

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Fatih TEZCAN

**SUDAN FOTOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
HİDROJEN ELDE EDİLMESİ İÇİN ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUDAN FOTOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE HİDROJEN ELDE EDİLMESİ
İÇİN ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

Fatih TEZCAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez / / Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr.Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr.Halime PAKSOY
ÜYE

.....
Prof.Dr.Ramazan ESEN
ÜYE

.....
Doç.Dr.Mustafa GÜNEŞ
ÜYE

.....
Prof.Dr.Nilgün KARATEPE YAVUZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof.Dr.Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FDK-2014-3488 Nolu Proje ve TÜBİTAK BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı Tarafından Desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**SUDAN FOTOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE HİDROJEN ELDE
EDİLMESİ İÇİN ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

Fatih TEZCAN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2018, Sayfa: 141
Jüri : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Halime PAKSOY
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ
: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) p-tipi Cu₂O nano küplerin ZnO üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmesiyle ZnO/Cu₂O hazırlanmıştır. İlave olarak, difenilfosfinoaminoasetik asit ve biprimidin ligandlarını içeren duyarlı boya özelliği gösteren Cu (I) fosfin kompleksleri ZnO yüzeyine kimyasal olarak kaplamasıyla ZnO/Cu (I) elektrotları elde edilmiştir. ZnO/Cu₂O ve ZnO/Cu(I) fosfin elektrotlarının fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik performansı incelenmiştir. Cu (I) fosfin komplekslerinin yapıları FT-IR, ¹H, ³¹P NMR, UV-Vis spektrometresi ve fotoluminesans spektrometresi ile aydınlatılmıştır. Cu (I) fosfin komplekslerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri dönüşümlü voltametri ile hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki ZnO/Cu₂O elektrotlarının kristal yapıları XRD analiziyle, flat band potansiyelleri Mott-Schottky ölçümüyle belirlenmiştir. ZnO/Cu₂O elektrotları ve ZnO/Cu (I) kompleks elektrotlarının yüzey morfolojileri FESEM ile, suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasındaki fotokatalitik performansları EİS ve akım yoğunluğu-potansiyel ölçümleri ile incelenmiştir. Fotoelektrokimyasal hücrede, farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlar içerisinde ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodu ve Cu (I) fosfin kompleksleri içerisinde ZnO Cu(L2) elektrodu suyun ayrıştırılmasında en fotokatalitik elektrot olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Üretimi, Fotoelektrokimyasal Hücre, Suyun Ayrıştırılması, Zn/Cu₂O, Duyarlı Boya

ABSTRACT

PhD THESIS

ELECTRODE DEVELOPMENT FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER BY PHOTOELECTROCHEMICAL METHOD

ÇUKUROVA UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

Supervisor : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year : 2018, Pages: 141

Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

: Prof. Dr. Halime PAKSOY

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ

In this study, ZnO/Cu₂O was prepared by p-type Cu₂O nano cube at different temperatures with electrochemical deposition (30, 40, 50 ve 60 °C) on ZnO. Additionally, ZnO/Cu(I) complex electrodes were obtained by contained diphenyl phosphinoaminoacetic acid and bipyrimidine dye sensitized Cu (I) phosphine complexes chemically coated on ZnO. The photocatalytic performance of ZnO/Cu₂O and ZnO/Cu(I) complex electrodes had been investigated in photoelectrochemical cell on water splitting. Cu (I) phosphine complexes structure was elucidated by FT-IR, ¹H, ³¹P NMR, UV-Vis spectrometer and photoluminescence spectrometer. HOMO and LUMO energy levels of Cu (I) phosphine complexes were calculated by cyclic voltammetry. The crystal structure and flat band potential of ZnO/Cu₂O electrodes synthesized at various temperature were determined by XRD and Mott-Schottky measurements, respectively. ZnO/Cu₂O and ZnO/Cu (I) complex electrodes surface morphologies investigated by FESEM, photocatalytic performance of photoelectrochemical water splitting obtained by EIS and current density-potential measurements. ZnO/Cu₂O 40 °C electrode among ZnO/Cu₂O in various temperatures and ZnO/Cu(L2) electrode among ZnO/Cu (I) complex electrodes were determined as the most photocatalytic electrode on water splitting for photoelectrochemical cell.

Keywords: Hydrogen Production, Photoelectrochemical Cell, Water Splitting, ZnO/Cu₂O, Dye Sensitized

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve karbon dioksit salınımları nedeniyle son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi artmaktadır. Küresel ısınma ile birlikte yerkürenin sıcaklığı her geçen yıl artarak iklim değişikliğine, kutup bölgesinde bulunan buzulların erimesine ve şiddetli atmosfer olaylarına neden olmaktadır. Bu olumsuzlukların ortadan kaldırılması için yüksek ısı kapasitesine sahip, çevreyi kirletmeyen ve oldukça hafif bir gaz (0,08988g/L) olan hidrojen gazı geleceğin enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Yüksek bir enerji kapasitesine sahip olmasının dışında, hidrojen gazı atmosferdeki oksijen ile yandığında sadece suya dönüşmesi onun çevre dostu bir yakıt kaynağı olmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, Dünya’ da üretilen hidrojen gazının %96’ sı fosil temelli yakıtlardan karşılanmaktadır. Fujishima ve Honda’nın 1970’ lerde yaptıkları çalışmalarla birlikte hidrojen gazı üretiminin, suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılması ile gerçekleştirilebileceğini kanıtlamışlardır (Fujishima ve ark. 1972). Bu metodda kullanılan yarı iletkenin yüzeyine standart güneş ışığının düşürülmesi ve ön gerilim uygulanmasıyla, suyun ayrıştırılması ile hidrojen gazı üretilmektedir. Bu teknik ile hidrojen gazı üretimi, dünyamızın 3/4’ ünü kapsayan temel kaynağımız olan suyun kullanılmasıyla hem fosil temelli yakıtlara bağlı olmadan gerçekleştirilebilmekte, hem de yenilenebilir enerji kaynağımız olan güneş enerjisini kullanarak daha temiz ve sürdürülebilir enerji üretimi gerçekleştirilmektedir.

Tez çalışmasında, fotoelektrokimyasal hücrede fotoanot olarak kullanmak üzere, ucuz olması ve yüksek elektron hareketliliğine sahip olması nedeniyle ZnO tercih edilmiştir. ZnO sentezinin kısa sürmesi, maliyetinin düşük olması ve en önemlisi yüzey morfolojisinin kolaylıkla kontrol edilmesi nedeniyle elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. ZnO’ in elektrokimyasal yolla sentezi, çözeltilerde bulunan OH⁻ ve Zn⁺² kaynağına, pH’ ya, sıcaklığa, derişime ve elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

Öncelikle, ZnO' in elektrokimyasal çöktürme banyosunun belirlenmesi için 0,01 M Zn(NO₃)₂ ve 0,01 M Zn(NO₃)₂-0,01 M HMT elektrolitlerinde sentezlenen ZnO' in FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. FESEM görüntülerine göre, ZnO nano çubukların daha homojen oluşması nedeniyle 0,01 M Zn(NO₃)₂-0,01 M HMT elektrokimyasal çöktürme banyosu tercih edilmiştir. Farklı potansiyelerde (-0,7 V, -0,8 V -0,9 V) elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO' in kristal yapısının incelenmesinde XRD kullanılmıştır ve alınan XRD ölçümlerinde tüm ZnO elektrotlarında (002) pikinin en şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Bu elektrotların fotoelektrokimyasal hücredeki performansları UV-vis spektroskopisi, Mott-Schottky ölçümü, EIS ve doğrusal taramalı voltamogramları ile incelenmiştir. UV-vis spektrometresinden alınan sonuçlara göre, görünür bölgedeki en yüksek absorpsiyonu, tavlama işlemi sırasında kristal yapılarında meydana gelen kusurlar nedeniyle -0,8 V' ta sentezlenen ZnO elektrodu göstermiştir. Mott-Schottky ölçümlerinden -0,188 V ile en düşük V_{fb} değerine -0,8 V ZnO elektrodu olduğu belirlenmiştir. Elektrot yüzeylerine standart 100 mW cm⁻² ışık düşürülerek açık devrede ve 0,6 V ön gerilim uygulanmasıyla alınan EIS ölçümlerinde, her iki koşulda da -0,8 V' ta sentezlenen ZnO elektrotunun en düşük yük transfer direncine (R_{ct}) sahip olduğu hesaplanmıştır. Son olarak ise, suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasındaki en yüksek fotokatalitik etkinliği gösteren elektrodun -0,8 V' ta sentezlenen ZnO nano çubuk elektrodu olduğu tespit edilmiştir. Çöktürme banyosu ve uygulanan katodik çöktürme potansiyellerinden alınan sonuçlara göre, suyun ayrıştırılması için en uygun elektrodun 0,01 M Zn(NO₃)₂-0,01 M HMT çöktürme banyosunda -0,8 V uygulanarak sentezlenen ZnO elektrodunun olduğu belirlenmiştir. Bu elektrodun suyun

ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliğin yükseltilmesi için üzerine elektrokimyasal olarak farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) p-tipi Cu₂O çöktürülmüş ve ile ZnO/Cu₂O elektrotları hazırlanmıştır. İlave olarak, difenilfosfinoaminoasetikasit ve biprimidin ligandlarını içeren duyarlı boya özelliği gösteren Cu (I) fosfin komplekslerinin ZnO elektrodun üzerine kimyasal olarak kaplanması ile oluşturulan ZnO/Cu (I) kompleks elektrotları geliştirilmiştir.

Değişik sıcaklıklardaki ZnO/Cu₂O elektrotlarının karakterizasyonu XRD, FESEM, UV-Vis spektrometresi, Mott-Schottky, EIS ve doğrusal taramalı voltametri ile gerçekleştirilmiştir. FESEM ve XRD ölçümleri, ZnO üzerine Cu₂O filminin elektrokimyasal olarak sentezlendiğini göstermektedir. UV-Vis spektrometresi ile görünür bölgede en yüksek absorpsiyon gösteren elektrodun ZnO/Cu₂O 40 °C olduğu belirlenmiştir. Mott-Schottky ölçümlerinden ZnO/Cu₂O elektrotların hepsinin n-tipi yarı iletken özellik gösterdiği ve ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun -0,809 V ile en düşük V_{fb} değerine sahip olduğu hesaplanmıştır. EIS ve doğrusal taramalı voltametri ölçümlerinden suyun ayrıştırılmasında en düşük R_{ct} ve en yüksek fotokatalitik performansın ZnO/Cu₂O 40 °C elektroduna ait olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen Cu (I) fosfin komplekslerinin optik özellikleri UV-Vis spektrometresi ve fotoluminesans spektrometresi ile incelenmiştir. 2,2'biprimidinCu(I)difenilfosfinoaminoasetikasit (Cu(L2)) ve 4,4'dimetil-2,2'biprimidinCu(I)difenilfosfinoaminoasetikasit (Cu(L3)) kompleksleri içerdiği biprimidin ligandları nedeniyle absorpsiyon dalga boyu görünür bölgede kaymaktadır. Cu(L2) ve Cu(L3) kompleksleri 360 nm de uyarılmasıyla, sırasıyla 487 nm ve 462 nm' de pik vermişlerdir. Cu(L2) kompleksinin diğer iki elektroda göre daha şiddetli pik verdiği gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ile Cu(L2)

ve Cu(L3) komplekslerinin HOMO enerji seviyeleri 1,11 eV, 1,10 eV ve LUMO enerji seviyeleri -1,63 eV, -1,76 eV olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla iki enerji seviyesi arasındaki en düşük enerji aralığı Cu(L2) kompleksinde olduğu belirlenmiştir. ZnO elektrodunun yüzeyine Cu (I) fosfin komplekslerinin kimyasal olarak kaplandığı FESEM görüntüleri ile gösterilmiştir. Son olarak suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasındaki fotokatalitik performansları EIS ve akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ile incelenmiştir. ZnO/Cu(L2) elektrodunun suyun ayrıştırılmasında en düşük R_{ct} değerine ve en yüksek akım yoğunluğu değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelen güneş enerjisi kullanılarak, suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında daha yüksek fotokatalitik etkinlik gösteren yeni ZnO/Cu₂O 40 °C ve ZnO/Cu(L2) ikili fotoanot elektrotları geliştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam sırasında, bilimsel deneyimlerini ve birikimlerini paylaştan, tezin gerçekleştirilmesinde tüm laboratuvar imkanlarını sağlayan, yaratan ve tezde en büyük pay sahibi olan danışmanım Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecince tez izleme komitesinde yer alarak deneyim birikimlerinin tezin akışına yön vermesini sağlayan hocalarım Prof. Dr. Halime PAKSOY ve Prof. Dr. Ramazan ESEN' e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Prof. Dr. Tunç TÜKEN ve Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER' e destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında her konuda destek sağlayan hayat arkadaşım, eşim Arş. Gör. Burcu TEZCAN' a çok teşekkür ederim. Tez çalışmam aşamasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. Ali DÖNER, Yrd. Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT ve Yrd. Doç. Dr. Murat FARSAK' a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca her konuda bana yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Gökmen SİĞİRCİK, Arş. Gör. Dr. Evrim BARAN, Arş. Gör. Dr. Burak AY, Dr. Nur KICIR, Gurbet YERLİKAYA, Eylül Büşra HEREYTANİ, Sevgi ATEŞ, R. Nefise MUTLU, İrem ÇETİN ve Uzman Serkan KARACA' ya teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında teorik ve laboratuvar deneyimlerini benimle paylaşan Dr. Asad Mahmood' a teşekkür ederim.

Özellikle fosfin sentezinde deneyimlerini ve fikirlerini paylaşan Öğr. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ' a teşekkür ederim. Tez çalışmasını FDK-2014-3488 numaralı proje kapsamında destekleyen "Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi" ne çok teşekkür ederim. TÜBİTAK BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı bursiyeri olarak beni destekleyen ve onurlandıran Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu' na (TÜBİTAK) çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca yanımda olan ve gerekli tüm imkanları her şartta sağlayan babam Rasim Tezcan, annem Rahime Tezcan, abim Ferdi TEZCAN ve yengem Saniye TEZCAN' a çok teşekkür ederim. Aynı zamanda, DARENDELİ ailesine her konuda yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ A.....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR	XXII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretilmesi	2
1.1.1. Fotoelektrokimyasal hücre	2
1.1.2. Yarı iletken materyaller.....	5
1.1.2.1. Yarı iletken materyallerin band aralığının belirlenmesi	10
1.1.2.2. Yarı iletkenlerde serbest yük bölgesi ve band bükülmesi.....	12
1.1.2.3. Yarı iletkende tükenme, birikme ve dönüşüm bölgesi	14
1.1.2.4. Yarı iletken/elektrolit ara yüzeyi	16
1.1.2.5. Yarı iletkenin suyun ayrıştırılmasındaki band enerjileri.....	17
1.1.2.6. Yarı iletkenin band enerjilerinin pH bağıllığı.....	19
1.1.2.7. Yarı iletkenin fotokorozyona uğraması	20
1.1.3. Duyarlı Boyalar	21
1.1.3.1. Ru (II) polipridil duyarlı boyaları.....	22
1.1.3.2. Metalsiz organik duyarlı boyalar	23
1.1.3.3. Porfirin duyarlı boyaları	23
1.1.3.4. Cu (I) temelli duyarlı boyaları	24
1.1.4. Fotoelektrokimyasal hücrenin enerji ve kuantum dönüşüm etkinliğinin belirlenmesi	24
1.1.5. Fotoelektrotun seçimi ve hücre dizaynı.....	26

1.2. Çalışmanın amacı	30
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	33
3. MATERYAL VE METOD	45
3.1. Materyal.....	45
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	45
3.1.2. Kullanılan Elektrotlar	45
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	45
3.2. Yöntem	46
3.2.1. ITO tabanlılığının temizlenmesi	46
3.2.2. Elektrokimyasal çöktürme banyoları.....	46
3.2.2.1. ZnO elektrokimyasal çöktürme banyosu	46
3.2.2.2. Cu ₂ O elektrokimyasal çöktürme banyosu	46
3.2.2.3. ZnO/Cu ₂ O ve fosfin kompleksi kaplı ZnO elektrotlarının ısıtıl işlem uygulaması.....	47
3.2.2.4. ZnO üzerine fosfin kompleksi kimyasal çöktürme banyosu ...	47
3.2.3. Elektrokimyasal ölçümler.....	47
3.2.3.1. Potansiyostatik ölçümler.....	47
3.2.3.2. Dönüşümlü voltametri	47
3.2.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi (EIS).....	48
3.2.3.4. Doğrusal tarama voltametri	48
3.2.3.5. Mott-Schottky ölçümü	48
3.2.3.6. Amperometrik Ölçümler.....	48
3.2.4. Metal fosfin komplekslerinin sentezi	49
3.2.4.1. Fosforyum tuzunun sentezi	49
3.2.4.2. Difenilfosfinoaminoasetik asit [(Ph ₂ PCH ₂) ₂ (NCH ₂ COOH)] Sentezi (L1).....	49
3.2.4.3. DifenilfosfinoaminoasetikasitCu(I) ([Cu(MeCN) ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ (N(CH ₂)COOH)]BF ₄ ⁻) sentezi (Cu(L1))	50

3.2.4.4. 2,2' biprimidinCu(I)difenilfosfinoaminoasetikasit ([Cu(bpm)(Ph ₂ PCH ₂) ₂ (N(CH ₂)COOH)]BF ₄ ⁻) sentezi (Cu(L2)).....	50
3.2.4.5. 4,4' dimetil-2,2' biprimidinCu(I)difenilfosfinoaminoasetikasit ([Cu(dmbpm)(Ph ₂ PCH ₂) ₂ (N(CH ₂)COOH)]BF ₄ ⁻) sentezi (Cu(L3))	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Elektrokimyasal ZnO çöktürme ve karakterizasyonu.....	53
4.1.1. 0,01M Zn(NO ₃) ₂ ve 0,01M Zn(NO ₃) ₂ -0,01 M HMT çözeltisinde dönüşümlü voltametri ölçümü	53
4.1.2. Potansiyostatik ZnO Sentezi.....	56
4.1.2.1. 0,01 M Zn(NO ₃) ₂ banyosunda potansiyostatik ZnO çöktürme	56
4.1.2.2. 0,01 M Zn(NO ₃) ₂ - 0,01 M HMT banyosunda potansiyostatik ZnO çöktürme	57
4.1.3. ZnO nano çubuk elektrotlarının FESEM görüntüleri	60
4.1.3.1. 0,01 M Zn(NO ₃) ₂ banyosunda sentezlenen ZnO nano çubuk elektrotların FESEM görüntüleri	60
4.1.3.2. 0,01 M Zn(NO ₃) ₂ -0,01 M HMT banyosunda sentezlenen ZnO nano çubuk elektrotların FESEM görüntüleri.....	62
4.1.4. ZnO nano çubuk elektrotlarının XRD ölçümü	64
4.1.5. ZnO nano çubuk elektrotlarının UV-Vis spektrometresi.....	67
4.1.6. ZnO nano çubuk elektrotlarının Mott-Schottky ölçümü	70
4.1.7. ZnO nano çubuk elektrotlarının EIS ölçümleri	71
4.1.8 ZnO nano çubuk elektrotlarının fotoelektrokimyasal ölçümleri.....	75
4.2. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının sentezi ve karakterizasyonu	78
4.2.1. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının FESEM görüntüleri.....	79
4.2.2. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının FT-IR spektrometresi.....	82
4.2.3. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının XRD ölçümü.....	83
4.2.4. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının UV-Vis spektrometresi	85

4.2.5. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının Mott-Schottky Ölçümü	87
4.2.6. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının EIS ölçümü	90
4.2.7. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının fotoelektrokimyasal ölçümü	93
4.3. ZnO/Cu (I) fosfin komplekslerin karakterizasyonu.....	96
4.3.1. Cu (I) fosfin komplekslerinin FT-IR analizi.....	97
4.3.2. . Cu (I) fosfin komplekslerinin ³¹ P-NMR ve ¹ H-NMR analizleri	98
4.3.3. . Cu (I) fosfin komplekslerinin UV-Vis spektrometresi	99
4.3.4. Cu (I) fosfin komplekslerinin fotoluminesans spektrometresi	101
4.3.5. Cu (I) fosfin komplekslerinin dönüşümlü voltametri ölçümü	102
4.3.6. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının FESEM görüntüleri ...	106
4.3.7. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının EIS ölçümü.....	108
4.3.8. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının fotoelektrokimyasal ölçümü	111
4.4. ZnO, ZnO/Cu ₂ O 40 °C ve ZnO/Cu(L2) elektrotlarının fotoelektrokimyasal hücredeki etkinliklerinin karşılaştırılması	113
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	133
EKLER	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. Farklı elektrokimyasal çöktürme potansiyelinde (002) pikinin % üstünlük değerleri (Chander ve ark. 2008).....	33
Çizelge 2.2. Değişik sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan ZnO elektrotların E_g değerleri. (Li ve ark. 2013)	35
Çizelge 2.3. ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının Tauc metoduyla ZnO ve Cu ₂ O bölgelerinde hesaplanan E_g değerleri (Jiang ve ark. 2015).....	39
Çizelge 4.1. ZnO elektrotlarının hesaplanan abc parametreleri.	67
Çizelge 4.2. EIS ölçümünün Zview programı ile fit elde edilmesiyle ZnO elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreleri.	75
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu ₂ O elektrotlarının üstünlük (hkl) değerleri.....	84
Çizelge 4.4. EIS ölçümünün Zview programı ile fit elde edilmesiyle ZnO, ZnO/Cu ₂ O 40 °C, ZnO/Cu ₂ O 50 °C ve ZnO/Cu ₂ O 60 °C elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreler.....	93
Çizelge 4.5. EIS ölçümlerinin Zview programı ile fit elde edilmesiyle ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreler.....	111



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Suyun ayrıştırılmasında kullanılan fotoelektrokimyasal hücreler.....	3
Şekil 1.2.	n-tipi a) ve p-tipi yarı iletken materyallerin iki boyutlu enerji diyagramı	8
Şekil 1.3.	Si yarı iletkeninin elektronik band yapısı	8
Şekil 1.4.	ZnO' in molekül orbital diyagramı.	9
Şekil 1.5.	Yarı iletkendeki direkt ve direkt olmayan optik elektronik geçişlerinin gösterimi. Direkt olmayan elektron geçişinde gerekli bir fotonun $h\nu$ kadar enerjisi	10
Şekil 1.6.	n-tipi yarı iletkenini çözeltiye daldırıldıktan sonra dengeden önceki, karanlıkta dengede ve aydınlıktaki enerji seviyeleri	12
Şekil 1.7.	n-tipi ve p-tipi yarı iletken materyallerin serbest yük bölgesinde tükenme, aşırı tükenme, birikme ve dönüşüm tabaklarının enerji bandında meydana getirdiği band bükülmeleri verilmektedir	15
Şekil 1.8.	Yarı iletken elektrolit ara yüzeyinde oluşan Helmholtz tabaklarının gösterimi ve Helmholtz tabakaları arasında meydana gelen potansiyel düşüş.....	17
Şekil 1.9.	Fotoelektrokimyasal hücrelerin da fotoanot ve katotun birbirine galvanik bağlantı yapmadan önce a), karanlık ortamda fotoanot ve katotun birbirine temas ettirildiği b), aydınlık ortamda c) ve aydınlık ortamda uygulanan ön gerilim altındaki d) enerji seviyelerinin gösterimi.....	19
Şekil 1.10.	Bir n-tipi yarı iletkenin korozyona uğramadığı, anodik fotokorozyona ve katodik fotokorozyona uğramasının enerji seviyelerine göre gösterimi	21
Şekil 1.11.	Metal oksitinin yüzeyine duyarlı boyanın tutunmasının gösterimi.....	22

Şekil 1.12.	Bir yarı iletkenin güneşten gelen ışınlarından değişen dalga boyuna göre alınabileceği maksimum etkinliğin dalga boyuna göre değişimi.....	27
Şekil 1.13.	n-tipi ile p-tipinden oluşan ikili fotoanodundan oluşturulmuş fotoelektrokimyasal hücrenin enerji seviyelerinin gösterimi.....	28
Şekil 1.14	n-tipi ve duyarlı boyadan oluşan ikili fotoanotundan oluşturulmuş fotoelektrokimyasal hücrenin enerji seviyelerinin gösterimi	29
Şekil 2.1.	HMT içeren ve içermeyen $Zn(NO_3)_2$ içeren çözeltilerde elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri (Xu ve ark. 2010).	34
Şekil 2.2.	Elektrokimyasal olarak (a) 30, (b) 40, (c) 50, (d) 60, (e) 70, (f) 80, (g) 90 ve (h)100 °C de ITO üzerine sentezlenen Cu_2O filminin SEM görüntüleri (Jeong ve ark. 2013).....	37
Şekil 2.3.	N-719'un molekül yapısı (Grätzel 2003).	40
Şekil 2.4.	Cu(I) geçiş metali komplekslerinin oluşturulduğu ligandların molekül yapıları(Bessho ve ark. 2008)	41
Şekil 2.5.	Elektrot yüzeyine tutunan fonksiyonel grup (1,2 ve 3) ve yardımcı fonksiyonel grupların gösterimi (Klein ve ark. 2016)	42
Şekil 3.1.	L1 Sentezi	49
Şekil 3.2.	Cu(L1) Sentezi	50
Şekil 3.3	Cu(L2) Sentezi	51
Şekil 3.4.	Cu(L3) Sentezi	52
Şekil 4.1.	ITO çalışma elektrodunun 0,01M $Zn(NO_3)_2$ ve 0,01M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT içeren çözeltilerde 70 °C sıcaklıkta 0,0 V-1,5 V aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram	53

- Şekil 4.2. ITO çalışma elektroduna 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ 70 °C sıcaklıkta -0,7 V, -0,8 V, -0,9 V ve -1,0 V potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO' in akım yoğunluğu-zaman grafiği. 56
- Şekil 4.3. ITO çalışma elektroduna 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ 0,01 M HMT 70 °C sıcaklıkta -0,7 V, -0,8 V, -0,9 V ve -1,0 V potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO' in akım yoğunluğu-zaman grafiği. 58
- Şekil 4.4. ITO çalışma elektroduna 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ 70 °C sıcaklıkta -0,7 V(a-b) , -0,8 V(c-d), -0,9 V(e-f) ve -1,0 V(g-h) potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO' in 350 °C 3 saat boyunca tavlamaadan sonra alınan FESEM görüntüleri 62
- Şekil 4.5. 70 °C sıcaklıktaki 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT içeren çözeltiye daldırılan ITO çalışma elektroduna -0,7 V(a-b) , -0,8 V(c-d), -0,9 V(e-f) ve -1,0 V(g-h) potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO' in 350 °C 3 saat boyunca bekletildikten sonraki FESEM görüntüleri..... 64
- Şekil 4.6. ITO yüzeyine farklı çöktürme potansiyellerinde sentezlenen ZnO elektrotlarının 350 °C' de 3 saat boyunca beklettikten sonra alınan XRD ölçümlü..... 65
- Şekil 4.7. -0,8 V ta ITO üzerine çöktürülen ZnO nano çubuk elektrodunun (hkl) parametrelerinin üstünlük derecesinin gösterimi. 66
- Şekil 4.8. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano çubuk elektrotlarının 350 °C de 3 saat süre tavlamaadan sonra alınan UV-Vis spektrumu..... 68
- Şekil 4.9. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano çubuk elektrotlarının Tauc gösterimi. 69

Şekil 4.10. Farklı potansiyelerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü.	71
Şekil 4.11. Farklı potansiyelerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde 100 mW cm ⁻² güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c).	74
Şekil 4.12. Elektriksel eş değer devre.	74
Şekil 4.13. Farklı potansiyelerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde 100 mw cm ⁻² güneş ışığının kapatılıp açılması alınan düzgün taramalı voltamogramı.	76
Şekil 4.14. Farklı potansiyelerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının uygulanan ön gerilime karşılık gelen dönüşüm etkinliği.	77
Şekil 4.15. ZnO üzerinde pH 12 deki 1,5 M laktik asit ve 0,5 M Cu ₂ SO ₄ çöktürme banyosunda -0,4 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu ₂ O 30 °C, ZnO/Cu ₂ O 40 °C, ZnO/Cu ₂ O 50 °C ve ZnO/Cu ₂ O 60 °C elektrotların FESEM görüntüsü ve EDX sonuçları.	80
Şekil 4.16. O a) ve Zn b) atomları biten ZnO' in kristal yapısının gösterimi.	82
Şekil 4.17. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu ₂ O, ZnO/Cu ₂ O 30 °C, ZnO/Cu ₂ O 40 °C, ZnO/Cu ₂ O 50 °C ve ZnO/Cu ₂ O 60 °C elektrotların FT-IR spektrumu.	83
Şekil 4.18. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu ₂ O, ZnO/Cu ₂ O 30 °C, ZnO/Cu ₂ O 40 °C, ZnO/Cu ₂ O 40 °C, ZnO/Cu ₂ O 50 °C ve ZnO/Cu ₂ O 60 °C elektrotların XRD ölçümü.	83

