod Arrays for Gas Sensing Applications, *Nanotechnology*, 17, 4995.
- [37] **Mane, R.S. and Lokhande, C.D.,** (2000). Chemical Deposition Method For Metal Chalcogenide Thin Films, *Mater. Chem. Phys.*, 65, 1.
- [38] **Kakiuchi, K., Hosono, E., Kimura, T., Imai, H., Fujihara, S.,** (2006). Fabrication of Mesoporous ZnO Nanosheets from Precursor Templates Grown in Aqueous Solutions, *J Sol-Gel Sci Techn.*, 39, 63-72.
- [39] **Mhin, B.J., Lee, S., Cho, S.J., Lee, K., Kim, K.S.,** (1992). Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(II) is very Stable Among Aqua-Zn(II) Ions, *Chem. Phys. Lett.*, 197, 77-80.
- [40] **Yamabi, S. and Imai, H.,** (2002). Growth Conditions for Wurtzite Zinc Oxide Films in Aqueous Solutions, *J. Mater. Chem.*, 12, 3773.
- [41] JCPDS card no.36-1451.
- [42] **Gokarna A., Parize, R., Kadiri, H., Nomenyo, K., Patriarche G., Miska, P., Lerondel, G.,** (2014). Highly Crystalline Urchin-Like Structures Made Of Ultra-Thin Zinc Oxide Nanowires, *RSC Adv.* , 4, 47234-47239
- [43] **Das, S., Ghosh, S.,** (2013). Fabrication Of Different Morphologies Of Zno Superstructures In Presence Of Synthesized Ethylammonium Nitrate (EAN) Ionic Liquid: Synthesis, Characterization And Analysis, *Dalton Trans.*, 42, 1645-1656.
- [44] **Zhang, W., Zhang, D., Fan, T., Gu, J., Ding, J., Wang, H., Guo, Q., Ogawa, H.,** (2009). Novel Photoanode Structure Templated from Butterfly Wing Scales, *Chem. Mater.*, 21, 33–40

- [45] **Khan, S.U.M., Al-Shahry, M., Ingler, W.B.,** (2002). Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science*, 297, 2243–2245.
- [46] **Wei, Y., Ke, L., Kong, J., Liu, H., Jiao, Z., Lu, X., Du, H., Sun, X.W.,** (2012). Enhanced Photoelectrochemical Performance of Bridged ZnO Nanorod Arrays Grown on V-Grooved Structure, *Nanotechnology*, 23, 235-401.
- [47] **Lin, Y.J., Su, T.H., Lin, J.C., Su, Y.C.,** (2012). Photocurrent Stability and Responsivity in the n-type Si/ZnO-doped Conducting Polymer Photovoltaic Device, *Synth. Met.*, 162, 406-409.
- [48] **Brunauer, S., Teller, D.,** (1940). On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732.
- [49] **Hwang, N., Barron, A. R.,** (2011). BET Surface Area Analysis of Nanoparticles, *Open Stax-CNX Module*, m38278, 1-11.
- [50] **Hong, R.Y., Li, J.H., Chen, L.L., Liu, D.Q., Li, H.Z., Zheng, Y., Ding, J.,** (2009). Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, *Powder Technol.*, 189, 426-432.
- [51] **Shinde, S.S., Shinde, P.S., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y.,** (2011). Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation, *J. Photochem. Photobiol. B*, 104, 425-433.
- [52] **Gratzel M.,** (2001). Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338-344.
- [53] **Michal, R., Sfaelou, S., Lianos, P.,** (2014). Photocatalysis for Renewable Energy Production Using Photo Fuel Cells, *Molecules*, 19, 19732-19750.
- [54] **Tachibana, Y., Vayssieres, L., Durrant, J.R.,** (2012). Artificial photosynthesis for solar water-splitting, *Nat. Photonics*, 6, 511-518.
- [55] **Qiu, Y., Yan, K., Deng, H., Yang, S.,** (2012). Secondary Branching And Nitrogen Doping of ZnO Nanotetrapods: Building a Highly Active Network for Photoelectrochemical Water Splitting, *NanoLett.*, 12, 407-413.
- [56] **Kargar, A., Sun, K., Jing, Y., Choi, C., Jeong, H., Zhou, Y., Madsen, K., Naughton, P., Jin, S., Jung, G.Y., Wang, D.,** (2013). Tailoring n-ZnO/p-Si Branched Nanowire Heterostructures For Selective Photoelectrochemical Water Oxidation or Reduction, *NanoLett.*, 13(7), 3017-22.
- [57] **Wang, X., Zhu, H., Xu, Y., Wang, H., Tao, Y., Hark, S., Xiao, X., Li, Q.,** (2010). Aligned ZnO/CdTe Core-Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis And Photoelectrochemical Properties, *ACS Nano*, 4(6), 3302-8.
- [58] **Li, Y., Zhang, J.Z.,** (2009). Hydrogen Generation From Photoelectrochemical Water Splitting Based on Nanomaterials, *Laser Photonics Rev.*, 4, 517-528.
- [59] **Li, Y., Liu, Z., Wang, Y., Liu, Z., Han, J., Ya, J.,** (2012). ZnO/CuInS<sub>2</sub> core/shell Heterojunction Nanoarray For