- Şekil 4.19. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların UV-Vis spektrumu..... 86
- Şekil 4.20. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların Tauc gösterimi..... 87
- Şekil 4.21. Elektrokimyasal olarak sentezlenen Cu₂O elektrodunun 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü. 88
- Şekil 4. 22. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü. 89
- Şekil 4.23. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode ve faz açısı frekans b) eğrisi 91
- Şekil 4.24. ZnO (a), ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C (c) ve ZnO/Cu₂O 60 °C (b) elektrotları için elektriksel eşdeğer devre. 92
- Şekil 4.25. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altındaki akım yoğunluğu potansiyel eğrisi. 94
- Şekil 4.26. Fotoelektrokimyasal hücrede kullanılmak üzere hazırlanan ZnO, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların pH 5,5'te Ag/AgCl referans elektroduna göre ayarlanmış bant enerjilerinin gösterimi..... 95

Şekil 4.27.	Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu ₂ O 40 °C elektrodun 0,5 V uygulanan ön gerilim altında 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde a) 100 mW cm ⁻² güneş ışığı altında ve b) güneş ışığı-karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu zaman eğrisi.	96
Şekil 4.28.	1 mM Cu(L1) 1 mM Cu(L2) ve 1mM Cu(L3) komplekslerinin diklorometan çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu.	100
Şekil 4.29.	Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin Tauc gösterimi.	101
Şekil 4.30.	1 mM Cu(L1) 1 mM Cu(L2) ve 1mM Cu(L3) komplekslerinin diklorometan çözeltisi içerisindeki emisyon spektrumu.	102
Şekil 4.31.	1 mM Cu(MeCN) ₄ ve 1 mM Cu(L1) komplekslerinin 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren kuru diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.	103
Şekil 4. 32.	0,1 mM Cu(L2) ve 0,1 mM Cu(L3) komplekslerinin 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren kuru diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.	104
Şekil 4.33.	Sentezlenen Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin elektrotların pH 5,5'te Ag/AgCl referans elektroduna göre ayarlanmış bant aralıkları.	106
Şekil 4.34.	ZnO üzerine Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin bağlanmasının sistematik gösterimi	107
Şekil 4.35.	ZnO üzerine Cu(L2) ve Cu(L3) çöktürülmesi ile elde edilen ZnO/Cu(L2) (a-b) ve ZnO/Cu(L3) (c-d) elektrotlarının FESEM görüntüsü.	108
Şekil 4.36.	ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde 100 mW cm ⁻² güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c).	110
Şekil 4.37.	Elektriksel eş değer devre.	110

Şekil 4. 38. ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının 0,5 M Na₂SO₄ çözeltilinde 0,1 V aralıklarla 100 mW cm⁻² güneş ışığında ve karanlıkta alınan akım-yoğunluğu potansiyel eğrisi. 112

Şekil 4.39. Cu(L2) elektrodunun 0,6 V uygulanan ön gerilim altında 0,5 M Na₂SO₄ çözeltilinde a) 100 mW cm⁻² güneş ışığı-karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu zaman eğrisi 113





SİMGELER VE KISALTMALAR

AFAD	: Adsorplanan fotonun akım dönüşüm etkinliği
a	: Absorpsiyon katsayısı
CPE	: Sabit faz elementi
d	: kalınlık
DCM	: Diklorometan
DB	: Değerlik bandı
DHT	: Dış Helmholtz tabakası
D_y	: Duyarlı boya
D_y^+	: En yüksek yükseltgenme enerji seviyesine duyarlı boya
D_y^*	: Uyarılmış duyarlı boya
Et_3N	: Trietil amin
E_{Al}	: Elektron alıcı atomun enerji seviyesi
E_d	: Değerlik bandı enerji seviyesi
E_f	: Fermi enerji seviyesi
E_{fp}	: Anodik bozunma potansiyeli
E_g	: Değerlik ve iletkenlik bandı arasında kalan enerji değeri
E_v	: Elektron verici atomun enerji seviyesi
E_A	: Yükseltgenme potansiyeli
E_K	: İndirgenme potansiyeli
E_{ter}	: Pil potansiyeli
E_{ter}°	: Standart pil potansiyeli
E_{in}°	: Standart indirgenme potansiyeli
$E_{yük}^\circ$: Standart indirgenme potansiyeli
eV	: Elektron volt
F	: Faraday sabiti
FESEM	: Alan salınımlı taramalı elektron mikroskobu

FT-IR	: Foriyer Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GDH	: Güneş enerjisinin dönüşüm etkinliği
HMT	: Heksametilentetraamin
h	: Plankc sabiti
H ₂	: Hidrojen gazı
H ₂ O	: su
H ⁺	: Hidronyum İyonu
HCHO	: Formaldehit
h ⁺	: foton
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
İB	: İletkenlik bandı
İHT	: İç Helmholtz tabakası
<i>j</i>	: Akım yoğunluğu
K	: Kelvin
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
MLCT	: Metalden liganda elektron aktarımı
<i>n</i>	: Transfer edilen elektron sayısı
<i>n_i</i>	: İletkenlik bandında bulunan elektronlar yoğunluğu
<i>N_D</i>	: Yük taşıma elektron yoğunluğu
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OH ⁻	: Hidroksil İyonu
<i>p_i</i>	: Değerlik bandında bulunan elektronlar yoğunluğu
Pt	: Platin
<i>P_{H₂}</i>	: Hidrojen gazının kısmi basıncı
<i>P_{top}</i>	: Elektrot yüzeyine düşürülen ışığın gücü
<i>P_{O₂}</i>	: Oksijenin gazının kısmi basıncı
R	: Direnç
<i>R_{ct}</i>	: Yük transfer direnci

R_s	: Çözelti direnci
r	: Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektron geçişi
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
TC	: hkl baskınlık derecesi
ÖGHD	: Güneş ışığını hidrojen gazına dönüşüm etkinliği
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
UFAD	: Uyarılan fotonun akım dönüşüm etkinliği
q	: Elektron yükü
W	: Tükenme tabakası
V	: Potansiyel
V_H	: Helmholtz tabakasındaki potansiyel düşüş
n	: frekans
V_{fb}	: Flat band potansiyeli
XRD	: X-ışını kırınımı
ϵ_0	: Boşluktaki Geçirgenlik
ϵ_s	: Yarı iletkenin dielektrik sabiti
F_a	: Fotoanotun iş fonksiyonu
F_k	: Fotokatotun iş fonksiyonu
DG°	: Standart serbest entalpi
h	: Aşırı gerilim
g	: İyonik şiddet
m°	: Standart kimyasal potansiyel
t	: Sıralı kristalin ortalama boyutu
q	: Bragg açısı
β	: XRD ölçümdeki şiddet
l	: Dalga boyu



1. GİRİŞ

Hidrojen gazı yüksek ısı kapasitesine sahip olup, çevreyi kirletmeyen ve oldukça hafif bir gaz (0,08988g/L) olması nedeniyle geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Şu an Dünya enerjisinin oldukça büyük kısmı fosil temelli yakıtlardan sağlanmaktadır. Son yıllarda, fosil yakıtların karbon dioksit salınımı nedeniyle küresel ısınmaya neden olması ve küresel çapta fiyatının genellikle dalgalanmasından dolayı ülkelerin uzun vadeli enerji projelerinde yerini dolduracak bir yakıt arayışını ortaya çıkarmaktadır. 2017 yılında Hidrojen konseyi tarafından açıklanan 2050 planlarında hidrojen ile çalışan 400 milyon araba, 20 milyon kamyon ve 5 milyon otobüsün piyasa sürülmesi ve bu taşıma sektörünün %25 karşılık geldiği açıklanmıştır. Bu katkının karbon salınımının 1/3 oranında azalmasına ve Dünya'nın sıcaklığının 2 °C düşürülmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Şuan itibariyle hidrojen yakıtı ile çalışan araçlar Amerika, Almanya, Japonya ve Güney Kore gibi gelişmiş ülkelerde kullanılmakta ve oluşturulan hidrojen istasyonları ile araçların yakıt ihtiyaçları karşılanmaktadır.

Hidrojenin % 48'i doğal gaz, % 30'u petrol, % 18'i kömür ve % 4'ü sudan üretilmektedir (Le Duigou ve ark. 2011). Yıllık üretilen hidrojen şuan kullandığımız enerjinin ancak % 2' lik kısmına karşılık gelmektedir (Ghandehariun ve ark. 2010). Görüldüğü gibi, mevcut yıllık hidrojen üretiminin büyük bir kısmı karbondioksit salınımına neden olan fosil yakıtlardan kaynaklardan üretilmektedir. Dünyanın 3/4 ünün sular ile kaplı olması ve tükenme riskinin olmaması nedeniyle sudan hidrojen üretimi oldukça fazla öneme sahiptir. Suyu kullanarak çevre dostu hidrojen üretilmesi elektrokimyasal, termokimyasal, hibrit, radyokimyasal ve fotoelektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmektedir (Özcan ve ark. 2014). Bu metotlar arasında fotoelektrokimyasal yöntem yenilenebilir enerji kaynağı olan güneşin kullanılması nedeniyle öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, günümüz itibariyle fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılması kullanılan elektrodun

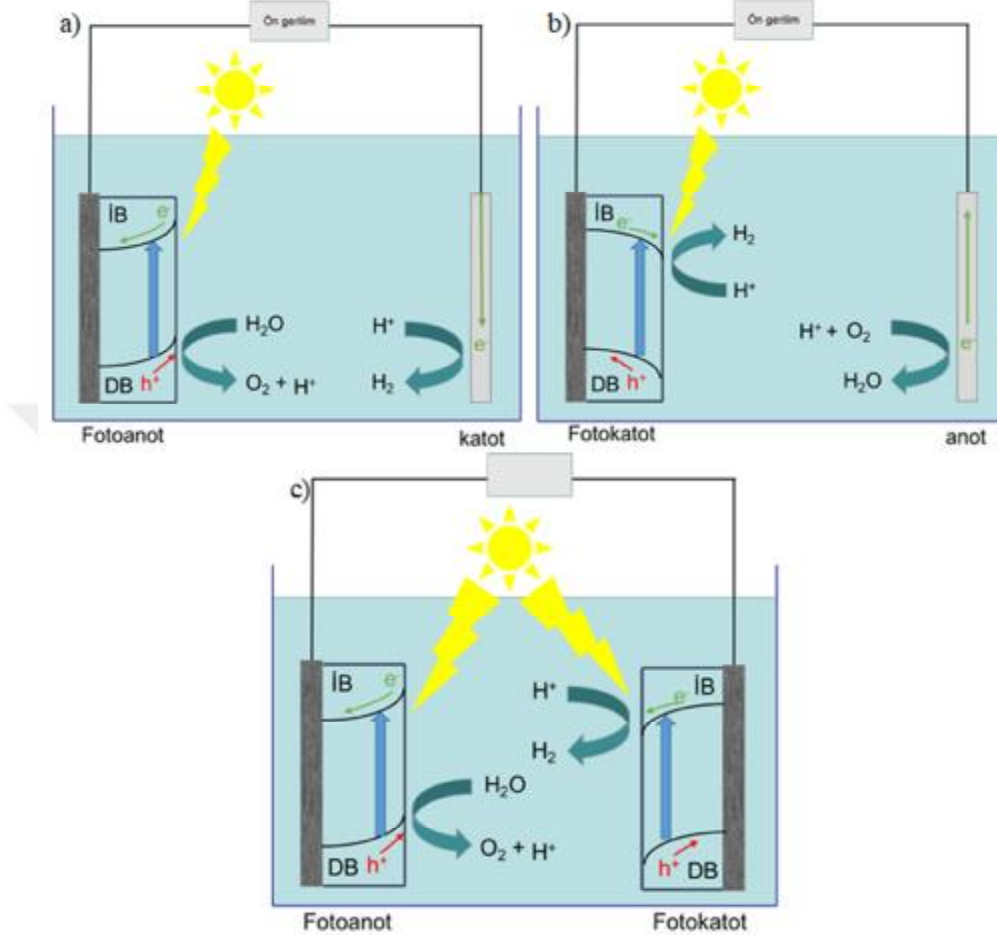
yaklaşık 4 \$ kg⁻¹ civarında ve yapılan çalışmalarla bu fiyatın düşürülmesi planlanmaktadır (Yılmaz ve ark. 2016).

1.1. Fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretilmesi

Fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılmasında, elektrot olarak yarı iletkenler kullanılmaktadır. Bu hücrede kullanılan yarı iletkenlerin üzerine güneş ışığının düşürülmesiyle ve dışarıdan uygulanan ön gerilim yardımıyla suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Güneş enerjisi kullanarak fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretilmesi ilk olarak Honda ve arkadaşları tarafından farklı yapıdaki materyallerin fotoelektrokimyasal hücredeki performansları araştırılmıştır (Fujishima ve ark. 1972; Watanabe ve ark. 1974). Literatürde, güneş enerjisi kullanarak fotoelektrokimyasal yolla, suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen elde edilmesi konusunda birçok çalışma bulunmaktadır (Ali ve ark. 2017; Ren ve ark. 2017; Varadhan ve ark. 2017; Zhang J. ve ark. 2017; Zhang X. ve ark. 2017).

1.1.1. Fotoelektrokimyasal hücre

Fotoelektrokimyasal hücre fotoanot-katot, fotokatot-anot ve fotoanot-fotokatot olmak üzere üç farklı şekilde oluşturabilmektedir. Şekil 1.1.' de suyun ayrıştırılmasında kullanılan üç farklı fotoelektrokimyasal hücre verilmektedir. Şekil 1.1 (a,b)'de verilen fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan Pt levha karşı elektrot olarak ve kullanılan yarı iletkenlerin n-tipi ve p-tipi cinsine göre sırasıyla fotoanot ve fotokatot olarak kullanılmaktadır. Bu iki tip fotoelektrokimyasal hücrelerde suyun ayrıştırılması için dışarıdan ön gerilim uygulanması gerekmektedir. Diğer fotoelektrokimyasal hücrede ise, iki yarı iletken olduğu için güneş ışığı altında suyun ayrıştırılması ön gerilim uygulanmadan gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 1.1. Suyun ayrıştırılmasında kullanılan fotoelektrokimyasal hücreler (Abe, 2010).

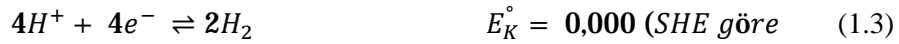
Şekil 1.1 a) verilen fotoelektrokimyasal hücrede güneş ışığının elektrot yüzeyine düşürülmesiyle n-tipi yarı iletkenin değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçerken, değerlik bandında oluşan holler elektrot yüzeyinde suyun oksijen gazına yükseltgenmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda, değerlik bandındaki elektronlar uygulanan ön gerilimle birlikte katot yüzeyine gelip hidrojen gazının üretimi gerçekleştirilmiş olur. Şekil 1.1 b)' de oluşturulan fotoelektrokimyasal hücrede p-tipi yarı iletken katotta kullanılmaktadır. Ön gerilim

ile birlikte anot yüzeyinde suyun oksijen gazına yükseltgenmesi sağlanır ve suyun yükseltgenmesinden elde edilen elektron katot yüzeyine taşınır. Güneş ışığının elektrot yüzeyine gelmesiyle p-tipi yarı iletkenin değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektronlar ve anot üzerinden gelen elektronlar fotokatot yüzeyinde hidrojen üretimini gerçekleştirmiş olur. Şekil 1.1 c)' de ön gerilim uygulanmadan oluşturulan fotoelektrokimyasal hücrede ise n-tipi yarı iletken fotoanot olarak kullanılırken, p-tipi yarı iletken ise fotokatot olarak hücrede kullanılır. Fotoanot ve fotokatot yüzeyine güneş ışığının düşürülmesi ile birlikte her iki elektrotta da değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına taşınırlar ve fotoanodun değerlik bandında oluşan holler elektrot yüzeyinde suyun oksijene yükseltgenmesini gerçekleştirirler. Ayrıca, fotoanodun iletkenlik bandındaki elektronlar katotta yüzeye gelir ve fotokatodun iletkenlik bandında oluşan elektronlar ile birlikte fotoanodun yüzeyinde hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş olur.

Suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılması bazik ve asidik ortamda farklı yükseltgenme indirgenme tepkimeleri üzerinden gerçekleşmektedir. Bazik ortamda gerçekleşen tepkime aşağıda verilmektedir;



Asidik ortamda gerçekleşen tepkimeler;



Suyun ayrıştırılması için gerekli serbest entalpi değeri (ΔG°) transfer edilen elektron sayısı, faraday sabiti ve standart tersinir pil potansiyeli (E_{ter}°) ile belirlenebilir;

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E_{ter}^\circ \quad (1.5)$$

Suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılması için gerekli olan minimum enerji değeri $+237 \text{ kJ mol}^{-1}$ dır. ΔG° değerinin pozitif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

Fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılması için kullanılan yarı iletken materyalin band aralığının en az $\sim 1,9 \text{ eV}$ (652 nm) olması gerekmektedir. Aynı zamanda, bu yarı iletkenin değerlik bandının suyun yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif ve iletkenlik bandının suyun indirgenme potansiyelinden daha negatif değerde olması gerekmektedir. Eğer kullanılan yarı iletkenin band aralığı $1,9 \text{ eV}$ ' tan daha yüksek ise Şekil 1.1 a,b)' de gösterildiği gibi fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılması için dışarıdan ön gerilim uygulanması gerekmektedir. Enerji verimliliğinin artırılması için bu ön gerilimin daha az uygulanması yarı iletken üzerine doplama (Sharma ve ark. 2017; Srinivasan ve ark. 2017) duyarlı boyalar (Chowdhury ve ark. 2011; Zhu ve ark. 2011) veya uygun band aralığında başka bir yarı iletken ile ikili yapı oluşturulmasıyla gerçekleştirilebilir (Frade ve ark. 2016; Miccoli ve ark. 2016; Vuong ve ark. 2016).

1.1.2. Yarı iletken materyaller

Metallerin elektronik özellikleri band modeli ile açıklanır. Bu modelde, atomik çekirdeğin oluşturduğu elektriksel alanda hareket eden elektronların davranışını ve elektronların sıralanmasını ifade eder. İzole edilmiş atomlar boş ve dolu orbitalleri ile karakterize edilirken, oluşturulan molekül orbital formu bir kafes içerisinde $\sim 5 \cdot 10^{22} \text{ atom cm}^{-3}$ olarak örneklendirilebilir. Elektronla dolu bağ

yapan orbitaller değerlik bandı (E_d) olarak adlandırılırken, elektron bulunmayan ve bağ yapmayan orbitaller ise iletkenlik bandı (E_i) olarak adlandırılır. Bu iki band arasında kalan enerji farkı yasak band aralığı ve ya band aralığı (E_g) olarak adlandırılır, birimi eV cinsinden verilir. Materyalin elektriksel ve optik özelliği band aralığına bağlı olarak değişir.

Eğer materyalin band aralığı çok küçük ($E_g \ll hn$) ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbiri içerisine girmiş halde bulunur ve bu materyal iyi elektrik iletkenliği gösterir (örnek Ag, Cu). Bu durumda, değerlik bandı ile iletkenlik bandının enerji seviyeleri birbirine çok yakındır ve elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek materyalin iletken olmasını sağlar. Bunu tersine, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı oldukça fazla ise ($E_g \gg hn$) ve dışarıdan enerji uygulanmasına rağmen iki enerji seviyesinde elektron geçişi sağlanmıyorsa bu materyaller yalıtkan olarak adlandırılır.

Yukarıda bahsedilenlerden farklı olarak, değerlik bandında bulunan elektronların, dışarıdan termal veya ışık enerjisi tarafından uyarılmasıyla değerlik bandına geçmesiyle iletkenlik sağlanır. Bu materyaller yarı iletken olarak adlandırılır. Değerlik bandından elektronun transfer olması ile birlikte elektron boşlukları oluşur, bu boşluklar hol olarak adlandırılır. Elektron ve holler bir yarı iletkende yük taşıyıcıları olarak tanımlanır ve kendi aralarında dinamik denge içerisinde bulunurlar. Yük taşıyıcıların yoğunluğu iletkenlik bandı bulunan elektronlar için n_i ve değerlik bandındaki holler için p_i olarak gösterecek olursak ve bu yük taşıyıcılarının bir sabite bağlı olarak dengede olduğunu şu eşitlikle ifade edebiliriz:

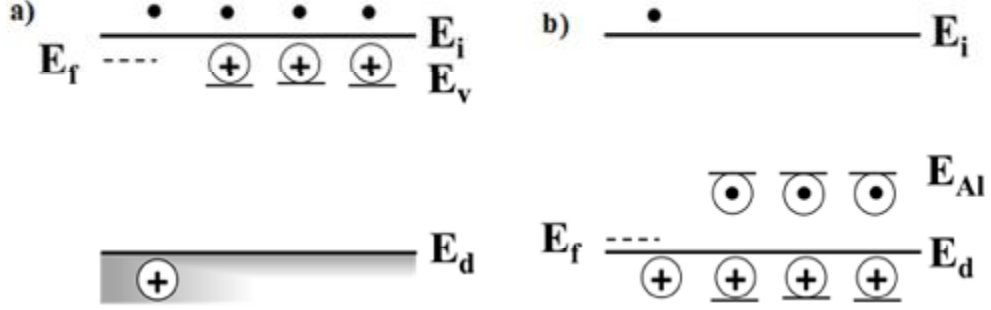
$$n_i = p_i @2,5 \cdot 10^{19} e^{\left(\frac{-E_g}{2hv}\right)} \text{ cm}^{-3} \text{ (yaklaşık } 25 \text{ }^\circ\text{C de)} \quad (1.6)$$

Örneğin bu değer Si için $n_i = p_i @1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ dür.

Bir yarı iletkenin tanımlanması en önemli ifadelerden biride Fermi enerjisi (E_f) seviyesidir. Bu değer, 0 K' de en yüksek enerjili dolu orbitalinin enerjisi olarak tanımlanır. E_f değeri iletken materyallerde iç içe girmiş halde bulunan iletkenlik bandı ile değerlik bandının enerji seviyesindedir. Ancak, E_f ' nin enerji değeri yarı iletkenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunur. E_f seviyesi materyale göre değişir.

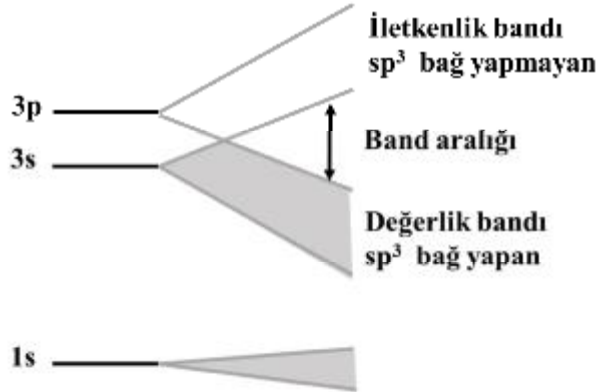
Si ve Ge gibi 4A grubu elementlerine elektronik geçişlerin artırılması için 3A ve ya 5A grubu elementlerinin katkılanmasıyla değişik elektronik özellikler kazandırılabilir. Şekil 1.2. a) n-tipi b) p-tipi yarı iletkenin iki boyutlu enerji band diyagramı verilmiştir. Burada katkılanan elementlerin iletkenlik bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki holler elektron verici ve alıcı olarak adlandırılırlar. Örneğin 5A grubu elementi olan As, Si kristal yapısında çok az miktarda Si atomuna katkıldığında daha fazla değerlik elektronuna sahip olduğu için elektron vericisi atom (E_v) olarak davranır. E_v enerji seviyesi Si iletkenlik bandının hemen altında bulunur. Verici atomların çoğu oda koşullarında iyonlaşarak Si' un iletkenlik bandına elektronlar taşınırken, verici atomun enerji seviyesinde pozitif yüklü holler meydana gelir. Burada katkılanmış Si materyalin iletkenliği elektronlar üzerinden gerçekleştiği için çoğunluk yük taşıyıcıları olarak tanımlanır. Değerlik bandında az miktarda oluşan holler yük taşınmasında az katkıda bulunduğu için azınlık yük taşıyıcıları olarak adlandırılır. Si atomunun verici atom ile katkılanmasıyla materyal n-tipi yarı iletken olarak ifade edilir.

Eğer elektron alıcı atom olarak 3A grubundan Ga elementi Si kristalinde katkılanırsa alıcı atomun enerji seviyesi (E_{Al}) Si' un değerlik bandının hemen üzerinde yer alır. Elektronlar termal olarak uyarıldıklarında Si değerlik bandındaki elektronlar alıcı atomun enerji seviyesine transfer olurken Si' un değerlik bandında pozitif yüklü holler meydana gelir. Bu durumda değerlik bandındaki holler yük taşınmasında çoğunlukta rol alırken, iletkenlik bandındaki elektronlar yük taşınması azınlıkta gerçekleşir. Alıcı atom katkılanmasıyla materyal p-tipi yarı iletken olarak tanımlanır.



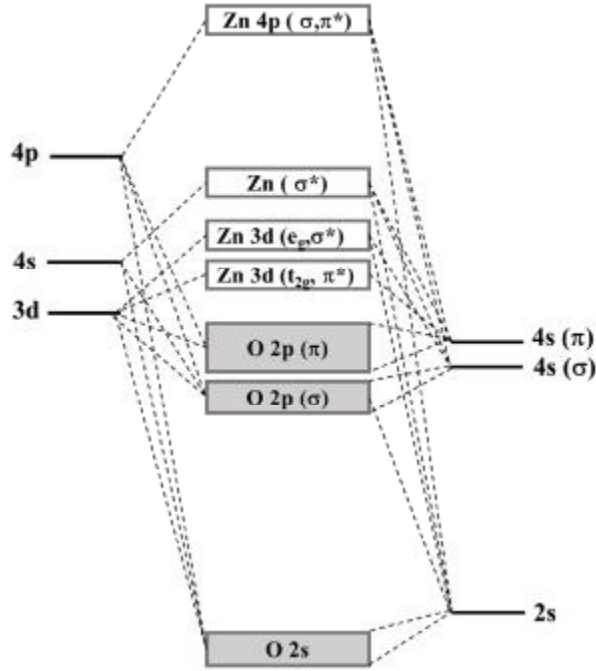
Şekil 1.2. n-tipi a) ve p-tipi yarı iletken materyallerin iki boyutlu enerji diyagramı(Bard ve ark. 2001).

Si ve Ge gibi yaygın olarak bilinen yarı iletkenler kovalent bağlı yarı iletkenlerdir. Örneğin, Si dış kabuktaki 3s ve 3p orbitalleri sp^3 hibritleşmesi için birleşirler. Komşu sp^3 orbitalleri bağ yapan ve bağ yapmayan orbitalleri değerlik bandı ve iletkenlik bandı oluşturmak üzere etkileşime girerler. Şekil 1.3.' de Si elektronik band yapısı verilmektedir. Kovalent yapılı bu tür yarı iletkenlerde hibritleşme sonucunda elektronların bulunduğu orbitalleri değerlik bandını oluştururken, elektronların yerleşmediği orbitalleri de yarı iletkenin iletkenlik bandını oluştururlar.



Şekil 1.3. Si yarı iletkeninin elektronik band yapısı (Van de Krol ve ark. 2012).

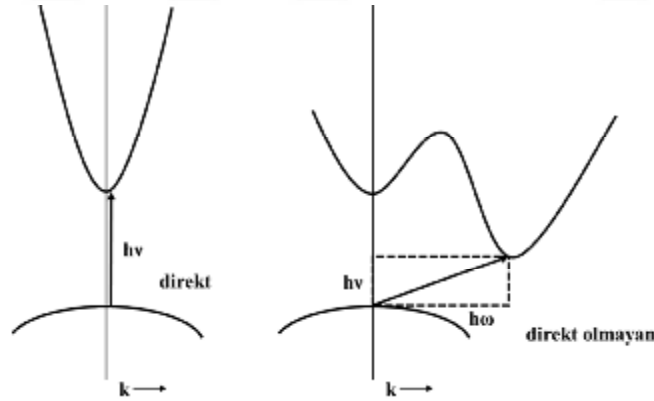
Metal oksit yarı iletkenlerde bağ yapma 4A grubu yarı iletkenlerden farklıdır. Bu yarı iletkenlerde oksijen herhangi bir metale göre daha fazla elektronegatif olduğu için değerlik elektronları kısmen veya tamamen oksijen atomunun orbitallerinde bulunur. Bu nedenle, metal oksit bağ yapısı oldukça polar veya iyoniktir. Metal oksitlerin kalitatif band yapısı, sahip oldukları atomik enerji seviyelerinden oluşturulan molekül orbital diyagramı ile elde edilebilir. Şekil 1.4.'de ZnO in molekül orbital diyagramı verilmektedir. Burada O' nin 2p orbitalleri bağ yapan orbitalleri oluştururken, Zn' nun 3d orbitalleri ise bağ yapmayan orbitalleri oluşturmaktadır. Oksijenin 2p ve 2s orbitallerinde bulunan elektronlar dışarıdan gelen foton ve ya ısı ile birlikte Zn metalinin 3d orbitallerine geçerek elektron geçişleri gerçekleşir. Böylece yarı iletken materyal iletkenlik özelliği kazanmış olur.



Şekil 1.4. ZnO' in molekül orbital diyagramı.

1.1.2.1. Yarı iletken materyallerin band aralığının belirlenmesi

Yarı iletkenlerin band aralıkları, fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasındaki performansının en önemli kriterini oluşturmaktadır. Bunun için yarı iletkenin optik elektronik geçişlerinin açıklanması gerekir. Şekil 1.5.'de yarı iletkendeki direkt ve direkt olmayan optik elektronik geçişlerinin gösterimi verilmektedir. k vektörünün üzerinde bulunan, değerlik bandının sahip olduğu en yüksek enerji değeri ile iletkenlik bandının en düşük olduğu enerji değeri arasında kalan optik elektron geçişi direkt elektron geçişi olarak adlandırılır. Direkt elektron geçişi, materyalin kristal momentinde herhangi bir değişikliğe gerek duyulmadan E-k düzleminde gerçekleşir. Bunun tersine, elektronik geçiş E-k düzleminde değilse ve materyalin kristal momentinde herhangi bir değişiklik oluyorsa bu optik elektronik geçiş direkt olmayan elektron geçiş olarak tanımlanır. Fotonların çok az momentum taşımalarından dolayı, direkt olmayan elektron geçişleri çok az ihtimalle gerçekleşir. Sonuç olarak, direkt olmayan elektron geçişlerindeki absorpsiyon katsayısı direkt elektron geçişlerine göre daha azdır.



Şekil 1.5. Yarı iletkenlerdeki direkt ve direkt olmayan optik elektronik geçişlerinin gösterimi. Direkt olmayan elektron geçişinde gerekli bir fotonun $h\omega$ kadar enerjisi (Van de Krol ve ark. 2012)

Yarı iletken materyalin optik band aralığı Uv-Vis spektrometresi ile absorpsiyon katsayısının dalga boyuna bağlı değişiminden belirlenebilir (Gao ve ark. 2006);

$$\alpha = 2,303 \frac{\text{absorbans}}{d} \quad (1.7)$$

Burada, α absorpsiyon katsayısı, d tabanlık üzerine kaplanan yarı iletken kalınlığı (cm). α değerinin dalga boyuna karşı değişimim enerji cinsinden şu şekilde yazılabilir;

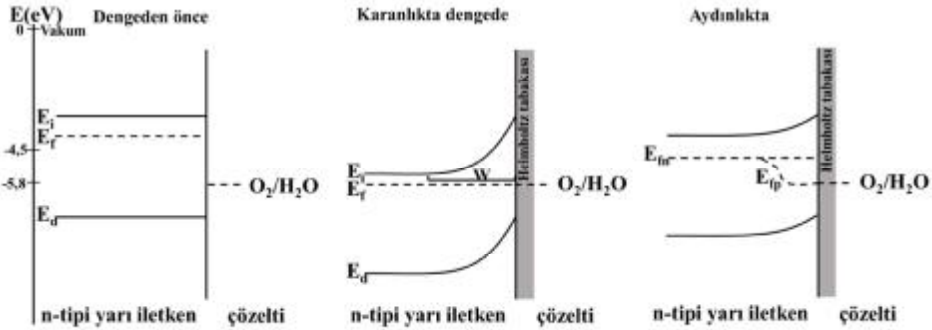
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (1.8)$$

Burada, h Planck sabiti, n frekans, A yarı iletkene bağlı sabit ve n yarı iletkendeki elektronik geçişi göstermektedir. n değeri elektronik geçişe göre değişebilmektedir. n : direk geçiş için 1/2; yasak direk geçiş 3/2; direk olmayan geçiş 2; direk olmayan yasak geçiş için 2/3 kullanılmaktadır. Direkt olmayan elektron geçişlerin belirlenmesi için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ karşı $(h\nu)$ grafiğe geçirilerek ve direk elektron geçişini de $(\alpha h\nu)^2$ karşı $(h\nu)$ grafiğe geçirilerek hesaplama yapılır. Bu gösterim literatürde Tauc eğrisi olarak adlandırılır.

Yarı iletken materyallerin elektronik band yapılarından bir diğer önemli parametre ise yük taşıyıcıların hızıdır. Yük taşıyıcıların hızı iletkenlik ve değerlik bandlarının kalınlıkları ile ilişkilidir. Materyallerin geniş band yapıları yüksek bir yük taşıyıcısı hızı olduğunu gösterir. Fotoelektrokimyasal hücrelerde yük taşıyıcılarının hızının oldukça fazla olması istenir. Yük taşıyıcılarının hızı artıktıkça fotoelektrokimyasal hücreden daha fazla elektron geçmesiyle katot yüzeyinde suyun hidrojen üretimi artırılmış olur. Fotoelektrokimyasal hücrelerde genellikle kullanılan TiO_2 (anataz) $0,002 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iken, ZnO (wutrzite) $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ yük taşıyıcı hızına sahiptir (Brus, 1984; Sze ve ark. 2006).

1.1.2.2. Yarı iletkenlerde serbest yük bölgesi ve band bükülmesi

Yarı iletkenlerin en önemli anahtar özelliklerinden biri de serbest yük bölgesinin oluşmasıdır. Fotoelektrokimyasal hücrelerde güneş enerjisinin hidrojen gazına dönüşüm etkinliği, ışık yoluyla uyarılmış elektron ve hollerin ayrışma etkinliği veya yeniden düzenlenmesinin engellenmesi bu anahtar özelliğe bağlıdır. Bir yarı iletken herhangi bir çözeltilere daldırılmasa bile dışarıda havanın nemine maruz bırakıldığında su molekülleri yarı iletkenin yüzeyine aktif şekilde adsorplanabilir ve yüzeyde oluşan katmanın uç kısımlarında -OH grupları bulunabilir. Yüzeye adsorplanan suyun ile yarı iletkeninin elektrokimyasal potansiyeli farklı olduğu için iki faz arasındaki yük akışı sistem dengeye ulaşana kadar devam eder. Bu durum iki yarı iletkenin birbiri ile temas ettirilmesi sonucunda da meydana gelebilir. Bu iki durum dışında, fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılması, sulu çözeltilerde olduğu için ek olarak yarı iletkenlerin çözeltilerindeki davranışları da incelenmelidir.



Şekil 1.6. n-tipi yarı iletkenini çözeltilere daldırıldıktan sonra dengeden önceki, karanlıkta dengede ve aydınlıkta enerji seviyeleri (Jiang ve ark. 2017).

Şekil 1.6. n-tipi yarı iletkenin çözeltilerine daldırıldığında karanlık ortamda dengeye gelmeden önce, karanlıkta dengeye geldiğinde ve aydınlık ortamdaki enerji seviyelerinin gösterimi verilmektedir. Bir yarı iletken çözeltilere daldırıldığı zaman, iki faz arasında elektrokimyasal denge kurulması için

elektrokimyasal değerlerin eşit olması gerekir. Elektrokimyasal değer yarı iletken için E_f değeri iken, çözelti için indirgenecek veya yükseltgenecek türün potansiyel değeridir. Şekil 1.6.' da görüldüğü gibi sistem dengede gelmeden önce n-tipi yarı iletkenin E_f değeri iletkenlik bandının altında yer alırken, suyun yükseltgenme potansiyeli bu enerji değerinin de altında yer almaktadır. Elektrot çözeltiye karanlık ortamda daldırıldığında yarı iletkenin elektrokimyasal potansiyeli yüksek olduğu için elektronlar yarı iletkenin çözelti fazına doğru hareket ederler. Bu durumda, yarı iletkenin çözeltiye temas ettiği kısmı pozitif yüklenirken, çözelti kısmı ise negatif yüklenir. Bu pozitif yüklü kısım tükenme tabakası (W) olarak adlandırılır. Yarı iletkendeki aşırı yük metalde olduğu gibi yüzeyde bulunmaz, ancak bunun yerine bir serbest yük bölgesi içinde dağıtılır. Bu yük dağılımının benzeri de çözeltinin Helmholtz tabakasında meydana gelir. Yarı iletkenin serbest yük bölgesinde oluşan elektriksel alan, elektronların elektrokimyasal potansiyelini etkiler. Bundan dolayı, serbest yük bölgesinde yarı iletkenin band enerjileri iç kısımdaki (band enerji seviyelerinden farklılık gösterir. Pozitif yüklü serbest yük bölgesinden yarı iletkenin iç kısmına doğru ilerledikçe band enerjisi daha negatife kayması nedeniyle iletkenlik band enerji seviyesinin doğrusallığı bozulur. Bu doğrusallığın bozulması band bükülmesi olarak adlandırılır. Bu durumda, yarı iletkenin yükü çözeltiye göre daha pozitif olması nedeniyle band yukarı doğru bükülür. Yarı iletkenin iç kısımlarına doğru ilerledikçe serbest yük bölgesinin oluşmadığı kısımda band bükülmesi oluşmaz. İletkenlik bandının enerji seviyesi flat band potansiyeli (V_{fb}) olarak adlandırılır. Bir yarı iletkenin V_{fb} değeri Mott-Schottky eşitliği ile hesaplanabilmektedir (Bard ve ark. 2001; Rokade ve ark. 2016);

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \varepsilon_0 \varepsilon_s N_D} \left[V - V_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right] \text{ (n-tipi yarı iletken için)} \quad (1.9)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \varepsilon_0 \varepsilon_s N_D} \left[V_{fb} - V - \frac{k_B T}{q} \right] \text{ (p-tipi yarı iletken için)} \quad (1.10)$$

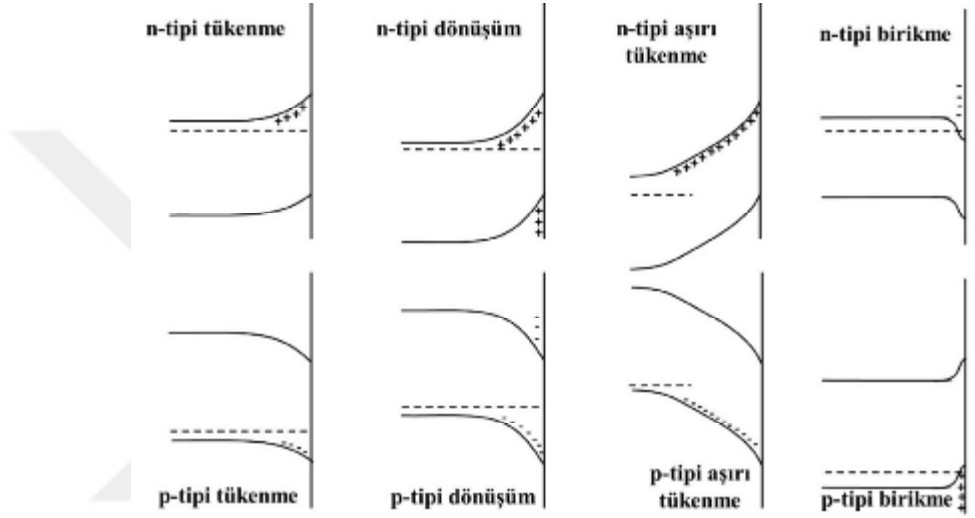
Burada, ϵ_0 boşluktaki geçirgenlik, ϵ_s yarı iletkenin dielektrik sabiti, q elektronun yükü, T sıcaklık, k_B Boltzman sabiti, W tükenme tabakasının genişliği, N_D yük taşıma yük yoğunluğu ve C farklı potansiyelerde elektrot elektrolit ara yüzeyinde oluşan kapasitans. Mott-Schottky eşitliğinden V_{fb} değeri, C^{-2} karşı uygulanan potansiyeller grafiğe geçirilerek belirlenebilmektedir.

Bu sistem aydınlık ortama alındığında yarı iletkenin E_f değeri serbest yük bölgesinde suyun O_2/H_2O elektrokimyasal potansiyel değerine eşit olur. Buradaki enerji değeri anodik bozunma potansiyeli (E_{fp}) olarak adlandırılır.

1.1.2.3. Yarı iletkende tükenme, birikme ve dönüşüm bölgesi

Serbest yük bölgesinde tükenme bölgesi gibi aşırı tükenme, birikme ve dönüşüm tabakaları da oluşmaktadır. Şekil 1.7.' de n-tipi ve p-tipi yarı iletkenin serbest yük bölgesinde tükenme, aşırı tükenme, birikme ve dönüşüm bölgelerinin enerji bandlarında meydana getirdiği band bükülmeleri verilmektedir. Eğer n-tipi yarı iletken için yüzeye adsorbe olan negatif türlerin sayısı artarsa, E_f düzeyi bant aralığının ortasından geçer ve yarı iletkenin yüzey bölgesinde p-tipi yarı iletkene dönüşür. Bu durum yarı iletken dönüşümü, bu tabakaya ise dönüşüm tabakası adı verilir. Bir p-tipi yarı iletkende de dönüşüm tam tersi olarak gerçekleşir. Dönüşüm tabakası her zaman olması olası değildir. Dönüşüm tabakasındaki çoğunluk yük taşıyıcıları termal olarak oluşandan daha fazla tükeniyor ise serbest yük bölgesinde dönüşüm tabakası oluşmaz. Ancak bu bölgede derin tükenme bölgesi oluşur. Derin tükenme bölgesi, E_g değerinin 2 eV fazla fotoelektrot materyallerinde oldukça yaygın olarak rastlanan bir durumdur. Bununla birlikte derin tükenme tabakası, yüzeye adsorbe olan türlerinin azınlık yük taşıyıcıları tarafından hızlı bir şekilde yükseltgemesi veya indirgemesiyle oluşmaktadır. Bir n-tipi yarı iletkenin (p-tipi yarı iletkende) yüzeyine aşırı pozitif yükün adsorbe olması (aşırı negatif yük) nedeniyle, yüzeyde oluşan bu aşırı yüke karşılık olarak serbest çoğunluk yük taşıyıcıları yüzeye doğru gelerek birikme tabakasını oluştururlar. Eğer n-tipi yarı iletkende V_{fb} değerinden daha negatif potansiyel uygulanırsa elektronlar yarı

iletken yüzeyinde bir birikme tabakası oluştururlar. Bu durumda yarı iletken bozulmaya uğrar ve metal gibi davranmaya başlar. Aynı durum p-tipi yarı iletken için de geçerlidir. Eğer p tipi yarı iletkenin V_{fb} değerinden daha pozitif potansiyel uygulanırsa, birikme tabakası oluşarak, yarı iletken bozunur ve metal gibi davranmaya başlar.



Şekil 1.7. n-tipi ve p-tipi yarı iletken materyallerin serbest yük bölgesinde tükenme, aşırı tükenme, birikme ve dönüşüm tabakalarının enerji bandında meydana getirdiği band bükülmeleri verilmektedir (Van de Krol ve ark. 2012)

Bir yarı iletkenin serbest yük bölgesindeki N_D değeri ve tükenme bölgesi (W) şu eşitlikler (1.9-10) ile hesaplanabilmektedir.

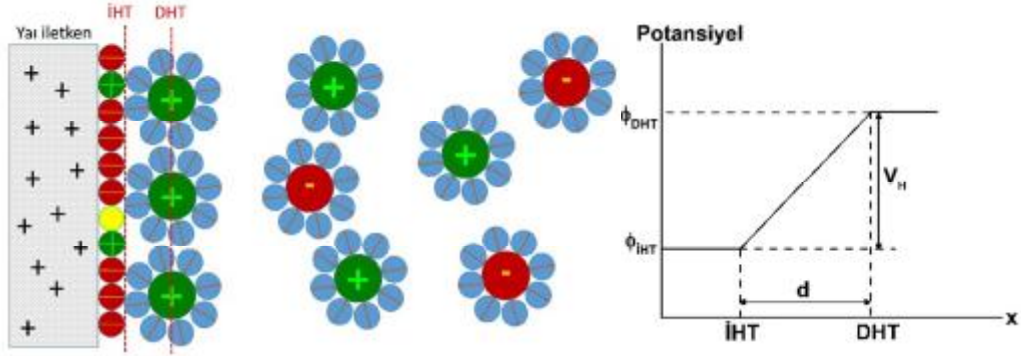
$$N_D = \frac{2}{q \varepsilon_0 \varepsilon_s m} \quad (1.11)$$

$$W = \left[\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_s}{q N_D} (V - V_{fb}) \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

Burada m ile gösterilen sembol, Mott-Schottky eşitliği kullanılarak C^{-2} karşı uygulanan potansiyeller grafiğe geçirildiğindeki eğrinin eğimini ifade etmektedir. Eğrinin eğiminden N_D değeri ve bu değeri eşitlik 1.12'de kullanarak bir yarı iletkenin tükenme bölgesi belirlenebilmektedir.

1.1.2.4. Yarı iletken/elektrolit ara yüzeyi

Buraya kadar çözelti içerisindeki yarı iletkenin gösterdiği davranıştan bahsedilmişti. Bu kısımda ise yarı iletkenin çözelti içerisine daldırılmasıyla çözelti içerisinde gerçekleşen olaylardan bahsedilecektir. Şekil 1.8.' de yarı iletken/elektrolit ara yüzeyinde oluşan Helmholtz tabakaları ve Helmholtz tabakaları arasında meydana gelen potansiyel düşüş verilmektedir. Bir n-tipi yarı iletkenin E_f değeri O_2/H_2O elektrokimyasal potansiyelinden daha yüksektir. Bundan dolayı elektronlar, elektrot yüzeyinden çözeltiliye doğru transfer olur. Böylece, serbest yük bölgesinde tükenme tabakası oluşur ve yarı iletkenin çözelti kısmı pozitif yükle yüklenirken, çözelti içerisindeki hidroksit anyonları elektrot yüzeyine adsorbe olur. Bu tabaka İç Helmholtz Tabakası (İHT) olarak adlandırılır. Ayrıca bu tabakaya özel adsorbe türlerinin ve protonun yüzeyde tutunması da söz konusudur. Su molekülleri tarafından sarılmış anyon ve katyonlar ise yük denkliliğini sağlamak için elektrot yüzeyine moleküllerinin atomik çapı mesafesinde yaklaşır. Bu tabakaya da Dış Helmholtz Tabakası (DHT) adı verilir. İHT ve DHT merkezinde geçen ve iki tabaka arasında kalan tabaka ise Helmholtz tabakası olarak tanımlanır. Su molekülleri ile sarılı diğer anyon ve katyonlar ise yarı iletken ile elektrolit arasında yük denkliliğini sağlamak üzere çözeltilinin iç kısımlarına kadar uzanır.



Şekil 1.8. Yarı iletken elektrolit ara yüzeyinde oluşan Helmholtz tabakalarının gösterimi ve Helmholtz tabakaları arasında meydana gelen potansiyel düşüşü (Van de Krol ve ark. 2012).

İHT ve DHT aralarında potansiyel düşüşü şu şekilde hesaplanabilir;

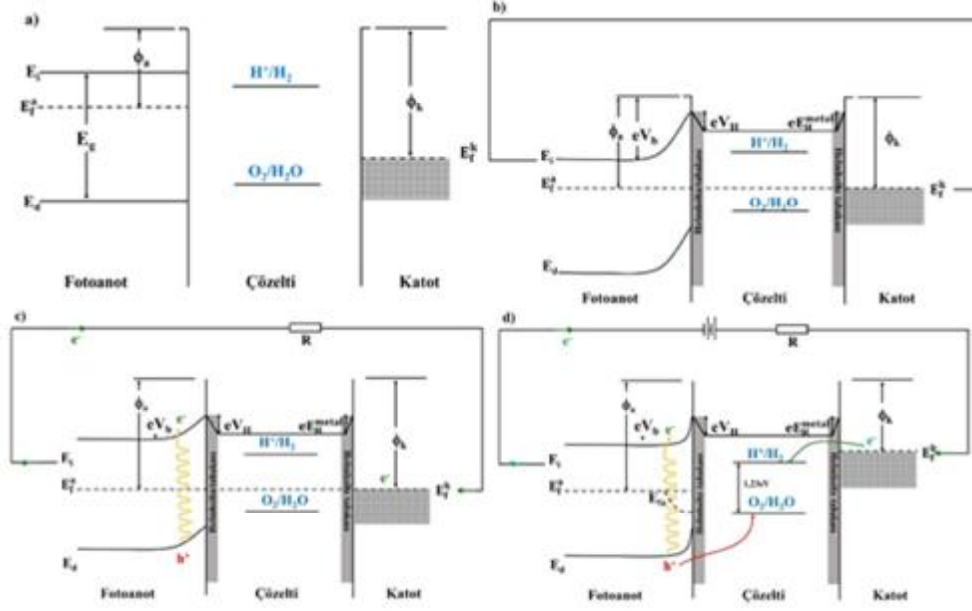
$$V_H = \frac{Q_Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.13)$$

Burada, V_H iki Helmholtz tabakaları arasında meydana gelen potansiyel fark, Q_Y yüzeydeki yük miktarı, elektrolitin dielektrik sabiti ve iki tabaka arasındaki uzaklık. Literatürde verilen değerlerde bu tabakanın kalınlığı $\sim 2-5 \text{ \AA}$ kalınlığında, ve yüzey yükü $10^{13} \text{ C cm}^{-2}$ ve potansiyel düşüşünün $\sim 0,1-0,5 \text{ V}$ civarındadır (Bockris ve ark. 2000). Bir yarı iletkenin yüzeyine iyonların absorpsiyonu ve ya desorpsiyonu sırasında oluşan Helmholtz tabakası kazandığı ve ya kaybettiği bu potansiyel düşüş karşılık gelir.

1.1.2.5. Yarı iletkenin suyun ayrıştırılmasındaki band enerjileri

Yarı iletken materyalin çözelti içerisine daldırıldığında enerji bandlarındaki değişim ve elektriksel çift tabakada oluşan Helmholtz tabakası daha önceki bölümlerde incelenmişti. Bu kısımda ise, bir n-tipi yarı iletken fotoanot olarak fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılması sırasında band enerjisi

seviyelerinin nasıl değiştiği incelenecektir. Şekil 1.9.' da fotoelektrokimyasal hücrelerdeki fotoanot ve katodun birbirine galvanik bağlantı yapmadan önce a), karanlık ortamda fotoanot ve katodun birbirine temas ettirildiği b), aydınlık ortamda c) ve aydınlık ortamda uygulanan ön gerilim altındaki d) enerji seviyeleri verilmektedir. Şekil 1.9. a)'da görüldüğü gibi katodun E_f değerinin n-tipi yarı iletkenin E_f değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak fotoanotun iş fonksiyonu (F_a) katodun iş fonksiyonuna göre (F_k) daha büyüktür. Bu hücreyi galvanik bağlantı ile birbirine temas ettirdiğimizde, iki elektrot arasında elektrokimyasal fark olması nedeniyle fotoelektrokimyasal hücre dengeye ulaşana kadar devam eder. Fotoanotun E_f değeri daha yüksek olduğu için elektron akışı fotoanottan katoda doğru gerçekleşir ve hücre elektrokimyasal dengeye ulaştığında iki elektrodun da E_f enerji seviyesi aynı değere sahip olur. Aynı zamanda, fotoanotun E_f değeri suyun yükseltgenme potansiyelinden daha fazla olduğu için yarı iletkenin çözeltiliye bakan kısmında band bükülmesi meydana gelir. Bununla beraber, katodun E_f değeri H^+/H_2 enerji seviyesinin altında yer aldığı için bu elektrokimyasal hücrede herhangi bir hidrojen gazı üretimi gerçekleşmez. Şekil 1.9. c)' de fotoelektrokimyasal hücreye standart güneş ışığının düşürülmesi ile birlikte değerlik bandında uyarılan elektron iletkenlik bandına buradan da devreyi tamamlamak üzere katot yüzeyine taşınmaktadır. Yine de, katodun E_f değeri hala H^+/H_2 enerji seviyesinin altında bulunması nedeniyle, katotta hidrojen üretimi gerçekleşmemektedir. Son olarak aydınlık ortamda fotoelektrokimyasal hücreye ön gerilim uygulandığı zaman katodun E_f değerinin H^+/H_2 enerji seviyesinin üstüne geçmesiyle katot yüzeyinde hidrojen üretimi gerçekleşirken, fotoanotta değerlik bandında oluşan holler suyun oksijen gazına yükseltgenmesini sağlamaktadır. Bu elektrokimyasal hücrenin tükenme bölgesinin b) ve c) deki hücrelere göre azaldığı görülmektedir. Bu durum yukarıda bahsedilen Eşitlik (1.9-10) ile açıklanabilir. Tükenme tabakasının azalması yük taşıma yük yoğunluğunun artmasını, dolayısıyla fotoanot üzerinde suyun oksijen gazına dönüşüm oranının artmasını ifade etmektedir (Brus, 1984).



Şekil 1.9. Fotoelektrokimyasal hücrelerin da fotoanot ve katotun birbirine galvanik bağlantı yapmadan önce a), karanlık ortamda fotoanot ve katotun birbirine temas ettirildiği b), aydınlık ortamda c) ve aydınlık ortamda uygulanan ön gerilim altındaki d) enerji seviyelerinin gösterimi (Van de Krol ark. 2012).

1.1.2.6. Yarı iletkenin band enerjilerinin pH bağıllığı

Suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında hidronyum ve hidroksil iyonları oluşması nedeniyle suyun indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli pH' a bağlı olarak değişir. Nernst eşitliği kullanarak suyun indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri pH bağılı şu şekilde yazılabilir;

$$E_K = E_K^\circ - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{H_2}^2}{[H^+]^4} \right) = E_K^\circ - \frac{2,3RT}{F} \left(\log \left(P_{H_2}^{1/2} \right) + pH \right) \quad (1.14)$$

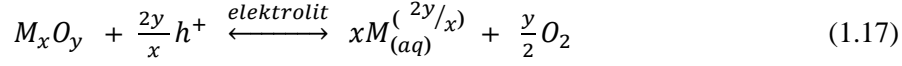
$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(P_{O_2} [H^+]^4 \right) = E_A^\circ + \frac{2,3RT}{F} \left(\log \left(P_{O_2} \right) - pH \right) \quad (1.15)$$

$$E_{ter} = 1,23 V - 0,059 \times pH + \eta \quad (1.16)$$

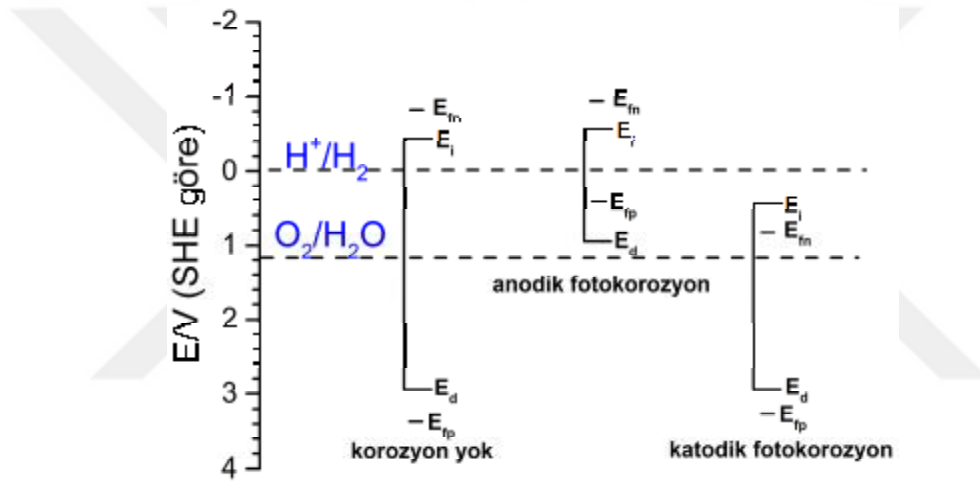
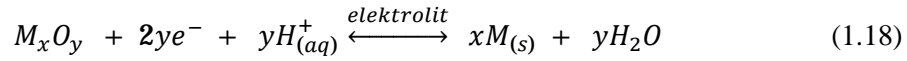
Eşitlik 1.16' ya göre pH' nın bir birim değişmesi suyun E_{ter} değerinin 59 mV kaymasına neden olmaktadır. Bu nedenle fotoelektrokimyasal hücre dizaynında kullanılan elektrolitin pH değerinin de dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca bu eşitlikte h ile gösterilen aşırı gerilimi ifade etmektedir. Aşırı gerilim kaynakları aktivasyon aşırı gerilimi, difüzyon aşırı gerilimi, kimyasal aşırı gerilim, kristal aşırı gerilimi, direnç aşırı gerilimi ve bilinmeyen aşırı gerilimlerden oluşmaktadır. Aşırı gerilim teorik olarak hesaplanan suyun ayrıştırma potansiyelinin artmasına neden olur ve bu durum fotoelektrokimyasal hücrede en aza getirilmesi gereken dezavantajlardan birini oluşturmaktadır (Erbil, 2012) . Aşırı gerilim, uygun fotoelektrot seçimi ve ya etkin katalizörler yardımı ile azaltılabilir.