Photoelectrochemical Water Splitting, *Int.J.Hydrog. Energy*, 37, 15029-15037.

- [60] Sun, K., Jing, Y., Li, C., Zhang, X., Aguinaldo, R., Kargar, A., Madsen, K., Banu, K., Zhou, Y., Bando, Y., Liu, Z., Wang, D., (2012). 3D Branched Nanowire Heterojunction Photoelectrodes For High-Efficiency Solar Water Splitting And H<sub>2</sub> Generation, *Nanoscale*, 4(5), 1515-21.
- [61] Chen, H.M., Chen, C.K., Liu, R.S., Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D.P., (2012). Nano-Architecture And Material Designs For Water Splitting Photoelectrodes, *Chem.Soc.Rev.*, 41, 5654-5671.
- [62] Osterloh, F.E., (2013). Inorganic Nanostructures For Photoelectrochemical and Photocatalytic Water Splitting, *Chem.Soc.Rev.*, 42, 2294-2320.
- [63] Yang, X., Wolcott, A., Wang, G., Sobo, A., Fitzmorris, R. C., Qian, F., Zhang, J.Z., Li, Y., (2009). Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays For Photoelectrochemical Water Splitting, *NanoLett.*, 9(6), 2331-6.
- [64] ZhanG, J.Z., (2011). Metal Oxide Nanomaterials For Solar Hydrogen Generation From Photoelectrochemical Water Splitting, *MRSBull.*, 36, 48.
- [65] Pu, Y.C., Wang, G., Chang, K.D., Ling, Y., Lin, Y.K., Fitzmorris, B.C., Liu, C.M., Lu, X., Tong, Y., Zhang, J.Z., Hsu, Y.J., Li Y., (2013). Au Nanostructure-Decorated TiO<sub>2</sub> Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire UV-Visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting, *NanoLett.*, 13, 3817.
- [66] Xu, M. Da,P., Wu, H., Zhao, D., Zheng, G., (2012). Controlled Sn-doping in TiO<sub>2</sub> Nanowire Photoanodes With Enhanced Photoelectrochemical Conversion, *NanoLett.*, 12, 1503.
- [67] Dotan, H., Sivula, K., Grätzel, M., Rothschild, A., (2011). Probing the Photoelectrochemical Properties of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Electrodes Using Hydrogen Peroxide as a Hole Scavenger, *S.C.Warren,Energy Environ.Sci.*, 4, 4958.
- [68] Lin, Y., Xu, Y., Mayer, M.T., Simpson, Z.I., McMahon, G., Zhou, S., Wang, D., (2012). Growth of p-type Hematite by Atomic Layer Deposition and Its Utilization for Improved Solar Water Splitting, *J.Am.Chem.Soc.*, 134, 5508.
- [69] Kim, J.K., Shin, K., Cho, S.M., Lee, T.W., (2011). Synthesis of Transparent Mesoporous Tungsten Trioxide Films With Enhanced Photoelectrochemical Response: Application To Unassisted Solar Water Splitting, *J.H.Park,Energy Environ. Sci.*, 4, 1465.
- [70] Amano, F., Li, D., Ohtani, B., (2010). Fabrication and Photoelectrochemical Property Of Tungsten(VI) Oxide Films with a Flake-Wall Structure, *Chem.Commun.*, 46, 2769.
- [71] Ahn, K.S., Shet, S., Deutsch, T., Jiang, C.S., Yan, Y., Jassim, M.A., Turner, J., (2008). Enhancement of Photoelectrochemical Response by Aligned Nanorods in ZnO Thin Films, *J.PowerSources*, 176, 387.