1.1.2.7. Yarı iletkenin fotokorozyona uğraması

Bir n-tipi yarı iletkenin suyun ayrıştırılmasında fotokorozyona uğramaması yarı iletkenin band enerjilerine, suyun H^+/H_2 ve O_2/H_2O potansiyellerine ve yarı iletkenin bozunma potansiyeline bağlıdır. Şekil 1.10' da bir n-tipi yarı iletkenin korozyona uğramadığı, anodik fotokorozyona ve katodik fotokorozyona uğramasının enerji seviyelerine göre gösterimi verilmektedir. Eğer bir n-tipi yarı iletkenin anodik bozunma potansiyeli değerlik bandından daha negatif ise anodik fotokorozyon meydana gelir. Katodik fotokorozyon ise katodik bozunma potansiyeli (E_{fp}) iletkenlik bandından daha pozitif olduğu zaman oluşur. Bununla birlikte, fotokorozyon yarı iletkenin band enerjilerinin suyun H^+/H_2 ve O_2/H_2O enerji seviyelerine göre de öngörülebilir. Suyun ayrıştırılmasında kullanılacak bir n-tipi yarı iletkenin değerlik bandı enerji seviyesi O_2/H_2O elektrokimyasal potansiyelinden negatif potansiyele sahipse anodik fotokorozyon meydana gelirken, eğer bu yarı iletkenin iletkenlik bandı suyun indirgenme potansiyelinden daha pozitif potansiyele sahipse katodik fotokorozyon meydana gelir. Anodik fotokorozyona uğrayan metal oksit tepkimesi şu şekilde yazılabilir (Van de Krol ve ark. 2012);



p-tipi metal oksit yarı iletkenin katodik fotokorozyonu sonucu metalik hale dönüşümü şu şekilde yazılabilir;



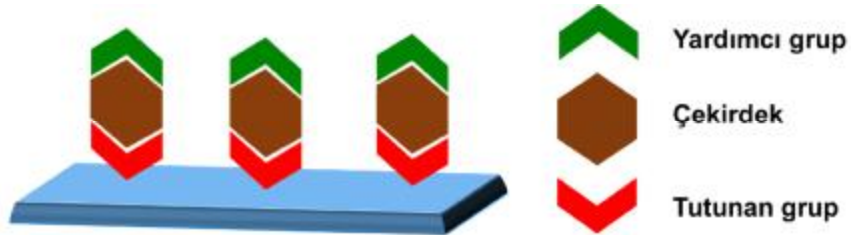
Şekil 1.10. Bir n-tipi yarı iletkenin korozyona uğramadığı, anodik fotokorozyona ve katodik fotokorozyona uğramasının enerji seviyelerine göre gösterimi (van de Krol ark. 2012).

1.1.3. Duyarlı Boyalar

Duyarlı boyalar fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırma etkinliğinin artırılması için önemli fotokatalitik malzemelerdir. Bu malzemeler ön gerilim uygulanarak suyun ayrıştırılmasındaki fotoelektrokimyasal hücrede daha düşük ön gerilim uygulamasını ya da ön gerilim uygulanmadan suyun ayrıştırılmasını sağlayabilmektedir. Bir duyarlı boyanın iyi fotokatalitik etkinlik gösterebilmesi için (Ye ve ark. 2015);

- Ø Görünür bölgede ve ya yakın kızıl ötesi bölgede yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır,
- Ø En düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) enerji seviyesi yarı iletkenin iletkenlik bandından daha negatif potansiyele ve en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) de yarı iletkenin iletkenlik bandının enerji seviyesinden daha pozitif olmalı,
- Ø Kolay çözünebilmeli ve foto dayanıklı olması beklenilmektedir.

Güneş pillerinde ve fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılmasında kullanılan duyarlı boyalar, metal oksit yüzeyine tutunmayı sağlayan fonksiyonel grup ve elektron verici yardımcı fonksiyonel grup olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 1.11'de metal oksitin yüzeyine duyarlı boyanın tutunmasının nasıl gerçekleştiği verilmektedir. Duyarlı boyaların metal oksit yarı iletkenlerin yüzeylerine bağlanması molekül yapılarında bulunan karboksil, sülfonat, fosfonat, gurupları üzerinden gerçekleşmektedir(Boeckler ve ark. 2007; Chen ve ark. 2017; Lee ve ark. 2016; Maitani ve ark. 2014; Pei ve ark. 2012; Zhao ve ark. 2012). Metale bağlı yardımcı gruplar ise bipiridil, porfirin, triaril aminlerden oluşmaktadır (Gu ve ark. 2017; Ladomenou ve ark. 2017; Ngo ve ark. 2017; Pan ve ark. 2017).



Şekil 1.11. Metal oksitin yüzeyine duyarlı boyanın tutunmasının gösterimi (Malzner ve ark. 2017).

1.1.3.1. Ru (II) polipridil duyarlı boyaları

Mor ötesi bölgesi ve yakın kızıl ötesi bölgesinde geniş absorpsiyon göstermeleri nedeniyle Ru polipridil türevleri güneş pillerinde en çok kullanılan

duyarlı boyalardır. 1990 yıllarının ortasından bu zamana kadar yapılan çalışmalarda, Ru (II) duyarlı boyalardan yapılmış güneş pilleri ile alınan en yüksek dönüşüm etkinliği %12,1 olarak elde edilmiştir (Yu ve ark. 2010). Bu değerin daha da yukarıya çekilebilmesi için triazol pridin ve bütoksi-süstitüe benzen halkalarının yardımcı fonksiyonel gruplarının geliştirilmesi ya da elektrot yüzeyine tutunmayı sağlayan karboksilat ve fosfonat gruplarının üzerinde araştırmalar devam etmektedir (Brewster ve ark. 2013; Huang ve ark. 2013; Stengel ve ark. 2012; Wang ve ark. 2013). Bununla birlikte, Ru (II) duyarlı boyaların düşük absorpsiyon katsayısına sahip olması ve pahalı olması nedeniyle bilim insanları alternatif duyarlı boyalar arayışına girmiştir.

1.1.3.2. Metalsiz organik duyarlı boyalar

Metalsiz organik duyarlı boyalar yüksek molar uyarılma katsayısı, pahalı olmaması ve molekül yapılarındaki esnekliklerden dolayı bir diğer dikkat çekici duyarlı boyalardır (Yen ve ark. 2012). Bu organik duyarlı boya moleküllerinin yapısı elektron verici-p ara halkası- elektron alıcı (V-p-A) şeklinde dizayn edilmektedir. Bu mekanizmada elektron verici gruplar triaril aminler, karbazoller ve indolinler, p ara halkaları polienler, tiyofenler ve benzo-yadiazolet, elektron çekici gruplar olarak ise rodaamin ve piridinler kullanılmaktadır. Ancak bu grupta bulunan duyarlı boyalarında dar absorpsiyon aralığı, boyanın topaklanması ve kimyasal olarak dayanıklı olmaması onları dezavantajlı hale getirmektedir.

1.1.3.3. Porfirin duyarlı boyaları

Porfirin duyarlı boyaların içerisinde, iki dişli Zn(II) porfirin komplekslerinin 400-700 nm aralığında geniş absorpsiyon vermeleri ve kimyasal olarak dayanıklı olmaları nedeniyle güneş pillerinde oldukça fazla çalışılmaktadır (Li ve ark. 2013; Wang ve ark. 2005). Porfirin türevi olan YD-o-C8 duyarlı boya

ile yapılan güneş pilinin, AM 1,5 G standart güneş ışığı altındaki dönüşüm etkinliği %12,3 olarak elde edilmiştir (Yella ve ark. 2011).

1.1.3.4. Cu (I) temelli duyarlı boyaları

Cu (I) diimin kompleksleri 400 nm ile 550 nm aralığında absorpsiyon göstermesi ve düşük maliyete sahip olmasından dolayı Ru (II) bipridil türevlerine alternatif olabileceği için üzerinde oldukça fazla çalışılmaktadır (Brauchli ve ark. 2015; Huang J. ve ark. 2012; Klein ve ark. 2016). Bu iki duyarlı boya türevlerin uyarıldığında elektronik geçiş metalden liganda yük geçişi (MLCT) şeklinde gerçekleşir. Bununla birlikte, Ru (II) bipridil türevleri uyarıldığında temel enerji seviyesinin ve uyarılmış enerji seviyesinin geometrisi çok az değişirken, Cu (I) komplekslerinin bu iki enerji seviyelerinde geometrileri değişmektedir. Cu(I) komplekslerinde geometri tetrahedral yapısında iken, Cu (II) kompleksleri kare düzlem geometrisine sahiptirler. Geometrideki bu dönüşüm uyarıma halinin karakteristiğini ve süresini etkilemektedir (Mara ve ark. 2015). Bu dezavantajın azaltılması için Cu (I) komplekslerinin N-719 ile çalışmasında dönüşüm etkinliği %9,7 olarak elde edilmiştir (Bessho ve ark. 2008). Ru(II) komplekslerinde dönüşüm etkinliğinin en yüksek % 12,1 olduğunu göz önüne aldığımızda maliyeti düşük Cu (I) kompleksleri avantajlı hale gelmektedir.

1.1.4. Fotoelektrokimyasal hücrenin enerji ve kuantum dönüşüm etkinliğinin belirlenmesi

Fotoelektrokimyasal performansın belirlenmesinde kullanılan standart güneş ışığı AM 1,5 G olarak kısaltılmaktadır. Bu standarda göre güneş ışınların 41.8° lik bir açı ile Dünya yüzeyine geldiği kabul edilmiştir (Larminie ve ark. 2003). Fotoelektrokimyasal hücrenin hidrojen gazı üretimindeki performansı direkt olarak güneş ışığının suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırmasındaki etkinliğinin hesaplanmasıyla belirlenebilir. Güneş enerjisinin dönüşüm etkinliği (GDH) bu performansın belirlenmesinde kullanılan eşitliklerden biridir. Fotoelektrokimyasal

hücrenin GDH değeri ön gerilim uygulanmadan potansiyele, akım yoğunluğuna ve faradayik hidrojen gazı etkinliğine bağlı olarak şu şekilde belirlenebilir (Chen ve ark. 2011);

$$GDH = \left[\frac{|j(mA cm^2)| \times (1,23 V) \times \eta_f}{P_{top}(mW cm^2)} \right]_{AM 1,5 G} \quad (1.19)$$

Burada j herhangi bir ön gerilim uygulanmadığındaki akım yoğunluğu değeri, P_{top} solar simütörden elektrot yüzeyine düşürülen ışığın gücü ve η_f faradayik hidrojen gazı etkinliğini belirlemektedir.

Dışarıdan ön gerilim uygulanarak fotoelektrokimyasal hücrenin güneş ışığını hidrojen gazına dönüşüm etkinliği (ÖGHD) belirlenebilmektedir;

$$\text{ÖGDH} = \left[\frac{|j_{ön}(mA cm^2)| \times (1,23 - |V_{ön}|)}{P_{top}(mW cm^2)} \right]_{AM 1,5 G} \quad (1.20)$$

Burada $j_{ön}$ uygulanan ön gerilimi karşılık gelen akım yoğunluğu değerine karşılık gelmektedir.

Yukarıda bahsedilen iki eşitlikte, suyu ayrıştırılma tepkimesinin stiyokometrik oran ($H_2:O_2$ 2:1) ilgilidir, ancak fotonun elektrona dönüşümünden hücreye kazandırdığı performansın ilgili değildir.. Güneş ışığından gelen fotonun, hidrojen üretim etkinliğinin daha detaylı hesabı, kuantum etkinliği dalga boyunun bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilebilir. Bu dönüşüm etkinliği uyarılan fotonun akım dönüşüm etkinliği (UFAD) olarak adlandırılır ve şu şekilde verilir;

$$UFAD(\lambda) = \frac{hc}{e} \left[\frac{j_{foton}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right] \quad (1.21)$$

Eşitlik UFAD etkinliği uyarılan fotonuna bağlı iken bu eşitlik absorplanan fotonun akım dönüşüm etkinliği (AFAD) olarak da verilebilmektedir. Bu eşitlik şu şekilde verilir;

$$AFAD(\lambda) = \left[\frac{UFAD(\lambda)}{A(\lambda)} \right] = \left[\frac{UFAD(\lambda)}{1-R-T} \right] \quad (1.22)$$

Burada A adsorpsiyon, R yansıma ve T geçirgenliğe karşılık gelmektedir.

Yukarıda verilen dört eşitlikte (1.18-21) fotoelektrokimyasal hücrenin suyun ayrıştırılmasındaki etkinlikleri hesaplanabilmekte ve literatürde bulunan çalışmalarla fotoelektrotun performansı karşılaştırılabilmektedir.

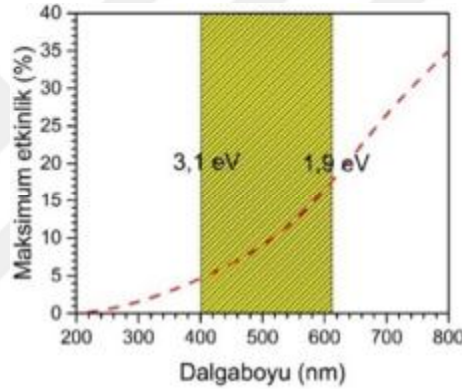
1.1.5. Fotoelektrotun seçimi ve hücre dizaynı

Suyun ayrıştırılmasında kullanılan fotoelektrokimyasal hücrede dizaynında en önemli parametre uygun fotoanot ve ya fotokatot seçimidir. Seçilen bu fotoelektrotların ticarileştirilmesi için şu gereklilikleri sağlaması gerekmektedir (Van de Krol ve ark. 2012);

- Ø Görünür bölgede ışık absorpsiyonu,
- Ø Karanlık ve aydınlık ortamda kimyasal dayanıklılık göstermeli,
- Ø İletkenlik ve değerlik bandı enerji seviyeleri suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılması için suyun indirgen ve yükseltgenme enerji seviyelerine uygun olmalı,
- Ø Yarı iletkende yük taşınması etkin olmalı,
- Ø Düşük aşırı gerilime,
- Ø Ucuz olmalıdır.

Yarı iletken materyalin band aralığı ışık spektrumunun neresinde absorpsiyon yaptığını göstermektedir. Suyun ayrıştırılması için gerekli olan

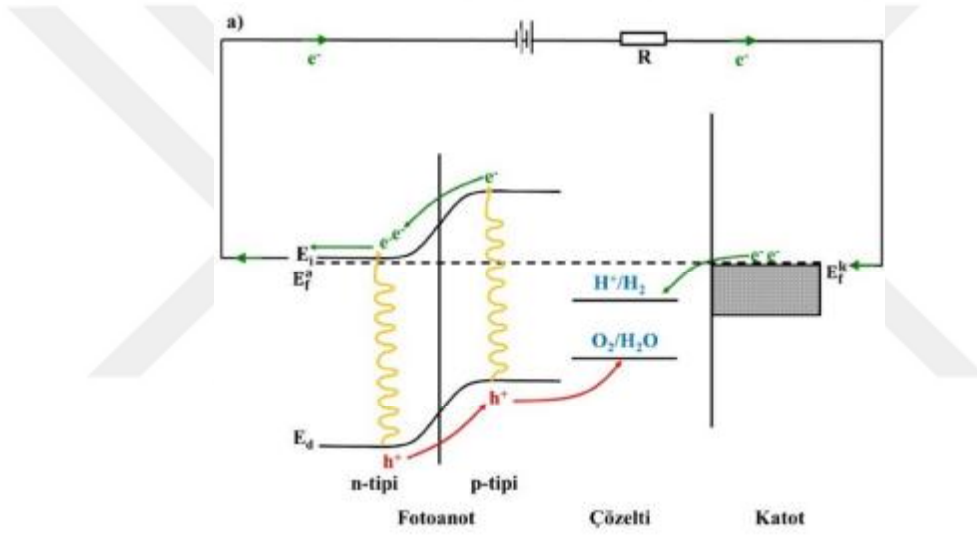
minimum enerji değeri 1,23 eV' tur (1008 nm), ancak aşırı gerilim ile bu değer ~1,9 eV (652 nm) kadar çıkmaktadır. Bu nedenle, yarı iletkenin band aralığının en az 1,9 eV ya da 652 nm de absorpsiyon yapması gerekmektedir. Güneş ışığının şiddeti 400 nm (3,1 eV) den sonra aniden azaldığı için yarı iletkenin 3,1 eV tan daha az band aralığına sahip olması gerekir (Bolton ve ark. 1985: Murphy ve ark. 2006). Şekil 1.12.' de bir yarı iletkenin dalga boyuna göre alabileceği maksimum etkinlik değeri verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi sentezlenecek fotoelektrotun bu görünür bölge içerisinde yer alması gerekmektedir.



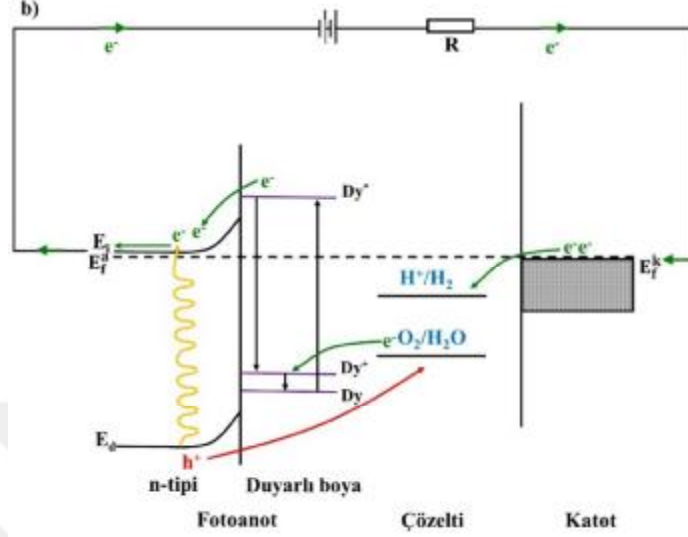
Şekil 1.12. Bir yarı iletkenin güneşten gelen ışınlarından değişen dalga boyuna göre alınabileceği maksimum etkinliğin dalga boyuna göre değişimi.

Fotoelektrokimyasal hücrede genellikle TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 ve ZnO gibi n-tipi yarı iletkenler kullanılmaktadır. Ancak bu materyaller güneş ışığının görünür bölgesinde absorpsiyon gerçekleştirememektedir. Bu nedenle, fotoelektrokimyasal hücrenin verimliliğinin artırılması, bir n-tipi yarı iletkenler üzerine p-tipi yarı iletken ve ya duyarlı boya malzemelerin kaplanmasıyla oluşturulan ikili fotoelektrotlar ile gerçekleştirilebilmektedir (Jeong ve ark. 2014: Maitani ve ark. 2013: McCool ve ark. 2016: Zhang ve ark. 2018: Zhao ve ark. 2016). Şekil 1.13.' de suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliğin artırılması için oluşturulan n-tipi ile p-tipi yarı iletkenlerden oluşturulan

ikili fotoanotların fotoelektrokimyasal hücredeki enerji seviyelerinin gösterimi verilmektedir. Bu fotoelektrokimyasal hücrede, standart güneş ışığının elektrotun yüzeyine düşürülmesi ile p-tipi yarı iletkenin değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandı geçerken, aynı zamanda bu elektron geçişi n-tipi yarı iletken de gerçekleşir. Her iki yarı iletkenin değerlik bandında oluşan holler suyun oksijen gazına yükseltgenmesi sağlar. Bu elektrokimyasal prosesi tamamlamak üzere her iki değerlik bandındaki katot yüzeyine ulaşır ve burada hidrojen gazı üretimini gerçekleştirilir.



Şekil 1.13. n-tipi ile p-tipinden oluşan ikili fotoanotundan oluşturulmuş fotoelektrokimyasal hücrenin enerji seviyelerinin gösterimi.



Şekil 1.14. n-tipi ve duyarlı boyadan oluşan ikili fotoanotundan oluşturulmuş fotoelektrokimyasal hücrenin enerji seviyelerinin gösterimi (Larminie ve ark. 2003)

Şekil 1.14.' de suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliğin artırılması için oluşturulan n-tipi yarı iletken ile duyarlı boyadan elde edilen ikili fotoanotların fotoelektrokimyasal hücredeki enerji seviyelerinin gösterimi verilmektedir. Bu hücrede kullanılan fotoanot farklı iki yapıdan oluşturulmasına rağmen temelde mekanizması birinci hücreye benzemektedir. Burada temel enerji seviyesinde bulunan duyarlı boyaya (Dy) ışık absorpsiyonu ile birlikte uyarılmış duyarlı boyaya (Dy*) haline geçer (Bak, 2002);



Dy* enerji seviyesinden en yüksek yükseltgenme enerji seviyesine (Dy⁺) geçerken elektron yaymış olur;



Dy⁺ molekülü su ile reaksiyona girmesi sonucu fotoanot yüzeyinde oksijen gazı oluşur;



Dy' den gelen ve elektron ile katot yüzeyinde hidrojen gazı oluşur.



1.2. Çalışmanın amacı

Tez çalışması kapsamında, ucuz ve elektron hareketinin yüksek olması nedeniyle n-tipi yarı iletken olarak ZnO secilmiş, yüzey morfolojisinin kolaylıkla kontrol edilebilmesinden dolayı elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında katalitik etkinliği yüksek ZnO nano çubuklarının en uygun çöktürme banyosu ve uygulanan katodik potansiyel belirlenmiştir. Daha sonra ZnO nano çubuğun üzerine farklı sıcaklıklarda p-tipi Cu₂O nano küpleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu elektrotların fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasına karşı en yüksek fotokatalitik etkinlik gösteren ZnO/Cu₂O elektrotu belirlenmiştir.

Literatürde suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında ve güneş pillerinde ~%12 ile en yüksek UFAD etkinliğine sahip olan Ru (II) kompleksleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak Rutenyum doğada az bulunmaktadır (0,0000037 ppm) ve oldukça pahalıdır (1447 \$ kg⁻¹) (Housecroft ve ark. 2015). Sürekli gelişen teknoloji Ru (II) komplekslerinin alternatiflerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde Ru(II) diimin kompleks ile Cu (I) diimin kompleksinin benzer fotofiziksel özellikler gösterdiği belirlenmiştir (Chaurin ve ark. 2006; Mara ark. 2015). Ayrıca, Cu metalinin bolluk oranının fazla

olması (27 ppm) ve pahalı olmaması nedeniyle ($8,5 \$ \text{kg}^{-1}$) ticarileştirilmesinde Ru metaline alternatif materyal olması öngörülmektedir.

Bu perspektif ile yapılan tez çalışması kapsamında, fotokatalitik ZnO elektrodunun yüzeyine daha önce sentezlenmemiş 2,2'biimidin Cu(I) difenilfosfinoaminoasetikasit kompleksi ve 4,4'dimetil-2,2'biimidin Cu(I) difenilfosfinoaminoasetikasit kompleksinin kaplanması ile oluşturulan fotoanotların fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasına karşı fotokatalitik etkinlikleri incelenmiştir.





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

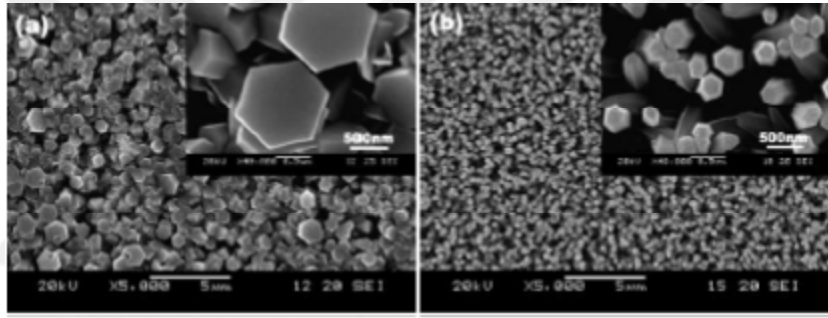
Ravi Chander ve arkadaşları (2008) ZnO nano çubuk elektrotlarını, 80 °C’ de 0,03 M Zn(NO₃)₂-0,03 M Heksametilentetraamin (HMT) içeren çözeltide 4 saat süre ile -0,4 V ile -1,0 V (doygun kalomel elektroda göre) potansiyel aralığında değişen katodik potansiyeller uygulayarak elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Çizelge 2.1.’ de XRD sonuçlarına göre her potansiyel değeri için (002) pikinin % üstünlük dereceleri verilmektedir. -0,8 V çöktürme potansiyelinde sentezlenen ZnO nano çubuk elektrodunun (002) pikinin (hkl) üstünlük derecesinin en fazla olduğu belirlenmiştir. Tauc metodu ile -0,8 V ZnO elektrodunun E_g değeri 3,08 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu E_g değerinin literatürde bulunan diğer elektrokimyasal çöktürme banyolarına göre oldukça düşük olması, HMT kaynağının olumlu etkiye sahip olduğunun göstergesidir.

Çizelge 2.1. Farklı elektrokimyasal çöktürme potansiyelinde (002) pikinin % üstünlük değerleri (Chander ve ark. 2008).

<i>(002) hkl üstünlük</i>	
<i>Elektrot</i>	<i>derecesi (%)</i>
<i>-0,4 V ZnO</i>	86
<i>-0,6 V ZnO</i>	88
<i>-0,8 V ZnO</i>	93
<i>-1,0 V ZnO</i>	85

Xu ve arkadaşları (2010) yılında ZnO nano çubuklarını, HMT içeren ve içermeyen 0,01 M Zn(NO₃)₂ içeren çözeltide 70 °C de 20 dakika sürede -1,0 V uygulayarak (doygun kalomel elektroda göre) elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmada çöktürme pH’ sı seyreltik HCl çözeltisi ile pH 5,5’ e ayarlanmıştır. Şekil 2.1.’ de HMT içeren ve içermeyen Zn(NO₃)₂ içeren çözeltide

elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinden, HMT içeren çöktürme banyosunda elde edilen ZnO nanoçubukların görüntüsünün daha düzenli olduğu ve homojen şekilde sentezlendiği anlaşılmaktadır. XRD ölçümleri incelendiğinde, HMT içermeyen çöktürme banyosunda sentezlenen ZnO elektrodunda (100); (002); (101) pikleri okunurken, HMT içeren çöktürme banyosunda sentezlenen ZnO elektrodunda ise sadece (002) pikinin varlığı görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışma ile, ITO üzerinde sentezlenen ZnO nanoçubukların c ekseninde büyüme gerçekleştirdikleri kanıtlanmıştır.



Şekil 2.1. HMT içeren ve içermeyen $Zn(NO_3)_2$ içeren çözeltide elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri (Xu ve ark. 2010).

Li ve arkadaşları (2013) $Zn(NO_3)_2$ ve HMT içeren çözelti içerisinde elektrokimyasal olarak sentezledikleri ZnO nanoçubuk elektrotların, 3 saat boyunca 250, 350 ve 450 °C de tavlama yaptıktan sonra fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan ZnO elektrotların Tauc metoduyla hesaplanan E_g değerleri Çizelge 2.2.' de verilmektedir. Sentezlenen elektrotlar içerisinde en düşük E_g değeri 2,96 eV ile ZnO 350 °C de tavlanan elektrota ait olduğu belirtilmiştir. Tavlama sıcaklığının E_g değeri üzerindeki etkisinin, artan sıcaklıkla birlikte ZnO kristal yapısında atom eksiklerinden kaynaklı

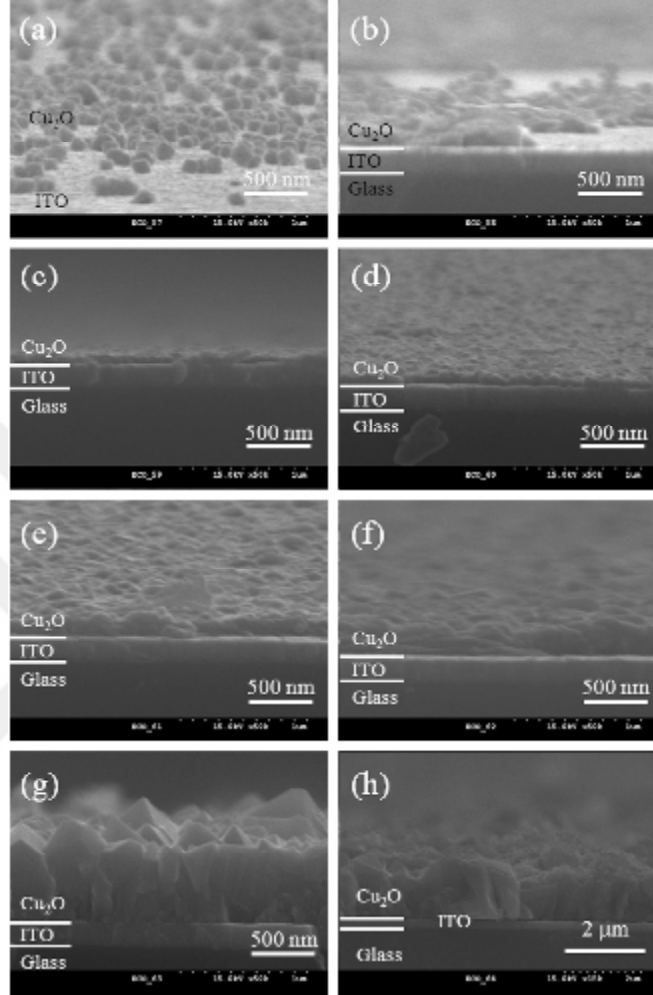
oluşabileceğini öne sürmüşlerdir. Fotoluminesans ölçümü ile elektrotların kristal yapılarında oluşan atom kusurları belirlenmiştir. 450-600 nm aralığına düşen atom kusurlarından kaynaklanan emisyon piklerinde, en yüksek pik şiddetinin sırasının E_g değeriyle ters orantılı olarak değiştiği belirtilmiştir. Fotoelektrokimyasal hücrede hazırladıkları elektrotların suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliklerini doğrusal taramalı voltametri ile incelemişlerdir. -0,6 V potansiyelinde 337 mA cm^{-2} değeriyle $350 \text{ }^\circ\text{C}$ deki ZnO elektrodu en yüksek fotokatalitik etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 2.2. Değişik sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan ZnO elektrotların E_g değerleri. (Li ve ark. 2013)

<i>Elektrot</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>ZnO</i>	<i>3,06</i>
<i>ZnO 250 °C</i>	<i>3,07</i>
<i>ZnO 350 °C</i>	<i>2,96</i>
<i>ZnO 450 °C</i>	<i>3,03</i>

Rokade ve arkadaşları (2017) ZnO ve ZnO/CdS yapılarını suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliği incelemişlerdir. UV-Vis spektrometre ölçümlerinden, ZnO/ CdS elektrodunun görünür bölgedeki absorpsiyonunun ZnO daha fazla olduğunu ve band aralıklarının sırasıyla, 3,2 eV ve 2,4 eV olarak belirlemişlerdir. Nyquist eğrilerinden ZnO/CdS elektrodunun daha düşük yük transfer direncine ve daha negatif V_{fb} değerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Standart güneş ışığı altındaki akım-yoğunluğu potansiyel eğrilerinde ZnO/CdS elektrodunun suyun ayrıştırılmasını daha yüksek akım yoğunluğu değerinde gerçekleştirdiğini ölçmüşlerdir.

Jeong ve arkadaşları (2013) p-Cu₂O filminin ITO üzerinde elektrokimyasal olarak sentezinde optimum sıcaklığı belirlemek üzere 30 °C' den 100 °C' ye kadar 10' ar °C aralıklarla sıcaklık taraması yapmışlardır. Elektrokimyasal çöktürme Pt elektroduna karşı 0,5 V uygulayarak pH' sı 10,3 ayarlanmış 0,4 M CuSO₄ ve 3,0 M laktik asit elektroliti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.2.' de ITO üzerine farklı sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak çöktürülen Cu₂O filmleri verilmektedir. Çöktürme sıcaklığı 90 °C ve 100 °C' ye getirildiğinde Cu₂O filminin kalınlığının aniden arttığı gözlemlenmiştir. UV-vis spektrometre ölçümüyle birlikte 90-100 °C' de Cu₂O filminin geçirgenliğinin oldukça az olduğu gösterilmiştir. Daha sonra elektrokimyasal olarak sentezlenen n-ZnO elektrodunun üzerine 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklarında Cu₂O elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. XRD sonuçlarına göre, ZnO nano çubuklarına ait (002) pikinin ve üzerine çöktürülen Cu₂O filmine ait (111) pikinin varlığı ile p-Cu₂O/n-ZnO elektrodunu hazırladıklarını göstermişlerdir. Daha sonra 90 °C ve 100 °C' de oluşturulan p-Cu₂O/n-ZnO elektrotlarının elektriksel davranışının belirlenmesi için diyot oluşturulmuştur. Oluşturdukları diyotun akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinde 100 °C de sentezlenen p-Cu₂O/n-ZnO elektrodun daha yüksek akım-yoğunluğu değerlerine sahip olduğunu ölçmüşlerdir.



Şekil 2.2. Elektrokimyasal olarak (a) 30, (b) 40, (c) 50, (d) 60, (e) 70, (f) 80, (g) 90 ve (h)100 °C de ITO üzerine sentezlenen Cu_2O filminin SEM görüntüleri (Jeong ve ark. 2013)

Hsu ve arkadaşları (2014) güneş pillerinde kullanmak üzere elektrokimyasal olarak elde ettikleri p- Cu_2O /n-ZnO elektrotlarının sentezinde çöktürme potansiyelinin, çöktürme süresinin ve çöktürme sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Uygun çöktürme potansiyelini belirlemek (-0,3 V, -0,4 V, -0,5 V ve -0,6 V) için aldıkları XRD ölçümünün verilerini Scherrer eşitliğini kullanarak kristal büyüklüklerini hesaplamışlardır. -0,4 V da sentezlenen elektrodun 50,8 nm

büyükliğünde en yüksek kristal yapısında olduğu hesaplanmış ve diğer parametreleri incelerken çöktürme potansiyeli -0,4 V olarak kullanılmıştır. ZnO üzerine Cu₂O çöktürme sürelerinin incelenmesinde 5, 10, 20 ve 30 dakikada sentezler gerçekleştirilmiştir. Dalga boyuna bağlı UFAD dönüşüm etkinliği en yüksek elektrodun, 10 dakikada sentezlenen p-Cu₂O/n-ZnO elektrot olduğu belirlenmiştir. p-Cu₂O/n-ZnO sentezi sırasında sıcaklığın etkisinin incelenmesi için 50,60 ve 70 °C sıcaklıklar kullanılmıştır. Aldıkları akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinde en yüksek akım yoğunluğu değerinin 60 °C’ de sentezlenen p-Cu₂O/n-ZnO elektrodunun olduğu kanıtlanmıştır.

Jiang ve arkadaşları (2013) ZnO nano çubuk üzerine elektrokimyasal olarak Cu₂O filminin farklı sürelerde (0, 1, 5 ve 10 dakika) çöktürülme etkisini ve hazırlanan elektrotların metil oranjin görünür bölgedeki bozunmasındaki davranışını incelemiştir. Elektrokimyasal Cu₂O filminin sentezi-0,2 V’ ta, uygulayarak 40 °C’ deki 0,05 M bakır asetat ve 0,1 M sodyum asetat çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. XRD ölçümlerinden, artan çöktürme süresi ile Cu₂O karakteristik (002) pikinin arttığı gözlemlenmektedir. UV-vis spektrometresi ölçümünden artan çöktürme süresi ile birlikte ZnO/Cu₂O elektrodunun görünür bölgedeki absorpsiyonunun arttığı gösterilmiştir. Çizelge 2.3.’ de ZnO/Cu₂O elektrotlarının Tauc metoduyla ZnO ve Cu₂O bölgelerinde hesaplanan E_g değerleri verilmektedir. ZnO üzerine Cu₂O filminin çöktürme süresinin artırılması ile birlikte ZnO ve Cu₂O’ in E_g değerlerinin azaldığı belirtilmiştir. Daha sonra bu elektrotlar metil oranjin görünür bölgedeki organik bozunmasında incelenmek üzere kullanılmış ve 100 dakika boyunca çözelti içerisindeki metil oranjin miktarları incelenmiştir. Bu süre sonunda, ZnO/Cu₂O elektrodunun metil oranjin bozunmasındaki etkinliğinin daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. ZnO/Cu₂O elektrotlarının Tauc metoduyla ZnO ve Cu₂O bölgelerinde hesaplanan E_g değerleri (Jiang ve ark. 2015).

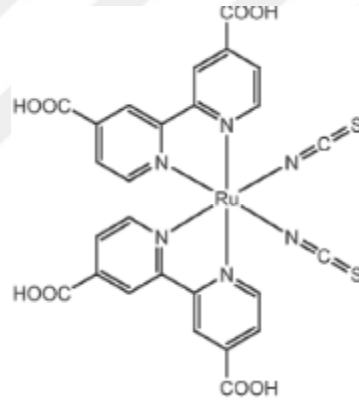
	Elektrokimyasal çöktürme süreleri (dakika)			
	0	1	5	10
ZnO E _g (eV)	3,22	3,11	3,00	2,75
Cu ₂ O E _g (eV)	0	2,43	2,38	2,30

Li ve arkadaşları (2014) Cu₂O/ZnO elektrodunu elektrokimyasal olarak sentezlemişler ve bu elektrodun fotoelektrokimyasal biyosensör olarak incelemişlerdir. Cu₂O in ZnO üzerine elektrokimyasal olarak sentezini, pH 11 de 0,05 M CuSO₄ ve 0,1 M sodyum sitrat elektrolitinde ve 60 °C deki ZnO elektroduna 20 dakika boyunca -0,4 V uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. FESEM görüntülerinden ZnO üzerinde çiçek yapılı Cu₂O filmlerinin oluştuğu görülmektedir. XRD ölçümüne göre, (002) piki ZnO varlığını ve (111) pikinin Cu₂O filminin varlığını kanıtlamışlardır. Cu₂O/ZnO elektrodunun fotoakım değerlerini 0,2 V ön gerilim uygulayarak ve 250 W tungsten halojen ışığının altında 20 µM glutatyon içeren ve içermeyen çözeltide incelemişlerdir. Cu₂O/ZnO elektrodunun glutatyon içeren çözelti içerisinde içermeyene göre daha fazla akım yoğunluğu değeri verdiği tespit etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2017) WO₃/Cu₂O ikili yapı elektrodunu suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında kullanmışlardır. WO₃ üzerine elektrokimyasal olarak farklı sürelerde (120,240 ve 360 saniye) Cu₂O' i kaplamışlardır. SEM görüntüleri ve EDX sonuçlarından WO₃ üzerine Cu₂O başarıyla kapladıklarını göstermişlerdir. Nyquist eğrilerinden, en düşük direncin WO₃/Cu₂O 240 s elektroduna ait olduğunu belirtmişlerdir. 0,8 V ön gerilim altında standart güneş ışığının kapatılıp açılması ile elde edilen zaman karşı fotoakım yoğunluğu eğrisinde en yüksek fotoakım yoğunluğu değerinin WO₃/Cu₂O 240 s

elde edildiğini göstermişlerdir. 0,8 V ön gerilim altında $\text{WO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 240 s elektrodun dan $1,37 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğu elde etmişlerdir.

Gratzel (2003) en yaygın olarak bilinen *cis*-di-(tiyosiyonato)bis(2-2'-bipridil)-4,4'-dikarboksilat Ru(II) kompleksini (N-719) boya duyarlı güneş pillerinde denemiştir. N-179 molekül yapısı Şekil 2.3. de verilmektedir. TiO_2 üzerine N-719 kaplamak için 12 saat etanol çözeltisi içerisinde bekletilmiş ardından kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. N-719, UV-vis spektrometresinde 535 nm de absorbans vermekte ve bu dalgaboyunda uyarıldığında 780 nm de emisyon vermektedir. Hazırladığı güneş pilinin pil performansını belirlemek için AM 1,5 G ışığını güneş pili üzerine %9,4, %55,3 ve %100 düşürdüğünde sırasıyla % 10,30, % 10,73 ve 10,58 etkinlik değerlerini elde ettiğini belirtmiştir.

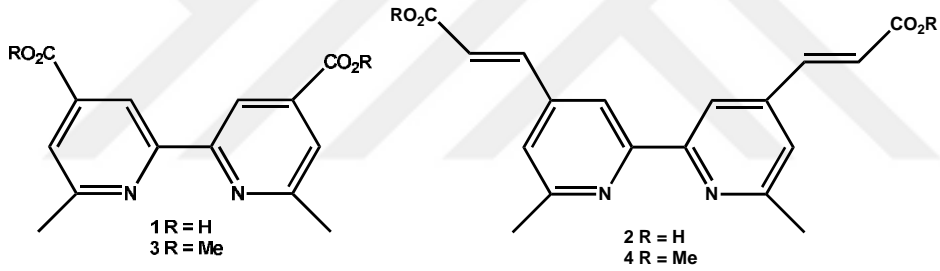


Şekil 2.3. N-719'un molekül yapısı (Grätzel 2003).

Youngblood ve arkadaşları (2009) (4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridil)-(4,4'-bis(dietoksifosfonil)-2,2'-bipiridil)(4-metil-4'dimetoksimlonil-2,2'-bipridin) Ru (II) klorür duyarlı boyayı TiO_2 üzerine kaplamışlardır. Suyun ayrıştırılmasındaki katalitik etkinin artırabilmesi için duyarlı boyanın karboksil uçlarına $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tutturulmuştur. Gaz kromatografisi yardımıyla fotoanot yüzeyinde oluşan oksijen miktarının faradayik dönüşüm etkinliği %20 olarak hesaplanmıştır. Güneş ışığının

görünür bölge ışığı altında hazırlanan bu elektroda 0,325 V uygulandığında akım yoğunluğu değeri 30 mA olarak ölçülmüştür.

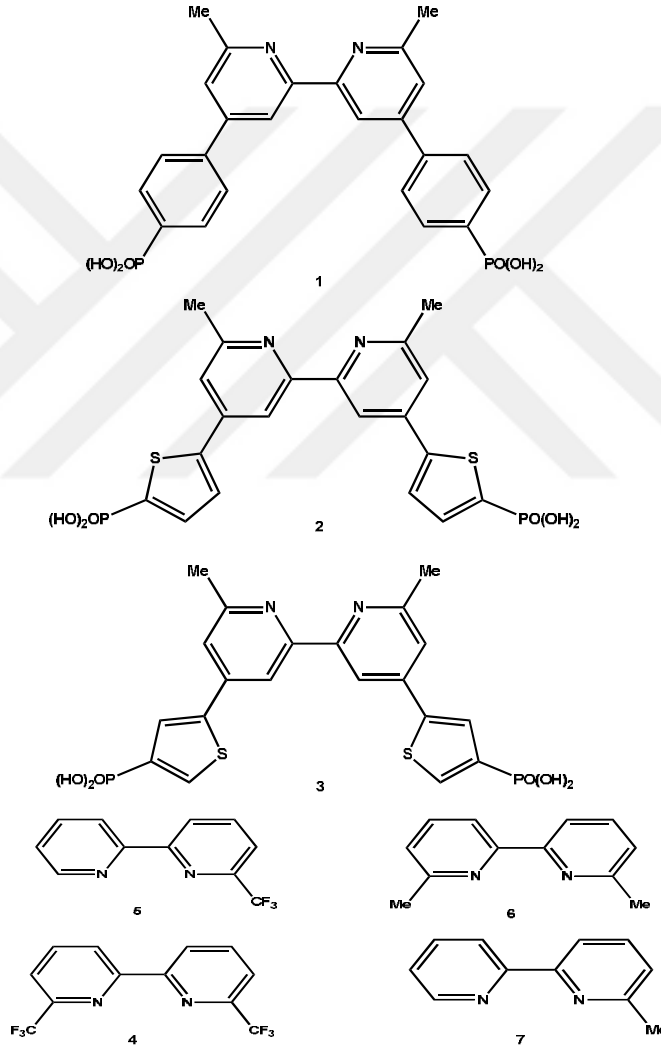
Bessho ve arkadaşları (2008) ilk olarak güneş pillerinde Cu (I) komplekslerini kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada 4 farklı 6,6' disübsitüye 2,2' bipirimidin türevlerinin Cu (I) komplekslerini sentezlemişlerdir. Şekil 2.4 de 6,6' disübsitüye 2,2' bipirimidin molekül şekilleri verilmektedir. Bu duyarlı boyaların FTO üzerine kaplanmış TiO₂ üzerine kimyasal olarak kaplanması için 1. kompleks için etil alkol, 2. kompleks için DMF-CHCl₃, 3. ve 4. kompleksler için ise CHCl₃ kullanılmış ve bu çözeltilerin içerisinde 12 saat bekletilmişlerdir. 1 ve 2 numaralı komplekslerden güneş pilleri oluşturulup UFAD değerleri incelendiğinde, etkinliklerinin sırasıyla %38,6 ve %50,1 olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.4. Cu(I) geçiş metali komplekslerinin oluşturulduğu ligandların molekül yapıları(Bessho ve ark. 2008)

Klein ve arkadaşları (2016) güneş pilleri üzerinde kullanılmak üzere 3 farklı elektrot yüzeyine tutunan fonksiyonel grupları; (4,4'-di)bis(4,1-phenilen)(6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-)bis(fosfonik asit) (1), (4,4'-bis(tiyofen-2-il)(6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-)bis(2-fosfonik asit) (2), 4,4'-bis(tiyofen-2-il)(6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-)bis(2-fosfonik asit) (3) ve 4 farklı yardımcı fonksiyonel gruptan oluşan; 6,6'-bis(triflorometil)-2,2'-bipridin (4), 6-triflorometil-2,2'-bipridin (5), 6,6'-dimetil-2,2'-bipridin (6) ve 6-metil-2,2'-bipridin (7) ligandları sentezlemişlerdir. Bu ligandlar Şekil 2.5. de verilmektedir. Elde ettikleri bu

ligandların Cu(I) geçiş metali ile [Cu(1)(5)], [Cu(1)(6)], [Cu(1)(7)], [Cu(2)(5)], [Cu(2)(6)], [Cu(2)(7)], [Cu(3)(5)], [Cu(3)(6)] ve [Cu(3)(7)] metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin TiO₂ üzerine kaplanmasıyla oluşturulan n-tipi katodun pil performansı incelenmiştir. 25 mW cm⁻² güneş ışığı altında % 2,40 dönüşüm etkinliği ile [Cu(3)(5)] kompleksi pil hücresinde en yüksek dönüşüm etkinliğini göstermiştir.



Şekil 2.5. Elektrot yüzeyine tutunan fonksiyonel grup (1,2 ve 3) ve yardımcı fonksiyonel grupların gösterimi (Klein ve ark. 2016)

Wei ve arkadaşları (2016) TiO_2 üzerine Co_3O_4 katalizörü ilave edilmiş (4,4'-($\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$)bpy)](PF_6)₂ (RuP) duyarlı boya ile oluşturulmuş elektrodun fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılması üzerindeki fotokatalitik etkinliği incelenmiştir. TiO_2 üzerine duyarlı boya (0,15 mM) sulu çözeltide 12 saat bekletilerek kaplanmıştır. Amino grubu ile fonksiyonelleştirilmiş Co_3O_4 katalizörü metanol çözeltisi içerisinde çözüldükten sonra TiO_2/RuP elektrodu üzerine kaplanması için çözeltiliye 1 saat süreyle daldırılmıştır. EDX ve FT-IR ölçüm sonuçlarına göre TiO_2 üzerine duyarlı boya ve Co_3O_4 kapladıklarını kanıtlamışlardır. Hazırlamış oldukları TiO_2/RuP ve $\text{TiO}_2/\text{RuP}/\text{Co}_3\text{O}_4$ elektrotlarının suyun ayrıştırılmasındaki fotoelektrokimyasal etkinliği, 0,1 V, 0,3 V ve 0,5 V ön gerilim uygulayarak 100 mW cm^{-2} standart güneş ışığı altında incelenmiştir. Elde ettikleri akım yoğunluğu değerleri, $\text{TiO}_2/\text{RuP}/\text{Co}_3\text{O}_4$ elektroduna ait değer diğer elektrotlara göre daha fazla olduğunu göstermektedir.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çinko nitrat tetrahidrat, heksametilentetraamin (HMT), sodyum nitrat, hidroklorik asit, laktik asit, bakır (II) sülfat pentahidrat, sodyum sülfat, difenil fosfin, formaldehit, trietilamin, glisin, diklorometan, eter, etanol, aseton, 2,2'biprimidin, 4,4'dimetil-2,2'biprimidin ve Bakır (I) tetrakisasetonitril tetrafloroborat kimyasalları kullanılmıştır. Ticari olarak satın alınan kimyasallardan sadece trietilamin ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

3.1.2. Kullanılan Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak indiyum doplanmış kalay oksit (ITO) ve bu tabanlık üzerine elektrokimyasal kaplanmış ZnO nano çubuk elektrotları, ZnO/Cu₂O ve ZnO/Cu₂O/Cu (I) kompleks elektrotları kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak tüm elektrokimyasal ölçümlerde 2 cm² yüzey alanına sahip Pt plaka tercih edilmiştir. Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrodu tüm elektrokimyasal sentez ve çalışma elektrotların karakterizasyonunda kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. ZnO, ZnO/Cu₂O elektrotlarının sentezinde Gamry İnterface 1000 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrotların fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesinde CHI 600 D cihazı kullanılmıştır. Elektrotların suyun ayrıştırılmasına karşı fotokatalitik etkinliğinin belirlenmesi için, Solar Simülatör (Sunlite™ M-SLSS) elektrot yüzeyine 100 mWcm⁻² güneş ışığı düşecek şekilde ayarlanmıştır. Sentezlenen elektrotların kristal yapıları X-ışını kırınım cihazı (XRD) (Panalytical Empyrean) ile aydınlatılmıştır. Bu malzemelerin yüzey görüntüleri alan salınımlı taramalı elektron mikroskobu (FESEM) (FEI Quanta

650) ile incelenmiştir. Elektrotların optik özellikleri UV-Vis absorpsiyon spektrometresiyle (Thermo Scientific-Genesys 10S Uv-vis) ve floresans spektrometresi (LS 55) tespit edilmiştir. Sentezlenen elektrotların yapı karakterizasyonunda FT-IR spektrometre (Model: smart UR ATR) cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen fosfin komplekslerinin aydınlatılması için ise ^{13}P -NMR ve ^1H -NMR (Bruker AVANCE- 500) spektroskopisi kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. ITO tabanlılığının temizlenmesi

2,5 cm \times 7,5 cm boyutlarındaki ITO 2,5 cm \times 0,7 cm boyutlarında kesilmiştir. Bu boyuta getirilen ITO ultrasonik banyoda sırasıyla 3 er dakika deterjan, teknik aseton, teknik alkol ve son olarak saf sudan geçirildikten sonra kurutulmuştur. Bu işlemlerin sonunda ITO temizlenmiş olup, elektrokimyasal çöktürme işleminde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal çöktürme banyoları

3.2.2.1. ZnO elektrokimyasal çöktürme banyosu

ZnO sentezinde iki ayrı banyo kullanılmıştır. i) 0,01 M çinko nitrat ve ii) 0,01 M çinko nitrat-0,01 M HMT çözeltisidir. Elektrokimyasal çöktürme 70 °C de 30 dakika boyunca yapılmıştır. HMT içeren ve içermeyen her iki banyoda da elektrokimyasal çöktürme pH 6' da başlatılmıştır. Çöktürme banyosunun pH' sı 0,1 M HCl ile ayarlanmıştır.

3.2.2.2. Cu₂O elektrokimyasal çöktürme banyosu

ZnO/Cu₂O elektrodunun sentezinde 1,5 M laktik asit, 0,5 M Cu₂SO₄ çözelti karışımı kullanılmıştır. Çözelti içerisinde Cu²⁺ nin Cu¹⁺ haline indirgenmesi için 5,0 M NaOH kullanarak ortamın pH değeri 12'ye çıkarılmıştır. Daha sonra 30 °C, 40°C, 50°C ve 60 °C deki çöktürme banyolarında ZnO elektrot üzerine Cu₂O

filmin $-0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ akım-yoğunluğu 10 dakika uygulanmasıyla ZnO/Cu₂O elektrotları hazırlanmıştır.

3.2.2.3. ZnO/Cu₂O ve fosfin kompleksi kaplı ZnO elektrotlarının ıslık işlem uygulaması

Sentezlenen ZnO elektrotları saf su ile iyice yıkandıktan sonra 40 °C kurutulmuştur. Bu elektrodun kristal örgüsünün düzenlenmeler için 3 saat boyunca 350 °C bekletilmiştir.

ZnO/Cu₂O elektrotları elektrokimyasal banyoda sentezlendikten sonra iyice saf su ile yıkanmıştır ve 40 °C de kurutulmuştur.

Fosfin kaplı ZnO elektrotları bir gün sonunda kimyasal çöktürme banyosundan çıkarılarak etanol ile iyice yıkandıktan sonra 40 °C de kurutulmuştur. Bu işlemlerde sonra tüm elektrotlar karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir.

3.2.2.4. ZnO üzerine fosfin kompleksi kimyasal çöktürme banyosu

0,25 mM değişimindeki Cu (I) fosfin kompleksleri 1:1 oranındaki etanol: asetonitril çözeltisinde hazırlandı. Bu banyonun içerisine ZnO elektrodu daldırılarak 40 °C' de bir gün bekletilmiştir.

3.2.3. Elektrokimyasal ölçümler

3.2.3.1. Potansiyostatik ölçümler

ITO tabanlığına $-0,7 \text{ V}$, $-0,8 \text{ V}$ ve $-0,9 \text{ V}$ 1,0 V potansiyelleri 30 dakika boyunca uygulanarak ZnO elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür.

3.2.3.2. Dönüşümlü voltametri

ZnO nano çubuğun sentezi sırasındaki elektrokimyasal dönüşümleri daha detaylı incelenmesi için $0,0 \text{ V}$ - $1,5 \text{ V}$ potansiyel aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. ZnO/Cu (I) kompleks elektrotlarının

HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesinde 100 mV s^{-1} tarama hızı kullanılmıştır.

3.2.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi (EIS)

Farklı potansiyelerde sentezlenmiş ZnO elektrotların, farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotların ve ZnO/Cu (I) kompleks elektrotların suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliklerinin belirlenmesi için, EIS tekniği kullanılmıştır. EIS ölçümü, açık devre potansiyelinde ve 0,6 V ön gerilim altında, 5 mV genlikte, 10^5 Hz ile 10^{-2} Hz arasında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.4. Doğrusal tarama voltametresi

ZnO, ZnO/Cu₂O ve ZnO/Cu (I) kompleks elektrotlarının, uyarlanmış güneş ışığı altında suyun ayrıştırılmasındaki etkinliklerinin belirlenmesi için doğrusal tarama voltametresi tekniği kullanılmıştır. Ölçümler 100 mW cm^{-2} uyarlanmış güneş ışığı altında, 0,0-1,6 V potansiyel aralığında ve 5 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.5. Mott-Schottky ölçümü

ZnO, ZnO/Cu₂O ve ZnO/Cu (I) kompleks elektrotlarının yarı iletken tipinin ve V_{fb} değerlerinin belirlenmesinde Mott-Schottky ölçümü kullanılmıştır. Bu ölçüm, 500 Hz frekansta açık devre potansiyelinden $\pm 0,5 \text{ V}$ aralığında potansiyel uygulayarak 5 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

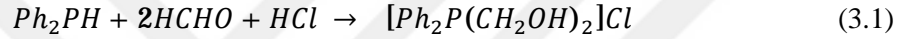
3.2.3.6. Amperometrik Ölçümler

ZnO/Cu (I) kompleks ve ZnO/Cu₂O elektrotlarına -0,6 V ön gerilim uygulanarak bu elektrotların, 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında akım yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi belirlenmiştir.

3.2.4. Metal fosfin komplekslerinin sentezi

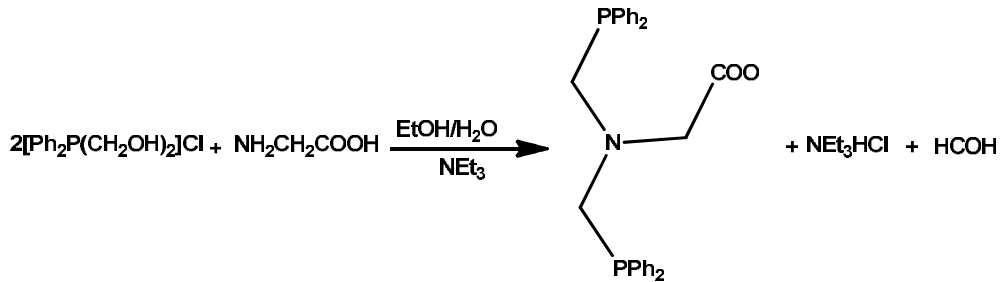
3.2.4.1. Fosforyum tuzunun sentezi

Azot atmosferinde bulunan glove box kabininde, difenilfosfin (10 g, 54mmol) üzerine formaldehit (9 mL, %40) ve hidroklorik asit (5 mL, %36) eklenmiş ve bulanık renkte bir karışım elde edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan karışımda beyaz kristaller oluşmuştur. Kristaller süzülerek dietileter ile yıkanıp kurumaya bırakılmıştır. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO) δ 16,15 (s). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,17 – 7,53 (m, 1H), 6,95 (s, 1H), 5,23 (d, $J = 19,4$ Hz, 1H) (Osman Serindağ, 1995).



3.2.4.2. Difenilfosfinoaminoasetik asit $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2(\text{NCH}_2\text{COOH})]$ Sentezi (L1)

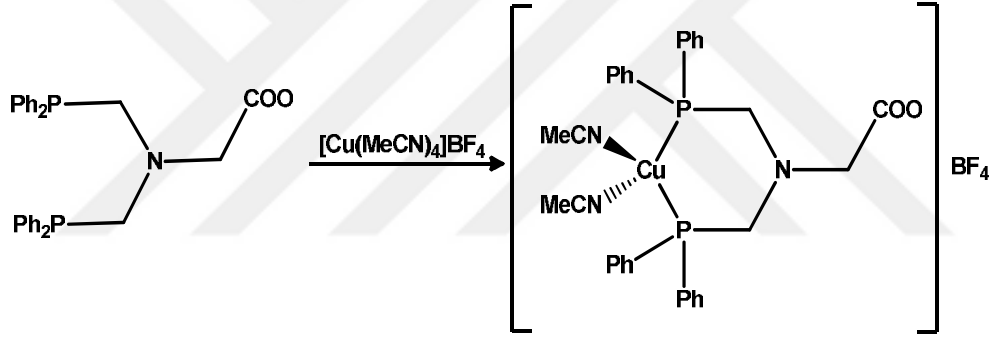
Deneyin tüm aşamaları Schlenk düzeneği içerisinde Argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta sentezlenen fosforyum tuzunun (1,13 g) 40 mL 1:2 oranında etilalkol-su çözeltisi üzerine trietilamin (2,26 mL) ilave edilmiştir. Ortamı bazikleştirmek için eklenen bazın ardından çözeltiye glisin (0,60 g) eklenmiştir. 18 saat boyunca reflux yapılan karışımda yağimsı maddeler oluşmuştur. Oluşan ürün 40 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiş ve organik faz içerisine alınan ürün MgSO_4 ile kurutulmuştur. Çözücüsü vakum altında uzaklaştırılan karışımdan sarı renkte yağimsı madde elde edilmiştir (Verim: % 24).