- [72] Shi, J., Starr, M.B., Xiang, H., Hara, Y., Anderson, M.A., Seo, J.H., Ma, Z., Wang, X., (2011). Interface Engineering By Piezoelectric Potential in ZnO-Based Photoelectrochemical Anode, *NanoLett.*, 11, 5587.
- [73] Hendry, E., Koeberg, M., Regan, B.O, Bonn, M., (2006). Local Field Effects on Electron Transport in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Revealed by Terahertz Spectroscopy, *NanoLett.*, 6, 755-759.
- [74] Yousefi, M., Amiri, M., Azimirad, R., Moshfegh, A.Z., (2011). Enhanced Photoelectrochemical Activity Of Ce Doped ZnO Nanocomposite Thin Films Under Visible Light, *J.Electro-anal. Chem.*, 661, 106-112.
- [75] Lin, Y.G., Hsu, Y.K., Chen, Y.C., Chen, L.C., Chen, S.Y., Chen, K.H., (2012). Visible-Light-Driven Photocatalytic Carbon-Doped Porous ZnO Nanoarchitectures For Solar Water-Splitting, *Nanoscale*, 4, 6515-6519.
- [76] Chen, H.M., Chen, C.K., Chang, Y.C., Tsai, C.W., Liu, R.S., Hu, S.F., Chang, W.S., Chen, K.H., (2010). Quantum Dot Monolayer Sensitized ZnO Nanowire-Array Photoelectrodes: True Efficiency for Water Splitting, *Angew.Chem.*, 49, 5966–5969.
- [77] Wang, G., Yang, X., Qian, F., Zhang, J.Z., Li, Y., (2010). Double-Sided CdS and CdSe Quantum Dot Co-Sensitized ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Hydrogen Generation, *NanoLett.*, 10, 1088-1092.
- [78] Jiang, J., Wang, M., Ma, L., Chen, Q., Guo, L., (2013). Synthesis of Uniform ZnO/ZnS/CdS Nanorod Films with Ion-Exchange Approach and Photoelectrochemical Performances, *Int JHydrogen Energy*, 38, 13077–13083.
- [79] Shao, M., Ning, F., Wei, M., Evans, D.G., Duan, X., (2014). Hierarchical Nanowire Arrays Based on ZnO Core-Layered Double Hydroxide Shell for Largely Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv.Funct.Mater.*, 24, 580-586.
- [80] Reece, S.Y., Hamel, J.A., Sung, K., Jarvi, T.D., Esswein, A.J., Pijpers, J.J.H., Nocera, D.G., (2011). Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts, *Science*, 334, 645–648.
- [81] Hou, Y., Zuo, F., Dagg, A., Feng, P., (2012). Visible Light-Driven  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod/Graphene/BiV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Core/Shell Heterojunction Array for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, *NanoLett.*, 12, 6464-6473.
- [82] Li, M., Su, J., Guo, L., (2008). Preparation and Characterization Of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis For Hydrogen Production, *Int.J.Hydrog.Energy*, 33, 2891-2896.
- [83] Yu, Y., Chen, G., Wang, G., Lv, Z., (2013). Visible-Light-Driven ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Composite Photocatalyst With Enhanced Performance For Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution, *Int.J.Hydrog.Energy*, 38, 1278-1285.

- [84] **Hirde, J.P., Tembhurkar, Y.D.**, (1991). X-ray Characterization of  $\text{CuInS}_2$ ,  
*Chemie der Erde*, 51, 291-295.





## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Demet Yolaçan  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 11.03.1990, Ortaköy  
**E-posta** : demetyolacan@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2010-2015	ODTÜ Mezunlar Derneği	Başarı Bursu
2015	Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü	Bölüm Birinciliği
2015-2017	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Burslu Y. Lisans Öğrencisi

**YABANCI DİL:** İngilizce

### Konferans Sunumları:

- **Yolaçan, D.**, Semiz, L., Aydın, E., Sankır, N.D., Nanostructured Counter Electrode Design For Photoelectrochemical Solar Cells, 2016 Material Research Society Spring Meeting, March 28- April 1, 2016, Phoenix, USA.
- Sankır, N.D., **Yolaçan, D.**, Komurcu, P., Sankır, M., Enhanced Photoelectrochemical Performance of Nanostructured Zinc Oxide Photoelectrodes Via Morphology Control, PRIME 2016/230th ECS Meeting (October 2-7, 2016), Meeting Abstracts, Issue 46, 3373-3373.

### Tezden Türetilen Yayınlar:

- **Yolaçan, D.,** Sankır, N.D., (2017). Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of 3D-hierarchical ZnO Nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.314.