Şekil 3.1. L1 Sentezi

3.2.4.3. Difenilfosfinoaminoasetikasit Cu(I) ([Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂(N(CH₂)COOH)]BF₄⁻) sentezi (Cu(L1))

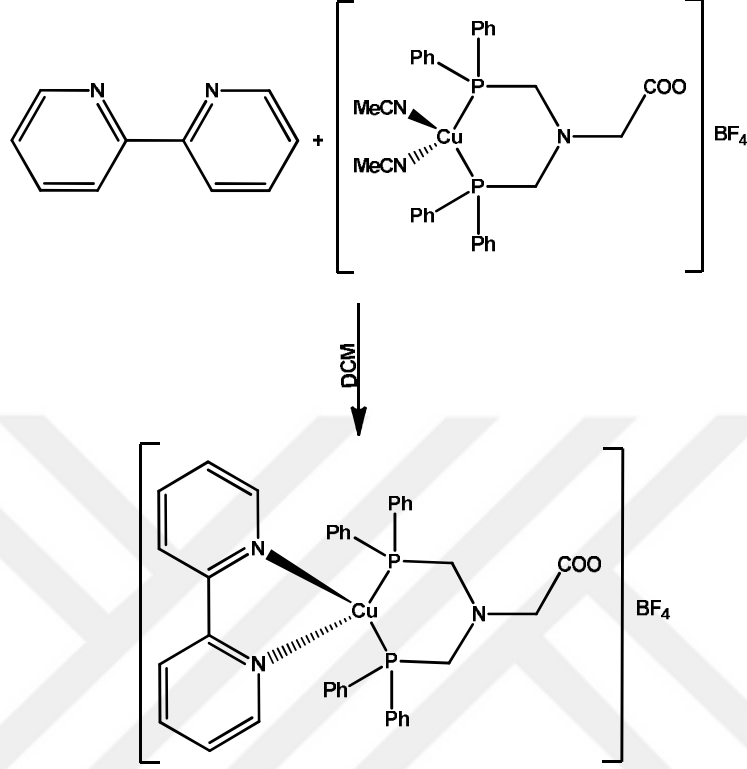
Schlenk düzeneğinde, Argon atmosferinde, gerçekleştirilen sentezde difenil fosfinoaminoasetik asitin (L1) (0,414 g) degaze, kuru diklorometan içerisindeki çözeltisi üzerine ([Cu(MeCN)₄]BF₄) (0,276 g) metal tuzu eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Sentez 18 saat boyunca 30 °C de gerçekleştirilmiştir. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra, elde edilen açık yeşil katı defalarca dietileter ile yıkanmıştır. ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ-17,74 (s). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7,96 – 6,82 (m, 1H), 4,51 – 4,25 (m, 1H), 3,25 (d, J = 90,1 Hz, 1H), 2,52 (s, 1H), 2,12 (d, J = 19,8 Hz, 1H), 1,37 – 1,06 (m, 1H).



Şekil 3.2. Cu(L1) Sentezi

3.2.4.4. 2,2'-biprimidin Cu(I) difenilfosfinoaminoasetikasit ([Cu(bpm)(Ph₂PCH₂)₂(N(CH₂)COOH)]BF₄⁻) sentezi (Cu(L2))

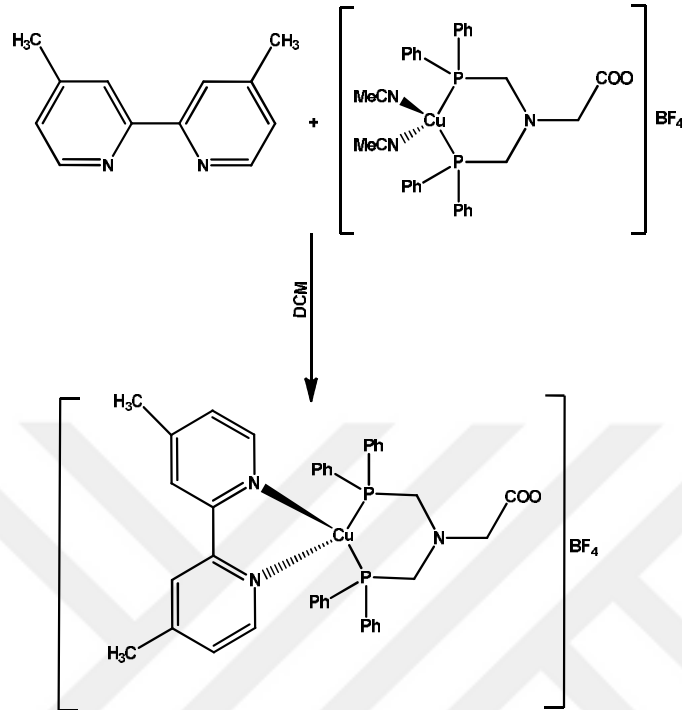
Argon atmosferinde, degaze, kuru diklorometan içerisindeki Cu(L2) (0,212 g) çözeltisinin üzerine 2,2'-biprimidin (0,047 g) eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Sentez 12 saat boyunca 30 °C de gerçekleştirilmiştir. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen açık sarı katı defalarca dietileter ile yıkanmıştır. ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ -17,78 (s). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,85 – 6,89 (m, 1H), 3,71 – 3,01 (m, 1H), 1,31 – 1,01 (m, 1H).



Şekil 3.3. Cu(L2) Sentezi

3.2.4.5. 4,4'dimetil-2,2'biprimidinCu(I)difenilfosfinoaminoasetikasit ([Cu(dmbpm)(Ph₂PCH₂)₂(N(CH₂)COOH)]BF₄⁻) sentezi (Cu(L3))

Argon atmosferinde, degaze, kuru diklorometan içerisindeki Cu(I) difenilfosfinoaminoasetik asit (0,102 g) çözeltisinin üzerine diğer ligand kaynağı olan 4,4'dimetil-2,2'biprimidin (0,026 g) ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon 12 saat boyunca 30 °C de devam ettirilmiştir. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen sarımsı yeşil katı defalarca dietiler ile yıkanmıştır. ³¹P NMR (162 MHz, DMSO) δ -17,12 . 19,02. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,73 – 8,17 (m, 1H), 7,70 – 6,98 (m, 1H), 3,55 – 3,10 (m, 1H), 1,36 – 0,97 (m, 1H).



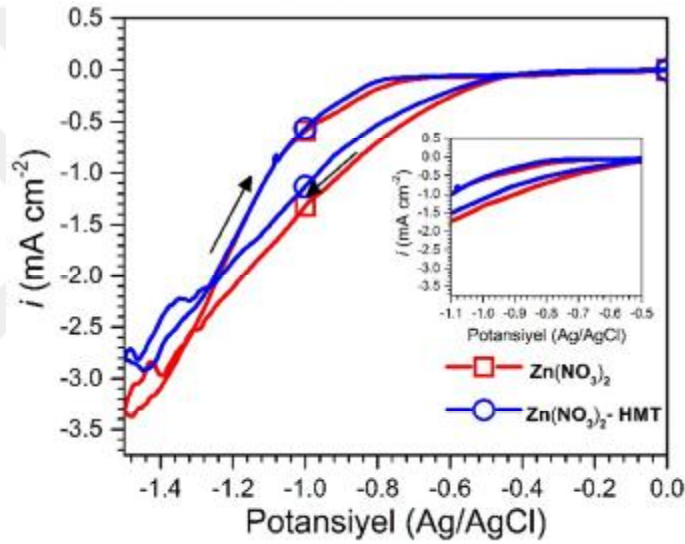
Şekil 3.4. Cu(L3) Sentezi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal ZnO çöktürme ve karakterizasyonu

4.1.1. 0,01M $Zn(NO_3)_2$ ve 0,01M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT çözeltisinde dönüşümlü voltametri ölçümü

Elektrokimyasal olarak ZnO nano çubuk sentezinde elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar dönüşümlü voltamogram ile incelenmiştir.



Şekil 4.1. ITO çalışma elektrodunun 0,01M $Zn(NO_3)_2$ ve 0,01M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT içeren çözeltilerde 70 °C sıcaklıkta 0,0 V-1,5 V aralığında 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram

0,01 M HMT içeren ve içermeyen 0,01M $Zn(NO_3)_2$ elektrolit ortamında ITO çalışma elektrodu 70 °C' de 0,0 V -1,5 V potansiyel aralığında ve 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.1.' de verilmektedir. Potansiyel taraması anodikten katodik bölgeye doğru gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu değeri -0,6 V' a kadar değişmezken, özellikle -0,8 V' tan sonra akım yoğunluğu değerinin arttığı görülmektedir. -0,8 V' tan sonra akım yoğunluğu artışı çözelti içerisinde bulunan Zn^{+2} iyonların uygulanan potansiyelle birlikte elektrot

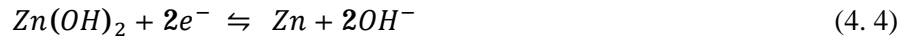
yüzeyine gelerek eşitlik 4.1' de belirtildiği gibi Zn metale dönüşmesi ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Xu Feng ve ark. 2009). Ayrıca bu potansiyeldeki akım yoğunluğu artışına H^+ iyonunun H_2 gazına indirgenmesinin de etkisi olmaktadır (Xu ve ark. 2009). Kullanılan çözelti ortamına göre gerçekleşebilecek tepkimeler aşağıda verilmektedir:



$$\mu_{Zn}^{\circ} + RT \ln \alpha_{Zn} - (-2FE) - \mu_{Zn^{2+}}^{\circ} - RT \ln \alpha_{Zn^{2+}} = 0 \quad (4.2)$$

$$E = \frac{\mu_{Zn^{2+}}^{\circ}}{2F} + \frac{RT \ln \alpha_{Zn^{2+}}}{2F} \quad (4.3)$$

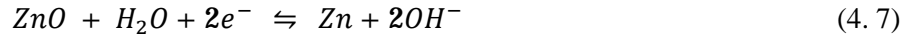
Eşitlik 4.3.' te E değeri Ag/AgCl referans elektroduna göre -1,056 V olarak hesaplanmıştır. Bu potansiyel veya daha negatif potansiyel uygulandığında Zn^{+2} iyonlarının Zn metale indirgenmesi gerçekleşecektir. Ancak, ZnO elektrokimyasal sentezi için elektrot yüzeyinde Zn çökmesi istenmemektedir. Bu nedenle, aşırı gerilimler de dikkate alındığında uygulanacak potansiyel -1.056 V' tan daha pozitif değerde olmalıdır.



$$\mu_{Zn}^{\circ} + RT \ln \alpha_{Zn} + 2\mu_{OH^-}^{\circ} + 2RT \ln \alpha_{OH^-} - \mu_{Zn(OH)_2}^{\circ} + RT \ln \alpha_{Zn(OH)_2} - (-2FE) = 0 \quad (4.5)$$

$$E = \frac{\mu_{Zn(OH)_2}^{\circ} - 2\mu_{OH^-}^{\circ}}{2F} - 0,059pH + 0,826 \quad (4.6)$$

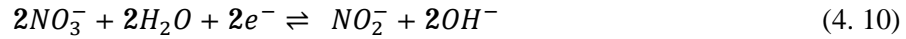
Eşitlik 4.6' da hesaplanan E değeri Ag/AgCl referans elektrota göre -0,904 V olarak belirlenmiştir. Bu potansiyelde elektrot yüzeyine oluşması beklenen Zn(OH)₂ pH 6' da Zn meteline termodinamik açıdan indirgenebilmektedir. Bununla birlikte, elektrot yüzeyinde oluşan Zn(OH)₂ bileşiğinin 70 °C' de sıcaklığın etkisiyle dehidrasyona uğraması söz konusudur (Izaki ve ark. 1996).



$$\mu_{\text{Zn}}^\circ + RT \ln \alpha_{\text{Zn}} + 2\mu_{\text{OH}^-}^\circ + 2RT \ln \alpha_{\text{OH}^-} - \mu_{\text{ZnO}}^\circ - RT \ln \alpha_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - RT \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} - (-2FE) = 0 \quad (4.8)$$

$$E = \frac{\mu_{\text{ZnO}}^\circ + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2\mu_{\text{OH}^-}^\circ}{2F} - 0,059\text{pH} + 0,826 \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.7' de elektrot yüzeyinde oluşturulan ZnO, Ag/AgCl referans elektrota göre pH 6 da -1,392 V' ta bozunarak Zn metali ve OH⁻ anyonuna dönüşebilmektedir. Elektrot yüzeyinde oluşturulan ZnO filminin bozunmasını engelleyebilmek için -1,392 V' tan daha negatif potansiyel uygulanmalıdır.



$$\mu_{\text{NO}_2^-}^\circ + RT \ln \alpha_{\text{NO}_2^-} + 2\mu_{\text{OH}^-}^\circ + 2RT \ln \alpha_{\text{OH}^-} - 2\mu_{\text{NO}_3^-}^\circ - 2RT \ln \alpha_{\text{NO}_3^-} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2RT \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} - (-2FE) = 0 \quad (4.11)$$

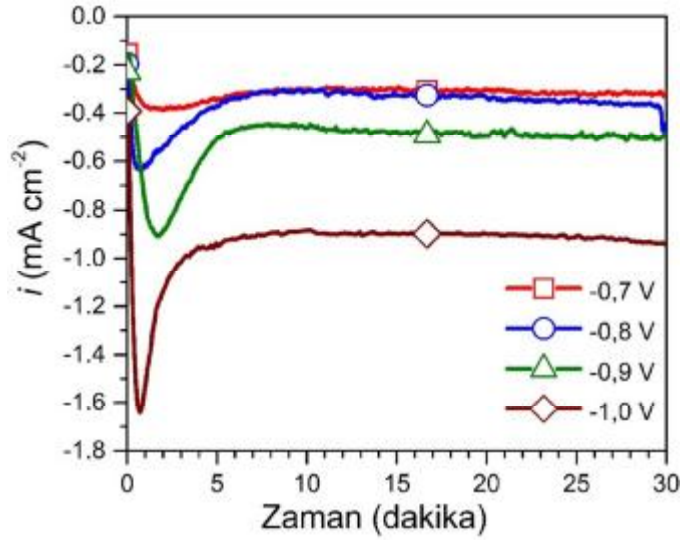
$$E = \frac{2\mu_{\text{NO}_3^-}^\circ + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \mu_{\text{NO}_2^-}^\circ - 2\mu_{\text{OH}^-}^\circ}{2F} + \frac{RT \ln \alpha_{\text{NO}_3^-}}{F} - \frac{RT \ln \alpha_{\text{NO}_2^-}}{2F} - 0,059\text{pH} + 0,826 \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.10' a göre çözelti içerisinde bulunan NO_3^- iyonları $-0,474 \text{ V}$ ta indirgenirken elektrot yüzeyinde OH^- anyonun oluşmakta ve çöktürme banyosunda OH^- kaynağını oluşturmaktadır.

4.1.2. Potansiyostatik ZnO Sentezi

4.1.2.1. 0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ banyosunda potansiyostatik ZnO çöktürme

Literatürde, farklı morfolojilerde ZnO nano yapıları elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir (Illy ve ark. 2014; Kıcır ve ark. 2016; Lu ve ark. 2014; Zhang H. ve ark. 2014). Elektrokimyasal ZnO sentezi potansiyostatik (Hou ve ark. 2013; Min Guoa ve ark. 2008; Yılmaz ve ark. 2014) ve galvanostatik (Canava ve ark. 2000; Riedel ve ark. 2015) olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Elektrodun yüzey yapısı potansiyele bağlı olarak farklı elektrokimyasal tepkimeler verdiğiinden dolayı, yüzey morfolojisinin kontrolünde potansiyostatik yöntem tercih edilmiştir.



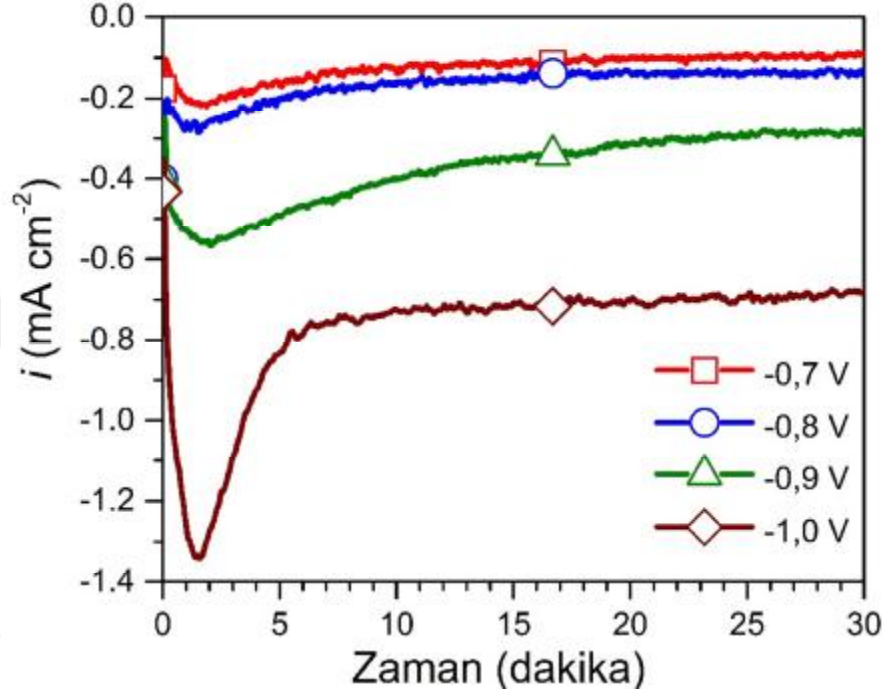
Şekil 4.2. ITO çalışma elektroduna 0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 70 °C sıcaklıkta $-0,7 \text{ V}$, $-0,8 \text{ V}$, $-0,9 \text{ V}$ ve $-1,0 \text{ V}$ potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO' in akım yoğunluğu-zaman grafiği.

0,01 M $Zn(NO_3)_2$ elektroliti içerisinde daldırılan ITO çalışma elektroduna -0,7 V, -0,8 V, -0,9 V ve -1,0 V potansiyellerinin 30 dakika boyunca 70 °C sıcaklıkta uygulamasıyla ZnO' in elektrokimyasal sentezinde elde edilen zamana karşı akım yoğunluğu grafiği Şekil 4.2.' de verilmektedir. ZnO' in ITO yüzeyine sentezinde ilk önce yüzeyde ZnO' in çekirdeklenmesi meydana gelmektedir (Xu ve ark. 2009). Çekirdeklenme, yaklaşık ilk 10 dakika içerisinde katodik yönde akım yoğunluğunun hızlı artışı ile gerçekleşmektedir. Buradaki akım yoğunluğu artışı, çözelti içerisinde bulunan Zn^{2+} iyonların katot yüzeyine gelmesi ve elektrot yüzeyinde NO_3^- ' ın nitrite indirgenmesiyle oluşan OH^- iyonlarından kaynaklanmaktadır. Akım yoğunluğundaki azalma ise yüzeydeki iyonların elektrodun aktif kısımlarını kapatması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, 70 °C sıcaklığın etkisi ile yüzeyde $Zn(OH)_2$ dehidrasyonu sonucu oluşan ZnO, yüzeyin ilk haline göre pasifleştirilmesine neden olmaktadır. Değişik potansiyellerdeki zamana karşı akım yoğunluğu grafiğinde; -1,0 V' ta hem daha fazla OH^- iyonu dönüştürülmesi hem de daha çok Zn^{+2} iyonlarının yüzeye gelmesi ile daha yüksek akım yoğunluğunda çekirdeklenme ve ZnO' in sentezi gerçekleşmektedir. -1,0 V' tan daha düşük potansiyellerde bu iki iyonun yüzeye göç hızının azalmasından dolayı zamanla birlikte akım yoğunluğu değerleri azalmaktadır. Buna ilave olarak, çekirdeklenmeden sonra zamanla akım yoğunluğu çok az değişmektedir. Elektrot yüzeyinde hem NO_3^- indirgenmesi hem de negatif potansiyel nedeniyle yüzeye gelen Zn^{+2} iyonları zamanla birlikte akım yoğunluğunun sabit kalmasını sağlamaktadır. Bu da elektrot yüzeyinde homojen yapının bozulmasından kaynaklanabilir.

4.1.2.2. 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ - 0,01 M HMT banyosunda potansiyostatik ZnO çöktürme

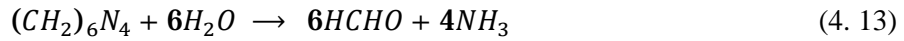
0,01 M $Zn(NO_3)_2$ - 0,01 M HMT içeren elektrolit içerisinde ITO çalışma elektroliti yüzeyinde -0,7 V, -0,8 V, -0,9 V ve -1,0 V potansiyellerinin 70 °C de 30

dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal yöntemle çöktürülen ZnO 'in zamana karşı akım yoğunluğu grafiği Şekil 4.3.' te verilmektedir.



Şekil 4.3. ITO çalışma elektroduna 0,01 M Zn(NO₃)₂ 0,01 M HMT 70 °C sıcaklıkta -0,7 V, -0,8 V, -0,9 V ve -1,0 V potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO'in akım yoğunluğu-zaman grafiği.

ZnO çöktürme banyosuna tampon özelliği gösteren ve aynı zamanda ilave OH⁻ kaynağı olarak HMT eklenmiştir. HMT içeren çöktürme banyosunda gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmektedir:





Sulu çözelti içerisinde HMT formaldehit ve amonyağa dönüşmektedir (eşitlik 4.13). Daha sonra su ile konjuge asit-baz çifti oluşturarak amonyum ve hidroksil iyonlarına dönüşmektedir (4.14). Bu nedenle, HMT hidroksil kaynağı olarak davranmaktadır. Uygulanan potansiyelle birlikte katoda gelen Zn^{+2} iyonları katotta polariteyi arttırdığı için yüzey geriliminin artmasına neden olmaktadır. Termodinamik açıdan yüzey kendi yüzey gerilimini düşürmek için ortamda bulunan OH^{-} iyonlarının yüzeye gelmesini sağlayarak Zn^{+2} katyonu ile $Zn(OH)_2$ bileşiğini oluşmasını sağlamaktadır (eşitlik 4.15). Yüzeyde oluşan $Zn(OH)_2$ ısı ile dehidrasyona uğrayarak ZnO oluşmasını sağlamaktadır (4.16).

Katodik yönde akım yoğunluğunun hızlı artışı ITO yüzeyinde çekirdekleşmenin oluştuğunu göstermektedir. Çekirdekleşme sırasında birincil hidroksil kaynağı olarak HMT kullanılmaktadır. (Xu ve ark. 2009). Çekirdekleşmeden sonra uygulanan tüm potansiyel değerlerinde akım yoğunluğu zamanla birlikte sabit kalmaktadır. Bu durum, $Zn(NO_3)_2$ çözelti içerisindeki HMT' nin tampon özelliği göstererek elektrot yüzeyine OH^{-} iyonlarının kontrollü bir şekilde gelmesi ile açıklanabilir. HMT içermeyen çöktürme banyosunda, NO_3^{-} iyonlarının ortama hidroksil sağlamak için indirgenmesi nedeniyle oluşan akım yoğunluğu değeri HMT içeren banyoya göre uygulanan katodik potansiyellere göre daha fazladır. HMT içeren çöktürme banyosunda çözünmüş halde bulunan OH^{-} iyonları direkt elektrot yüzeyine ulaşabildikleri için uygulanan potansiyel ile birlikte ekstradan NO_3^{-} iyonlarının OH^{-} iyonları vermek üzere nitrite indirgenmesine gerek kalmamaktadır. Bundan dolayı, HMT içeren çöktürme banyosunda OH^{-} iyonlarının dış Helmholtz tabakasında elektrokimyasal olarak

oluşmadan değil de difüzyon ile yüzeye geldiği için HMT içermeyen banyoya göre elektrokimyasal çöktürmenin daha homojen gerçekleştiği söylenebilir.

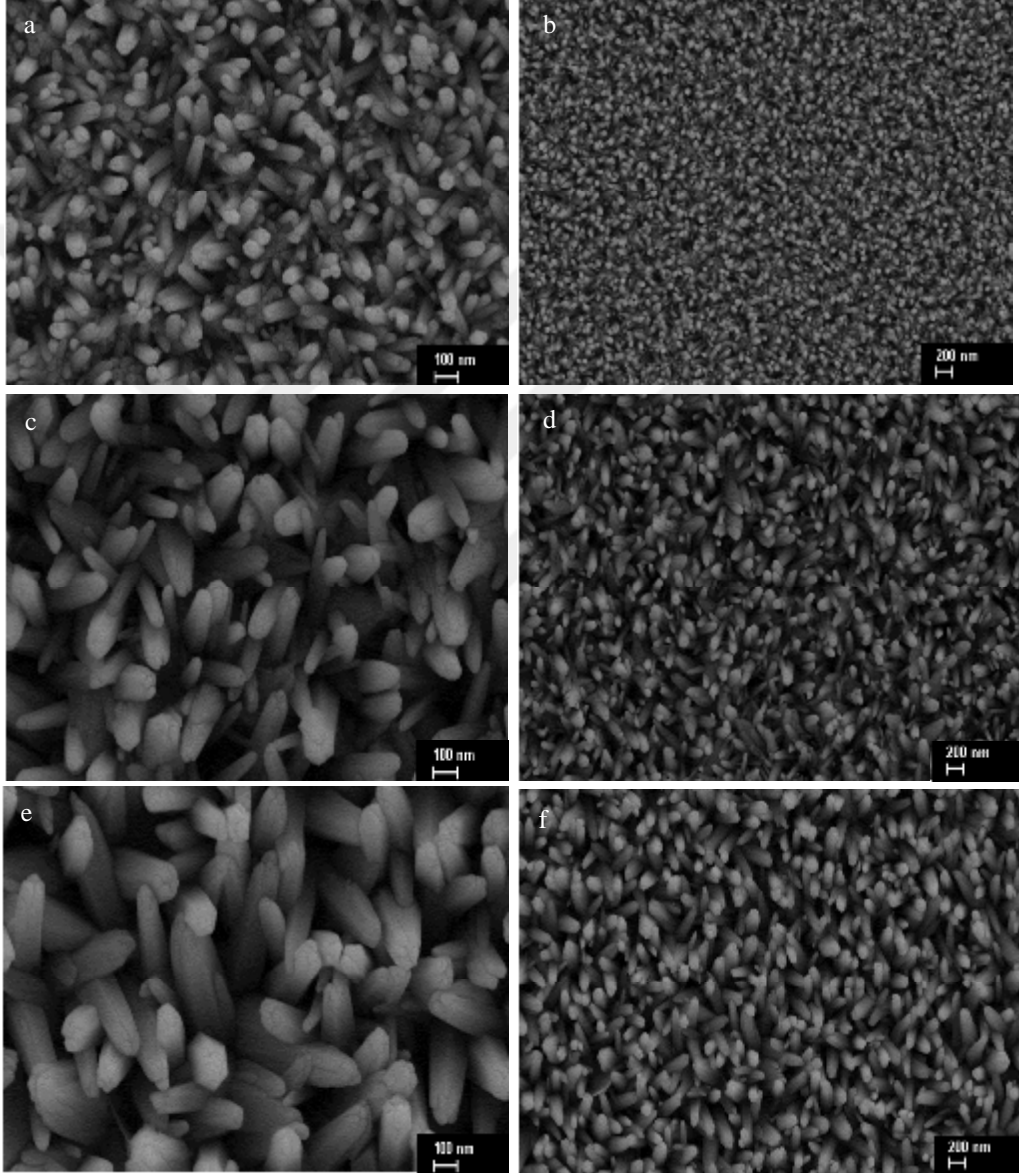
4.1.3. ZnO nano çubuk elektrotlarının FESEM görüntüleri

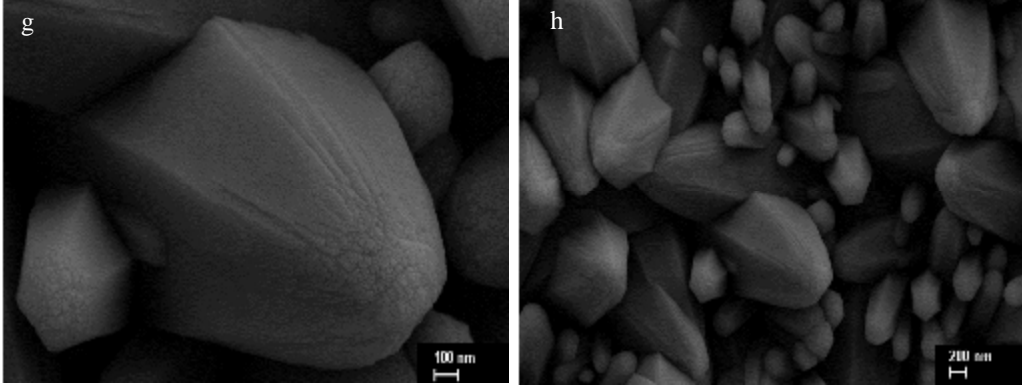
Farklı iki çöktürme banyosunda ve farklı katodik potansiyellerde sentezlenen ZnO nano çubukların yüzey morfolojisinin daha detaylı incelenmesi için FESEM görüntüleri kullanılmıştır. Farklı katodik çöktürme potansiyelleri elektrot/çözelti ara yüzeyinde elektriksel alanı değiştirmesi nedeniyle, katyon ve anyon kaynağının elektriksel çift tabakaya göç hızını değiştirmektedir. Değişen göç hızı ZnO' in yüzey yapısının değişimine neden olmaktadır. Bu nedenle, hazırlanan çöktürme banyosunda, uygulanan farklı potansiyellerin ZnO nano çubuk yapılarındaki değişiklikleri FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. FESEM görüntüleri kullanılarak, hangi çöktürme banyosunun daha uygun olduğu belirlenmiştir.

4.1.3.1. 0,01 M Zn(NO₃)₂ banyosunda sentezlenen ZnO nano çubuk elektrotların FESEM görüntüleri

ITO tabanlığında 70 °C deki 0,01 M Zn(NO₃)₂ çöktürme banyosunda 30 dakika boyunca farklı potansiyellerin uygulanmasıyla elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO nano çubukların 350 °C' de 3 saat tavlandıktan sonra alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.4.' te verilmektedir. Tüm potansiyellerde ZnO nano çubuk yapılarının sentezlendiği görülmektedir. Bununla birlikte, -0,1 V' luk potansiyel değişiminin elektrotların yüzey morfolojisi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. En düşük çöktürme potansiyelinde (-0,7 V), küçük boyutlarda homojen olmayan ZnO nano çubuk yapılar oluşmaktadır. Katodik çöktürme potansiyelinin -0,8 V' a getirilmesiyle, ZnO nano yapıları sıklaşmakta ve boyutları artmıştır. -0,9 V potansiyel uygulandığında ise negatif potansiyelin artmasına bağlı olarak ZnO nano çubukların boyutlarının daha fazla büyüdüğü görülmektedir. Elektrokimyasal çöktürme potansiyelinin en yüksek değeri olan -1,0 V' a

getirilmesiyle ise ZnO nano yüzey yapısı oldukça değişmiştir. Diğer elektrotlara göre, nano çubukların uç kısımları sivrilmiştir. Ancak, bu yapılar istediğimiz nano çubuk yüzey görüntüsünü oluşturmamaktadır.



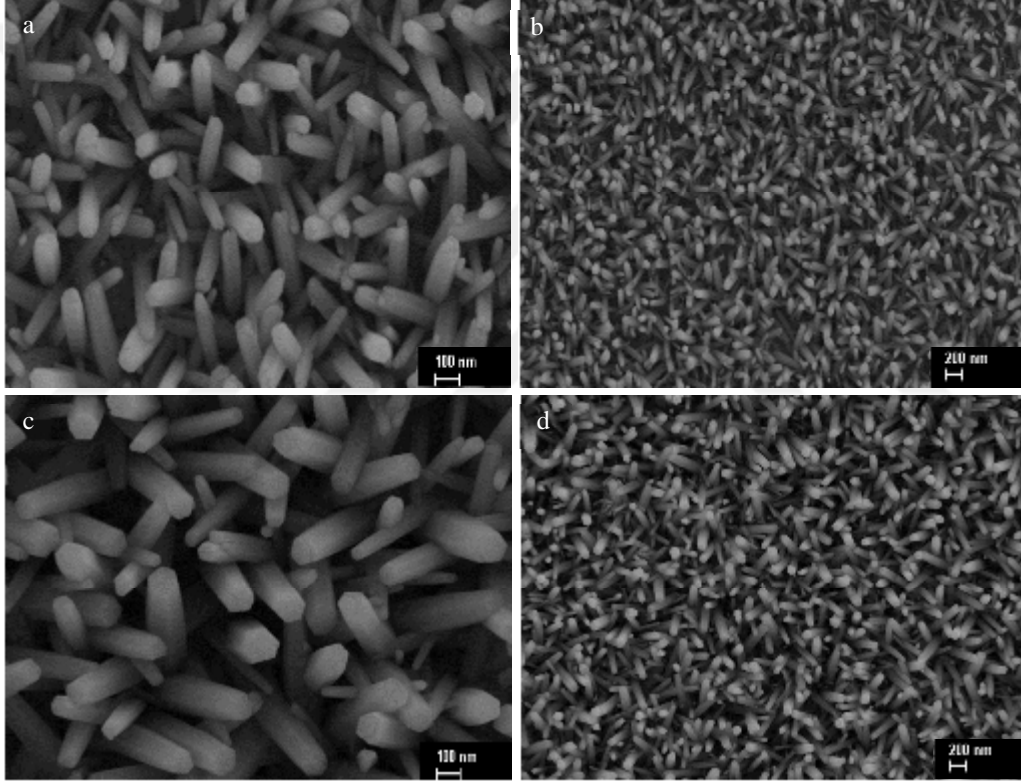


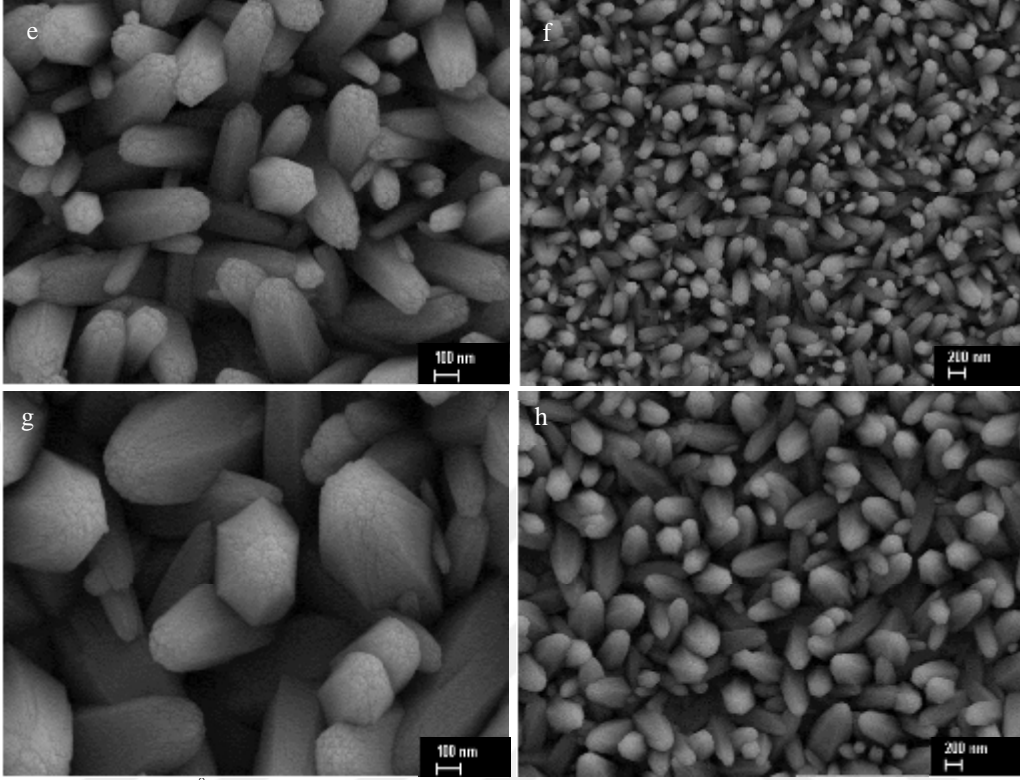
Şekil 4.4. ITO çalışma elektroduna 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ 70 °C sıcaklıkta -0,7 V(a-b) , -0,8 V(c-d), -0,9 V(e-f) ve -1,0 V(g-h) potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO'nun 350 °C 3 saat boyunca tavlama sonrasında alınan FESEM görüntüleri

4.1.3.2. 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT banyosunda sentezlenen ZnO nano çubuk elektrotların FESEM görüntüleri

Çöktürme banyosuna HMT ilave ederek ZnO nano çubuk yapılarının yüzey morfolojisinde meydana getirdiği değişiklikler FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. ITO çalışma elektroduna, değişik katodik potansiyellerde 70 °C' de 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT çöktürme banyosunda 30 dakika boyunca uygulanmasıyla elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO nano çubukların 350 °C' de 3 saat tavlandıktan sonra alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.5.' te verilmektedir. Çöktürme banyosuna, tampon özelliği gösteren ve OH^- kaynağı olan HMT eklenmesiyle tüm elektrotlarda sentezlenen ZnO nano yapılarının daha homojen olduğu görülmektedir. Bu nedenle, çöktürme banyosunda HMT ilavesinin yüzey morfolojisinin dizaynında olumlu katkı yaptığını söylenebilir. Diğer çöktürme banyosunda olduğu gibi bu çöktürme banyosunda da uygulanan negatif potansiyellerin yüzey morfolojisini değiştirdiği açıkça görülmektedir. -0,7 V' ta sentezlenen ZnO nano çubukların boyutları küçük ancak uç kısımlarında hafif bozulmalar oluşmuştur. Çöktürme potansiyeli -0,8 V' a getirilmesiyle, nano çubukların boyutlarının arttığı ve uç kısımlarının daha düzgün hegzagonal yapıda

oluştığı görülmektedir. -0,9 V çöktürme potansiyelinde ise ZnO nano boyutlarının artmasıyla birlikte hekzagonal uç kısımlarının tekrar bozulduğu görülmektedir. Çöktürme potansiyeli katodik yönde en yüksek değere getirildiğinde, ZnO nano yapılarının uç kısımlarının yine sivrildiği görülmektedir. Bu nedenle, her iki ortamda da -1,0 V uygulandığında istenilen ZnO nano çubuk yapısının oluşturmadığı görülmüş ve elektrokimyasal karakterizasyonunun yapılmasına gerek kalmadığı düşünülmüştür.





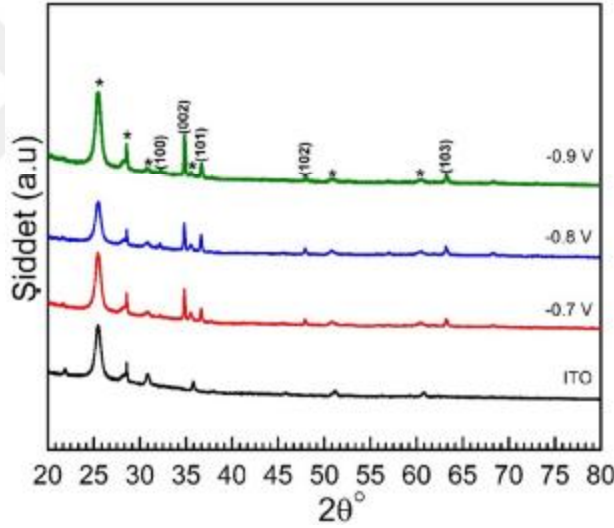
Şekil 4.5. 70 °C sıcaklıktaki 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT içeren çözeltiye daldırılan ITO çalışma elektroduna -0,7 V(a-b) , -0,8 V(c-d), -0,9 V(e-f) ve -1,0 V(g-h) potansiyellerin 30 dakika boyunca uygulanması ile elektrokimyasal çöktürülen ZnO'nin 350 °C 3 saat boyunca bekletildikten sonraki FESEM görüntüleri.

İki farklı çöktürme banyosunda da daha homojen yapıda ZnO nano çubuk oluşturmasından dolayı HMT içeren elektrolit, uygun elektrolit katkısı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bu çöktürme banyosunda, en homojen hekzagonal yapıya sahip ZnO nano çubukların -0,8 V potansiyelde hazırlanan ZnO elektrodunun olduğu belirlenmiştir.

4.1.4. ZnO nano çubuk elektrotlarının XRD ölçümü

0,01 M $Zn(NO_3)_2$ -0,01 M HMT elektroliti içerisinde sentezlenen tüm elektrotların kristal yapılarının ve büyüme eğilimlerinin (hkl) açıklanması için

XRD ölçümü alınmıştır. ITO yüzeyine farklı katodik potansiyellerde sentezlenen ZnO elektrotlarının 350 °C' de 3 saat tavlama sonrasında alınan XRD sonuçları Şekil 4.6.' da verilmektedir. Tabanlık olarak kullanılan ITO' dan gelen girişimin ayırt edilebilmesi için 2θ açısına karşılık gelen pikleri * işareti ile gösterilmektedir. ZnO elektrotların 2θ açıları 32,27; 34,88; 36,68; 48,00 ve 63,27 sırasıyla (100); (002); (101); (102) ve (103) hkl parametrelerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi, (002) pikinin daha yüksek pik şiddetine sahip olması sentezlenen ZnO nano çubuklarının c ekseninde büyüdüğünü kanıtlamaktadır. PDF kard: 98-018-2356 göre (002) piki ZnO wurtzite-tipi kristal yapısına (hekzagonal) sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar FESEM görüntülerini de desteklemektedir.

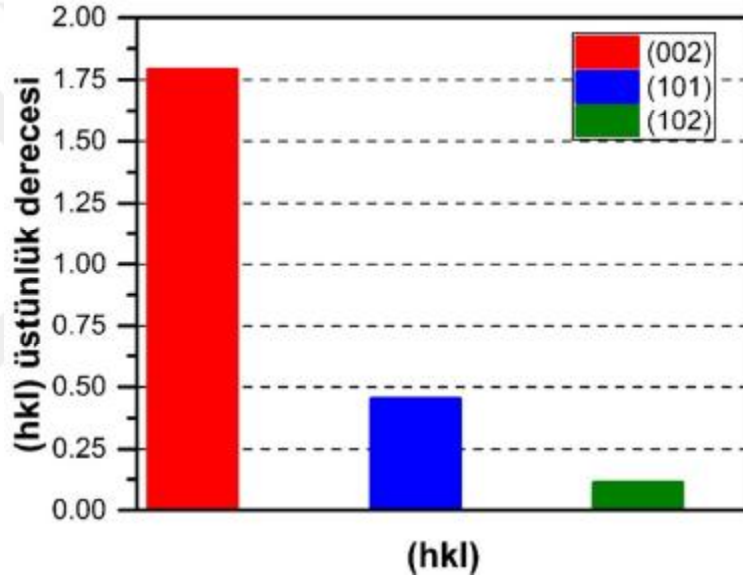


Şekil 4.6. ITO yüzeyine farklı çöktürme potansiyellerinde sentezlenen ZnO elektrotlarının 350 °C' de 3 saat boyunca beklettikten sonra alınan XRD ölçümlü

Elde edilen XRD sonuçlarından hangi kristal yapısının büyümesinde üstünlüğe sahip olduğunu belirlemek için aşağıdaki eşitliği kullanılmıştır:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)I_0(hkl)} \quad (4.17)$$

Burada, TC(hkl) kristal yapısının üstünlüğü, $I_0(hkl)$ pdf kartındaki şiddet, $I(hkl)$ deneysel şiddet, N seçilen piklerin sayısını göstermektedir. Eşitlik 4.17 kullanılarak (002), (101) ve (102) piklerinin kristal yapılarındaki üstünlük dereceleri belirlenmiştir ve Şekil 4.7.' de verilmektedir. Hesaplama sonucunda (002) pikinin diğer piklere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç sentezlenen ZnO elektrotlarının hekzagonal yapıda ve c ekseninde büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.7. -0,8 V ta ITO üzerine çöktürülen ZnO nano çubuk elektrodunun (hkl) parametrelerinin üstünlük derecesinin gösterimi.

Elektrotların tek kristalinin ortalama boyutunu belirlemek üzere Scherrer eşitliği kullanılmıştır:

$$t = \frac{Kl}{\beta \cos \theta} \quad (4.18)$$

Burada t sıralı kristalin ortalama boyutu (nm); K şekil faktörü (0,9); λ X-ray dalga boyu (0,1544 nm); θ Bragg açısı ve β şiddet olarak adlandırılır. 4.18 eşitliği kullanılarak ZnO elektrotlarının t değerleri sırasıyla 20,09 nm, 55,81 nm ve 70,13 nm olarak hesaplanmıştır. XRD ölçümünden hesaplanan sıralı kristalin ortalama boyutu, FESEM görüntülerini desteklemektedir.

ZnO nano çubukların yapılarının hegzagonal yapıda olduğu abc parametrelerinin hesaplanmasıyla aydınlatılabilmektedir. ZnO elektrotlarının kristal abc parametrelerinin hesaplanması aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \left[\frac{l^2}{c^2} \right] \quad (4.19)$$

ZnO elektrotların kristal yapısını oluşturan abc parametreleri eşitlik 4.19 eşitliği ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir. Bu değerler literatürde yer alan würtzite tipi kristal yapısına sahip ZnO ile uyum içerisindedir (Wang, 2004).

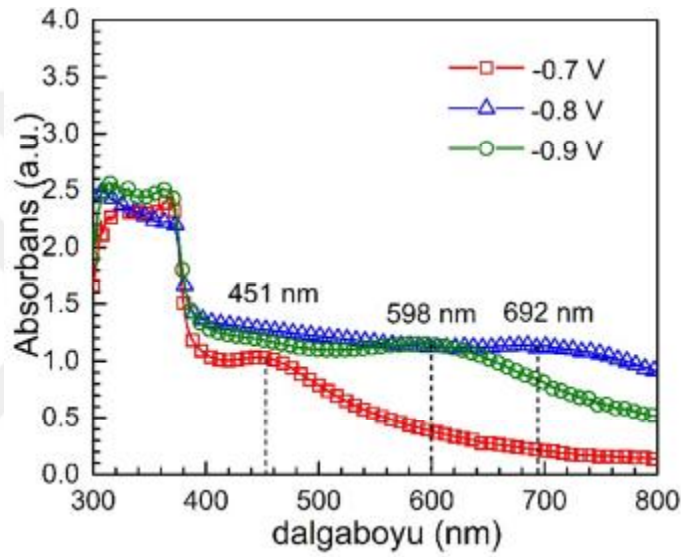
Çizelge 4.1. ZnO elektrotlarının hesaplanan abc parametreleri.

<i>Elektrot</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>
-0,7 V ZnO	3,21111	3,21111	5,15170
-0,8 V ZnO	3,21202	3,21022	5,15328
-0,9 V ZnO	3,20841	3,20841	5,14730

4.1.5. ZnO nano çubuk elektrotlarının UV-Vis spektrometresi

Yarı iletkenlerin değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişinin, ışık spektrumunun hangi bölgede gerçekleştiğinin anlaşılması için UV-Vis spektrometresi kullanılmaktadır. Bu ölçüm ile yarı iletkenin güneş ışığının kullanım etkinliği karşılaştırılabilmektedir. Güneş'ten yerküreye gelen güneş ışınlarının

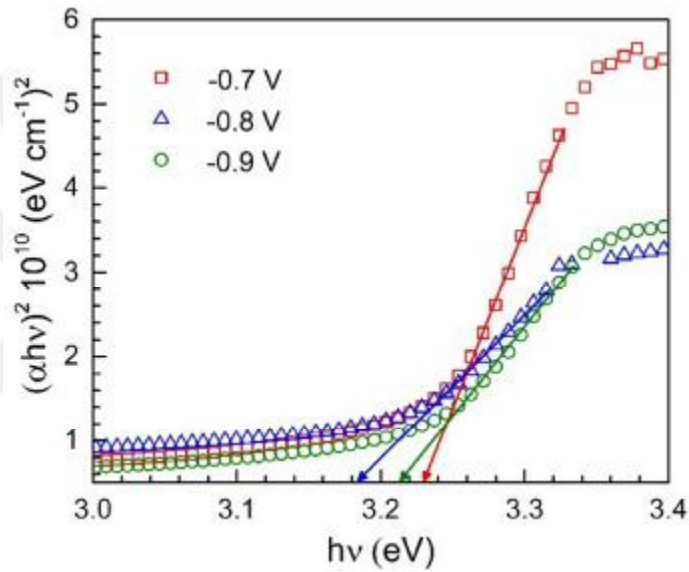
gradyan oranı en fazla olduğu aralık 3,0 eV ve 2,0 eV' tur, bu enerji değerlerine karşılık gelen dalga boyu ise 400 nm ile 600 nm aralığında bulunmaktadır. Bu nedenle fotoelektrokimyasal hücrede kullanılacak yarı iletkenlerin band aralığının bu aralıkta olması gerekmektedir. Bu kapsamda farklı potansiyelerde sentezlenen ZnO nano çubuk elektrotların optik özellikleri 300 nm ile 800 nm aralığında UV-Vis spektrometresi ile incelenmiştir.



Şekil 4.8. Farklı potansiyelerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano çubuk elektrotlarının 350 °C de 3 saat süre tavlama sonrası alınan UV-Vis spektrumu

ZnO nano çubuk elektrotlarının 350 °C' de 3 saat tavlama yapıldıktan sonra alınan UV-Vis spektrumu Şekil 4.8.' de verilmektedir. Uygulanan farklı potansiyelerin, elektrotların optik özelliklerini değiştirdiği ve bu elektrotların farklı absorpsiyon gösterdiği anlaşılmaktadır. -0,7 V, -0,8 V ve -0,9 V ZnO elektrotlarının görünür bölge aralığına düşen sırasıyla 451 nm, 598 nm ve 692 nm de pik verdiği görülmektedir. Elektrotların bu davranışı, tavlama işlemi sonucunda ZnO' in kristal yapısında oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır(Li ve ark. 2013). Bu sonuca göre, elektrokimyasal yöntemle sentezlenen ZnO elektrotların,

kristal yapısında oluşan boşluklar sayesinde ışık spektrumunun görünür bölgedeki absorpsiyonunun arttığını göstermektedir. Bununla birlikte, görünür bölgedeki bu davranış mor ötesi bölgesinde ise tam tersine değişmektedir. -0,8 V'ta sentezlenen ZnO elektrodunun absorpsiyonu en düşük iken, -0,7 V ZnO elektrodunun absorpsiyonu en yüksektir. Bu durum, -0,7 V' ta sentezlenen ZnO nano çubukların kristal örgüsündeki boşluklar nedeniyle meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 4.9. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano çubuk elektrotlarının Tauc gösterimi.

UV-Vis spektrometresi kullanarak yarı iletkenlerin Tauc metodu ile direkt band aralığı belirlenebilmektedir. Daha önce verilen eşitlik 1.8 kullanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğe geçirildiğinde, eğrinin x eksenine uzatılmasıyla yarı iletkenin E_g değeri hesaplanabilmektedir. UV-Vis ölçümünün verileri kullanılarak elde edilen Tauc eğrileri Şekil 4.9.' da verilmektedir. Bu yöntemle, ZnO elektrotlarının sentezinde artan potansiyele göre E_g değerleri sırasıyla 3,22 eV, 3,16 eV ve 3,19 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre -0,8 V' ta elektrokimyasal yöntemle sentezlenen ZnO' in, iletkenlik ve değerlik enerji bandları arasındaki elektron

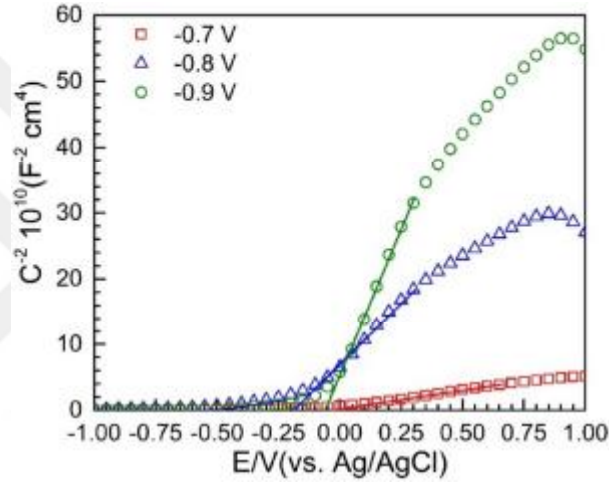
geçişinin diğerlerine göre daha düşük enerjide gerçekleştiği belirlenmiştir. En düşük E_g değerine sahip -0,8 V ZnO' in suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında en iyi fotokatalitik etkinlik göstermesi beklenir.

4.1.6. ZnO nano çubuk elektrotlarının Mott-Schottky ölçümü

Bir yarı iletken çözelti içerisine daldırıldığında, her ikisinin de sahip oldukları farklı elektrot potansiyelinden dolayı elektriksel çift tabakada yüklenmeler meydana gelir. Bir n-tipi yarı iletkenin elektrot potansiyeli suyun elektrokimyasal potansiyelinden daha yüksek olduğu için elektronlar yarı iletkenin çözelti fazına doğru hareket ederler. Bu yüklenme dengeye gelene kadar devam eder. Elektrokimyasal potansiyel denge kurulduğunda, iç Helmholtz tabakasında negatif yüklenme ve elektrodun çözeltiye yakın kısmı pozitif yüklenir ve iletkenlik bandı yüksek enerjiden düşük enerjiye doğru bükülür. Enerji bandının büküldüğü kısım tükenme bölgesi olarak adlandırılır. Ayrıca elektrokimyasal denge kurulduğunda, bükülmüş olan bandın elektrodun tükenme bölgesinden yarı iletken elektrodun iç kısımlarına doğru E_i 'nin bükülmesinin olmadığı potansiyele flat band potansiyeli (V_{fb}) denir. Bu değer Mott-Schottky eşitliği (1.9) kullanılarak hesaplanabilmektedir. C^{-2} karşı uygulanan potansiyel grafiğe geçirildiğinde, eğrinin x eksenine uzatılmasıyla elektrodun V_{fb} değeri belirlenebilmektedir. Hesaplanan V_{fb} değerinden daha negatif potansiyel uygulandığında birikme bölgesi oluşur. Birikme bölgesinin oluşmasıyla, elektrot metal gibi davranmaya başlar. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenin fotoelektrokimyasal hücrede daha fazla fotokatalitik etkinlik göstermesi için V_{fb} değerinin daha negatif potansiyel olması istenir.

ZnO elektrotlarının Mott-Schottky ölçümü, 500 Hz frekansta, 5 mV genlikte, karanlık ortamda 1,0 V ve -1,0 V aralığında katodik yönde potansiyel taramasıyla alınmıştır. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO nano çubukların V_{fb} değerinin belirlenmesi için alınan Mott-Schottky ölçümü Şekil 4.10.' da verilmektedir. Her bir elektrot için V_{fb} değerleri negatif yönde artan potansiyele göre -0,038 V; -0,188V ve -0,054 V olarak hesaplanmıştır. Daha

negatif potansiyel elektron-hol çiftinin yeniden birleşme hızının yavaşlamasını ve elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yük taşıyıcılarının elektronları ve holleri daha iyi taşımalarını sağlamaktadır (Rokade ve ark. 2016) . Mott-Schottky ölçüm sonuçlarına göre -0,8 V' ta elektrokimyasal yöntemle çöktürülen ZnO elektrotta elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen suyun ayrışmasında katalitik etkinliği yüksek olacaktır.



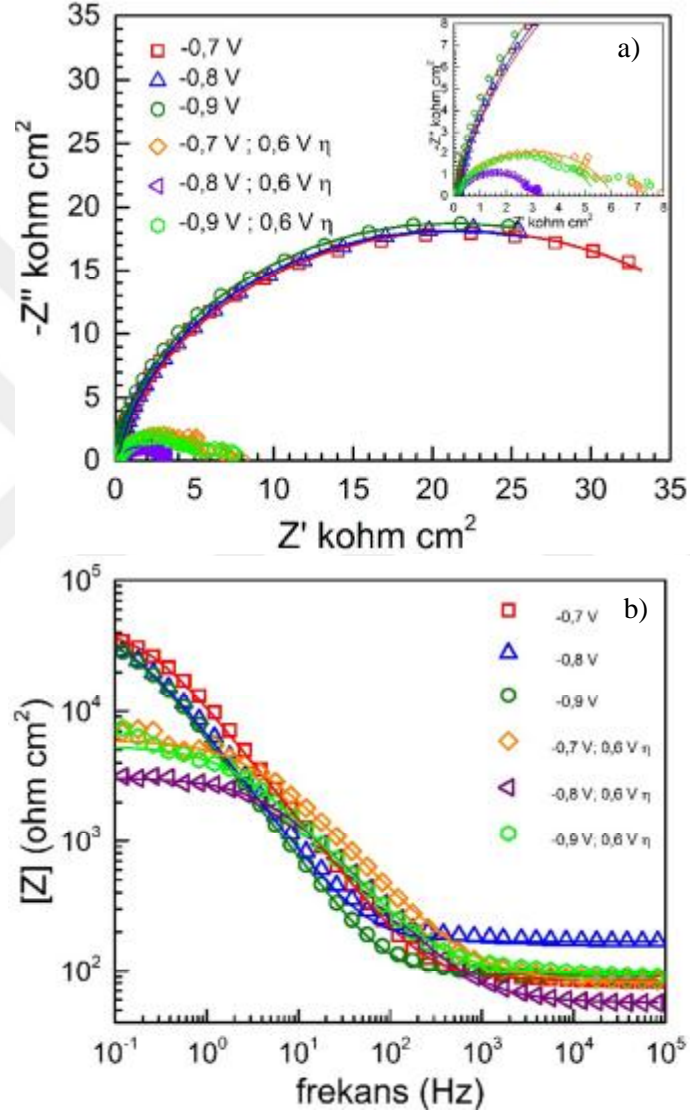
Şekil 4.10. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü.

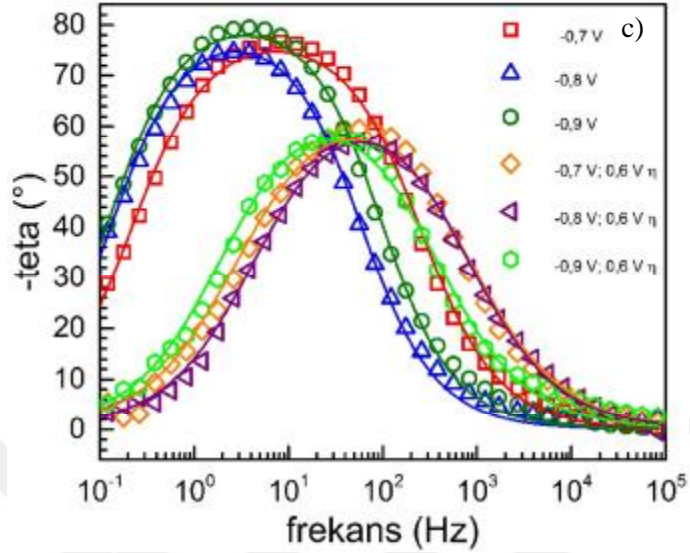
4.1.7. ZnO nano çubuk elektrotlarının EIS ölçümleri

Çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun daha iyi aydınlatılmasında EIS ölçümü yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, belirli frekans aralığında elektrota genellikle 5 ile 10 mV genlik aralığında potansiyel uygulanarak gerçekleştirilir. Uygulanan potansiyelle birlikte sinüzoidal değişen akıma karşılık gelen direnç değerleri belirlenir. Belirlenen bu değer de elektrokimyasal olarak gerçekleşen reaksiyonu açıklamamızda yardımcı olmaktadır.

Farklı potansiyelerde sentezlenen ZnO nano çubuk elektrotlarının yüzeylerine standart 100 mW cm^{-2} güneş ışığı uygulanarak suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliği EIS metoduyla incelenmiştir. Şekil 4.11.' de değişik çöktürme potansiyellerinde elde edilen ZnO nano çubuk elektrotlarının $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ elektrolitinin içerisinde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c) verilmektedir. Suyun ayrıştırılması ZnO kullanarak 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında gerçekleşmemektedir. Suyun ayrıştırılması için ön gerilim uygulanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, aydınlık ortamda gerçekleşen fotoelektrokimyasal reaksiyonun daha detaylı incelenmesi için elde edilen ZnO nano çubuk elektrotların EIS ölçümleri, açık devre potansiyelinde ve $0,6 \text{ V}$ ön gerilimde gerçekleştirilmiştir. Nyquist eğrisinde, açık devre ve ön gerilim altındaki tüm elektrotların direnç değerlerinin değiştiği belirlenmiştir. Elektrotların açık devre potansiyelinde alınan ölçümünde kapanmayan bir yarım daire elde edilirken; ön gerilim altında, kapanmış bir basık yarım daire elde edilmiştir. Bu sonuca göre, elektrotlara ön gerilim uygulanmasıyla, oksijen çıkışı için direnç düşmektedir. Ayrıca, $-0,7$ ve $-0,9 \text{ V}$ ZnO elektrotlarına ön gerilim uygulanmasıyla, düşük frekans bölgesinde verilerin saçıldığı görülmektedir. Bu saçılma, uygulanan ön gerilim ile birlikte oluşan elektriksel alan ile çözelti derinliklerinden gelen su moleküllerinin elektrodun aktif yüzeyine gelip yükseltgenmemesi ya da yüzeyin homojen olmaması ile ilişkilendirilebilir. $-0,8 \text{ V}$ sentezlen ZnO elektrodunun ise düşük frekans bölgesinde uygulanan ön gerilim ile birlikte saçılmalarının daha az olduğu görülmektedir. $-0,8 \text{ V}$ ZnO elektrodun ön gerilim ile elde edilen direnç değerinin düşük olması, suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında diğerlerine göre daha aktif olduğunu göstermektedir. Faz açısı frekans eğrilerinde standart güneş ışığı altında açık devre potansiyelinde ve ön gerilim faz açıları yapıya bağlı olarak değişmektedir. $-0,8 \text{ V}$ ZnO elektrodunun açık devre potansiyelinde $74,5$ maksimum faz açısı $3,74 \text{ Hz}$ frekansa karşılık gelirken, ön gerilim altında $54,6$ maksimum faz açısı $63,1 \text{ Hz}$ frekansa karşılık gelmektedir. Ayrıca EIS ölçümünden elde edilen

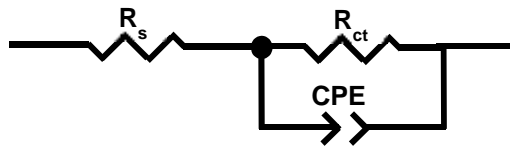
Bode eğrisinden de bu farklılık açık şekilde görülmektedir. Bode eğrisinde ön gerilim altında alınan -0,8 V ZnO elektrodunun 10^{-1} Hz frekansındaki en düşük $[Z]$ değerine sahip olduğu gösterilmektedir.





Şekil 4.11. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c).

Elde edilen EIS ölçümleri Zview programı ile fit edilerek, değişik potansiyellerde çöktürülen ZnO elektrotların açık devre ve ön gerilim altındaki elektrokimyasal parametreleri hesaplanmıştır. Şekil 4.12.' de EIS ölçümüne göre öngörülen eşdeğer devre verilmektedir. R_s çözelti direncidir. R_{ct} , elektriksel çift tabakada gerçekleşen elektrokimyasal proses sırasında meydana gelen dirençten kaynaklanmaktadır. Elektriksel çift tabakadaki elektrot çözelti kısmı ile iç Helmholtz tabakasında elektrokimyasal potansiyel fark nedeniyle iyon zıt yüklü olarak yüklenir. Ancak burada gerçekleşen yüklenme ideal bir kapasitör özelliği göstermediği için sabit faz elementi olarak adlandırılır ve CPE olarak gösterilir.



Şekil 4.12. Elektriksel eş değer devre.

Zview programı kullanılarak hesaplanan elektrokimyasal parametreler Çizelge 4.2.' de verilmektedir. Açık devre potansiyelinde ve ön gerilim altında alınan elektrotların en düşük R_{ct} değerinin -0,8 V ZnO elektroduna ait olduğu hesaplanmıştır. ZnO yarı iletkenin yüzeyine düşürülen 100 mW cm^{-2} güneş ışığı suyun ayrıştırılması için gerekli elektriksel iş değerine sahip olmadığı için dışarıdan ön gerilim uygulanmaktadır. -0,8 V ZnO elektrodunun uygulanan ön gerilimin suyun ayrıştırılması için R_{ct} değerinin düşük olması, anodik tepkimenin daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

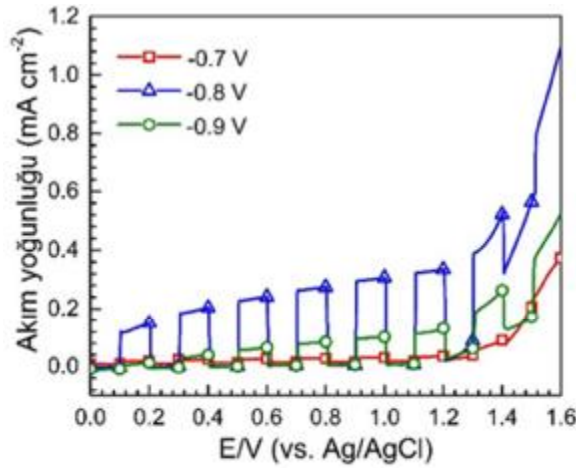
Çizelge 4.2. EIS ölçümünün Zview programı ile fit elde edilmesiyle ZnO elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreleri.

<i>Elektrot</i>	R_s (Wcm^{-2})	R_{ct} (Wcm^{-2})	C_{CPE} ($\text{W}^{-1}\text{s}^n \text{cm}^{-2}$) $\cdot 10^5$	<i>n</i>
-0,7 V	85	43587	1,750	0,885
-0,8 V	169	42006	2,786	0,909
-0,9 V	93	42383	2,953	0,923
-0,7 V; 0,6 V h	82	5973	1,752	0,769
-0,8 V; 0,6 V h	56	3036	2,317	0,786
-0,9 V; 0,6 V h	91	5332	2,521	0,788

4.1.8 ZnO nano çubuk elektrotlarının fotoelektrokimyasal ölçümleri

Fotoelektrokimyasal hücre, sentezlenen ZnO elektrotlar fotoanot olarak, Pt katot olarak ve Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılarak, doğrusal tarama voltametri ölçümü ile 0 V -1,6 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Suyun ayrıştırılması için gerekli olan minimum potansiyel 1,23 V' tur (SHE göre). Ancak aşırı gerilimler (aktivasyon aşırı gerilimi, difüzyon aşırı gerilimi, kimyasal aşırı gerilim, kristal aşırı gerilimi, direnç aşırı gerilimi ve bilinmeyen aşırı gerilim kaynakları) nedeniyle bu potansiyelden daha fazla bir potansiyel uygulanması gerekmektedir. Farklı çöktürme potansiyelinde elde edilen ZnO elektrotların 0,5 M Na_2SO_4 elektroliti içerisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığının elektrot yüzeyine 20 ışık/saniye düşürülmesiyle elde edilen akım yoğunluğu- potansiyel eğrisi Şekil 4.13.' te verilmektedir. ZnO bir yarı iletken özellik taşıdığı için elektrot yüzeyine

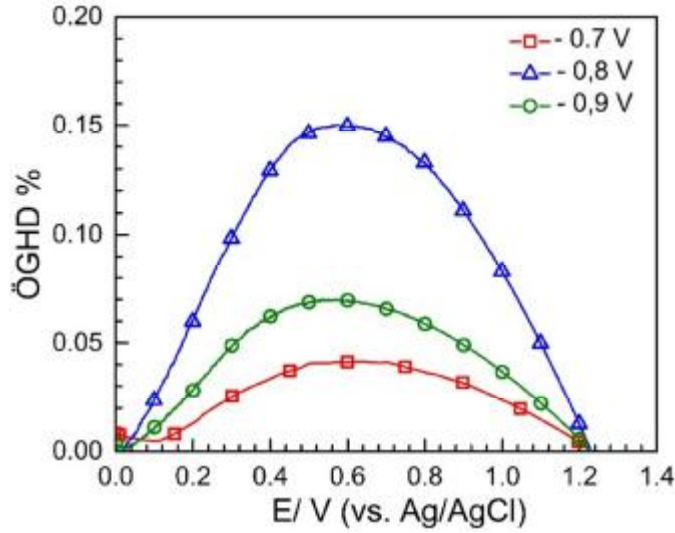
güneş ışığının düşürülmesiyle fotokatalitik etkinlik gösterdiği, ani akım yoğunluğu artışından ve karanlıktaki akım yoğunluğu azalışından anlaşılmaktadır. Elektrot yüzeyine güneş ışığı düşürülmediğinde değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi gerçekleşmediğinden dolayı akım yoğunluğu azalmaktadır. Bununla birlikte, standart güneş ışığının elektrot yüzeyine düşürülmesiyle uyarılmış elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçmektedir. Uyarılmış elektronlar devreyi tamamlamak üzere katot yüzeyinde hidrojen üretimini gerçekleştirmektedir. Değerlik bandında oluşan holler ise suyu yükseltgeyerek O_2 gazına dönüştürmektedir. Gerçekleşen bu fotoelektrokimyasal proses akım yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Hazırlanan fotoelektrokimyasal hücrede farklı çöktürme potansiyellerinde sentezlenen ZnO elektrotlar içerisinde akım yoğunluğundaki artış sırasıyla $-0,8 \text{ V} > -0,9 \text{ V} > -0,7 \text{ V}$ değişmektedir. Bu sonuçlara göre, $-0,8 \text{ V}$ ' ta elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, fotoelektrokimyasal yolla suyun ayrıştırılmasında diğer elektrotlara göre daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde 100 mw cm^{-2} güneş ışığının kapatılıp açılması alınan düzgün taramalı voltamogramı.

Fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasındaki elektrodun gösterdiği katalitik etkinlik o hücrenin uygulanabilirliği için önemli bir parametreyi oluşturmaktadır.

Fotoelektrokimyasal hücrede ön gerilim uygulanmasıyla ve yarı iletkenin enerji bandları arasındaki enerjiden daha fazla enerji verildiğinde (-0,8 V ZnO elektrot için bu değer $h\nu > 3,16$ eV) suyun ayrıştırılması fotoelektrokimyasal olarak gerçekleşmektedir. Bu hücrenin ticari olarak uygulanabilirliğinin belirlenmesinde ön gerilim altında suyun güneş ışığı ile hidrojen gazına dönüşüm (ÖGHD) etkinliği (eşitlik 1.19) kullanılmaktadır. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO elektrotlarının uygulanan ön gerilime karşılık gelen dönüşüm etkinliği Şekil 4.14.' te verilmektedir. Bu grafiğe göre, -0,8 V ZnO elektrodunun standart güneş ışığı altında H₂ gazına dönüşüm etkinliğinin daha fazla olduğu ispatlanmaktadır. -0,8 V ZnO elektrodu daha fazla O₂ oluşumunu ve katotta daha çok H₂ gazı üretilmesini sağlamaktadır.



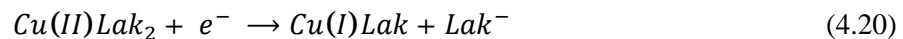
Şekil 4.14. Farklı potansiyellerde elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine çöktürülen ZnO nano yapılarının uygulanan ön gerilime karşılık gelen dönüşüm etkinliği.

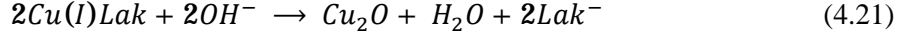
Elektrokimyasal ZnO sentezi değişik katodik potansiyellerde ve farklı iki çöktürme banyosunda yapılmıştır. 0,01 M Zn(NO₃)₂ - 0,01 M HMT çöktürme banyosunun öncelikle yüzey morfolojisinde etkin olduğu belirlenmiştir. Daha sonra, seçilen bu banyoda uygulanan farklı potansiyellerin optik özellikleri ve suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliği incelendiğinde, 0,8 V ZnO elektrodunun en etkin elektrot olduğu belirlenmiştir. Suyun fotokimyasal olarak ayrıştırılmasında bu katalitik etkinliğin artırılması için bu elektrot üzerine elektrokimyasal yöntemle farklı sıcaklıklarda Cu₂O filmi çöktürülmüştür. Ayrıca, literatürde bulunmayan kromofor özellik gösteren Cu(I) fosfin kompleksleri sentezlenerek ZnO' in yüzeyine kimyasal olarak kaplanmıştır. Bu elektrotların suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliği belirlenmiştir.

4.2. ZnO/Cu₂O elektrotlarının sentezi ve karakterizasyonu

Cu₂O elektrokimyasal sentezi; sıcaklığa, elektrolit içeriğine ve elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Literatürde bu parametreler değiştirilerek birçok farklı Cu₂O sentezi gerçekleştirilmiştir (Bao ve ark. 2012; Lin ve ark. 2016; Yoon ve ark. 2016). Ancak bu çalışmaların ticari olabilmesi için sentez koşullarının optimum şartlara getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, Cu₂O elektrokimyasal sentezinin daha düşük enerji sarfiyatıyla yapılabilmesi için maksimum 60 °C ve minimum 30 °C olmak üzere 10 °C aralıklarla değişen dört farklı sıcaklıkta ZnO elektrodunun üzerine sentezlenmiştir. Böylece, suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında kullanılmak üzere daha etkin ve düşük maliyetli elektrotlar elde edilmiştir.

Elektrokimyasal Cu₂O sentezi için kullanılan çöktürme banyosu 0,5 M Cu(SO₄)₂5H₂O ve 1,5 M M laktik asit (Lak) içermektedir ve banyonun pH' sını 12' ye ayarlamak için 5,0 M NaOH kullanılmıştır. Elektrokimyasal çöktürme prosesi aşağıda verilen adımlardan oluşmaktadır (Bao ve ark. 2012):



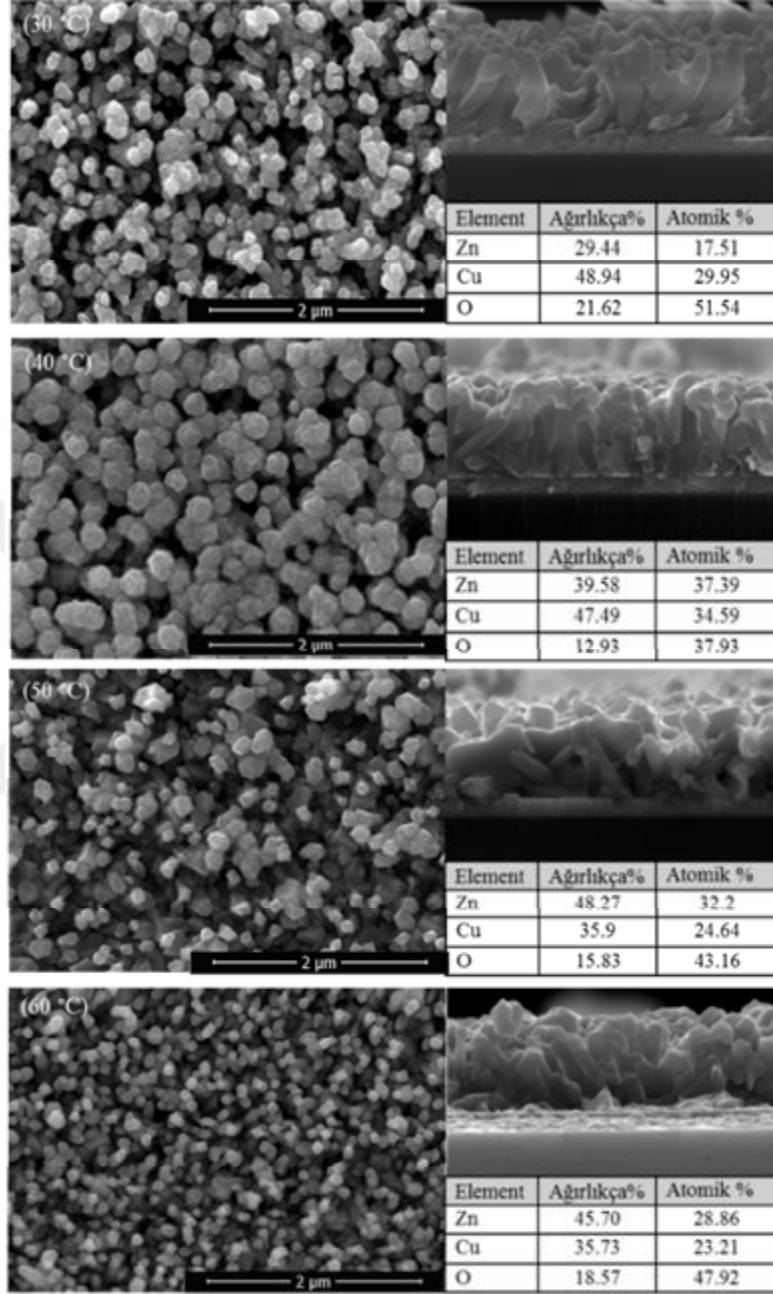


Laktik asit şelat ajanı olarak kullanılmakta ve Cu^{2+} iyonlarının stabil olmasını sağlamaktadır. Cu^{2+} iyonları eşitlik 4.20' de olduğu gibi öncelikle $Cu(II)Lak_2$ kompleksini oluşturmaktadır. Elektrot yüzeyine akım yoğunluğu uygulandığında $Cu(II)Lak_2$ kompleksi elektron alarak öncelikle $Cu(I)Lak$ ' a indirgenmektedir. Daha sonra bazik ortamdaki +1 yüklü Cu kompleksinin dehidrasyonu sonucunda elektrot yüzeyinde Cu_2O oluşmaktadır. Cu_2O çekirdeklenmesi, $Cu(I)Lak$ elektrot yüzeyine adsorpsiyonuna ve uygulanan akım yoğunluğu değerine bağlı olarak değişebilmektedir (Hsu ve ark. 2014; Jeong ve ark. 2013).

Farklı sıcaklıktaki çöktürme banyolarının, elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu_2O elektrotların yapısı ve etkinlikleri FESEM, EDX, Uv-Vis spektrometresi, XRD, FT-IR, Mott-Schottky ölçümü, EIS ve fotoelektrokimyasal hücre testleri ile incelenmiştir.

4.2.1. ZnO/Cu_2O elektrotlarının FESEM görüntüleri

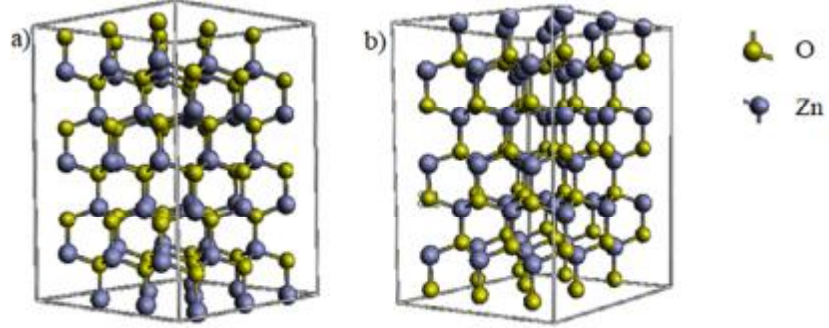
ZnO üzerine elektrokimyasal olarak farklı sıcaklıklarda çöktürülen Cu_2O filmlerinin yüzey morfolojisindeki değişimi FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. -0,8 V' ta sentezlenen ZnO elektrot üzerine 30, 40, 50, 60 °C de pH 12 de 1,5 M laktik asit ve 0,5 M Cu_2SO_4 çöktürme banyosunda Cu_2O sentezlendikten sonra 40 °C de kurutulmasıyla alınan FESEM görüntüleri ve EDX ölçümleri Şekil 4.15.' te verilmektedir. ZnO üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal büyümenin daha iyi belirlenmesi için elektrotların dikey kesit görüntüleri de verilmektedir. Yüzey ve dikey kesit FESEM görüntülerinden, 10 °C aralıklarda değişen sıcaklığın elektrodun morfolojisinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. FESEM görüntülerine göre, gerçekleşen elektrokimyasal çöktürme prosesinin farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. ZnO üzerinde pH 12 deki 1,5 M laktik asit ve 0,5 M Cu_2SO_4 çöktürme banyosunda $-0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/ Cu_2O 30 °C, ZnO/ Cu_2O 40 °C, ZnO/ Cu_2O 50 °C ve ZnO/ Cu_2O 60 °C elektrotların FESEM görüntüsü ve EDX sonuçları.

30 °C deki çöktürme banyosunda elde edilen ZnO/Cu₂O elektrodunun alt kısmında ZnO nano çubuk yapılarının oluştuğu ve ZnO nano çubuklarının uç kısımlarında Cu₂O' in az miktarda büyüdüğü görülmektedir. Elektrokimyasal çöktürme sıcaklığının 40 °C 'ye getirilmesiyle, ZnO nano çubuğunun üst kısmındaki Cu₂O'in kübik büyümesinin homojen olarak gerçekleştiği görülmektedir. ZnO/Cu₂O 50 °C deki elektrodunun yüzey morfolojisi artan sıcaklıkla birlikte ZnO'in uç kısımlarındaki Cu₂O'in büyümesinin azaldığı görülmektedir. Son olarak, sıcaklık maksimum değer olan 60 °C ye getirildiğinde, ITO tabanlılığının üzerinde bulunan ZnO nano çubuklarının sıcaklığın etkisiyle çözünmeye uğradığı ve kübik Cu₂O nano yapıların oluştuğu görülmektedir.

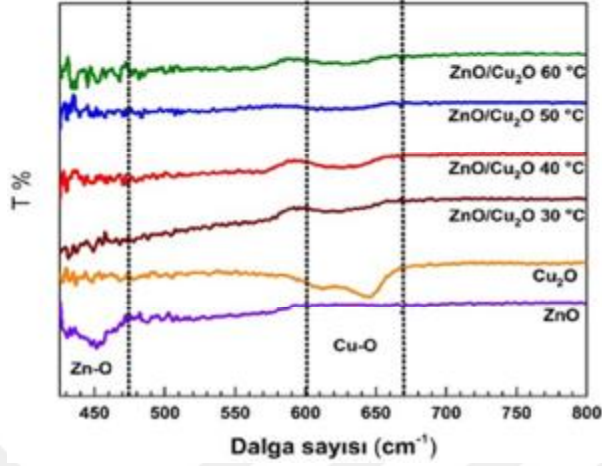
ZnO/Cu₂O elektrotlarının elektrokimyasal büyüme mekanizmalarının açıklanması için EDX ölçümleri kullanılmıştır. EDX sonuçlarına göre, değişik çöktürme sıcaklığına bağlı olarak ZnO/Cu₂O elektrotlarının farklı % atomik değerlerinde bulunduğu görülmektedir. Şekil 4.16' da würtzite yapısına sahip ZnO kristalinin O ve Zn atomuyla biten gösterimi verilmektedir. O atomu ile biten würtzite yapısındaki ZnO kristalinin Zn atomu ile bitene göre daha kararsız kristal yapısına sahip olduğu ifade edilmektedir (Ching ve ark. 2016). Bu çalışmada, değişen sıcaklıkla birlikte ZnO kristal yapısındaki atomik uç kısımların değiştiği EDX sonuçlarına göre görülmektedir. EDX sonuçlarındaki % atomik oranlarına göre, en yüksek % atomik Zn miktarı ve en düşük % O miktarının ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun sahip olduğu görülmektedir. Zn atomuyla sonlanan ZnO kristal yapısının daha kararlı olması nedeniyle, ZnO üzerine elektrokimyasal Cu₂O nano küplerinin sentezinin 40 °C de daha uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.16. O a) ve Zn b) atomları biten ZnO' in kristal yapısının gösterimi.

4.2.2. ZnO/Cu₂O elektrotlarının FT-IR spektrometresi

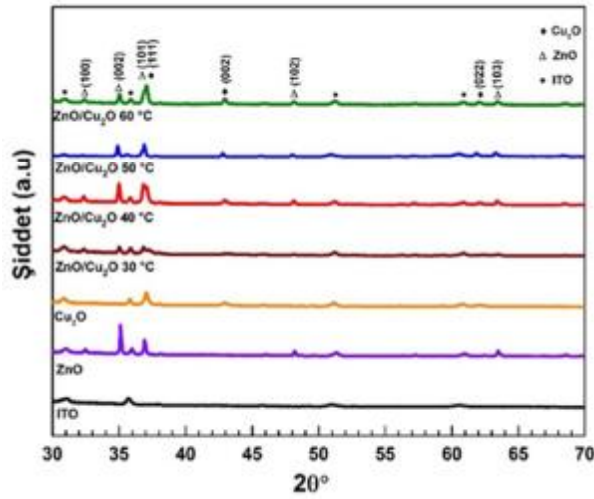
ZnO nano çubuk ve üzerine çöktürülen Cu₂O filmlerinin metal oksijen bağ titreşimi FT-IR spektrometresi ile incelenmiştir. ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 400-800 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.17.' de verilmektedir. ZnO nano çubuk elektrodunun literatüre uyumlu olarak 450 cm⁻¹ de pik verdiği görülmektedir (Tammer, 2004; Xiong ve ark. 2006). Cu-O gerilimi 600-675 cm⁻¹ aralığında pik vermektedir (Ho ve ark. 2017; Hosseini ve ark. 2014). ZnO nano çubuk elektrodunun üzerine farklı sıcaklıklarda Cu₂O filminin kaplanmasıyla pik şiddetlerinin azalmasıyla birlikte tüm ZnO/Cu₂O elektrotlarında Zn-O ve Cu-O titreşim pikleri görülmektedir.



Şekil 4.17. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların FT-IR spektrumu.

4.2.3. ZnO/Cu₂O elektrotlarının XRD ölçümü

XRD ölçümü, elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O ve ZnO/Cu₂O elektrotlarının kristal yapısının incelenmesi için kullanılmıştır.



Şekil 4.18. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların XRD ölçümü.

Hazırlanan ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların XRD ölçümleri Şekil 4.18' de verilmektedir. ITO tabanlılığın XRD ölçümündeki girişimi dikkate alınmış ve 2 θ açısına karşılık gelen pikler (·) ile gösterilmiştir. ZnO elektrodunun 2 θ açısı değerleri 32,45°; 35,09°; 36,92°; 48,19°, ve 63,46° sırasıyla (100), (002), (101), (102), ve (103) karşılık gelmektedir. Bu değerler standart PDF kart: 98-018-2356 göre (002) pikinin baskın olması nedeniyle ZnO'in wurtzite yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Cu₂O elektrodunun 2 θ açısı değerleri ise 37,07; 42,93 ve 62 sırasıyla (111), (002) ve (022) piklerine karşılık gelmektedir. Bu değerler standart PDF kart: 98-016-7446 göre (111) pikinin baskın olduğunu ve aynı zamanda oluşan kristal yapıların kübik yapıda olduğunu göstermektedir. ZnO/Cu₂O elektrotlarının elektrokimyasal büyümesinin anlaşılmasında ZnO için (002) ve Cu₂O için ise (111) pikleri önemlidir. ZnO/Cu₂O elektrotlarının, hegzagonal kristal yapısındaki ZnO ve kübik kristal yapısındaki Cu₂O'in 2 θ açısı değerlerini koruduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlarında (002) pikinin üstünlük derecesinin belirlenmesinde eşitlik 4.17 kullanılarak hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.3.' te verilmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlarının üstünlük (hkl) değerleri

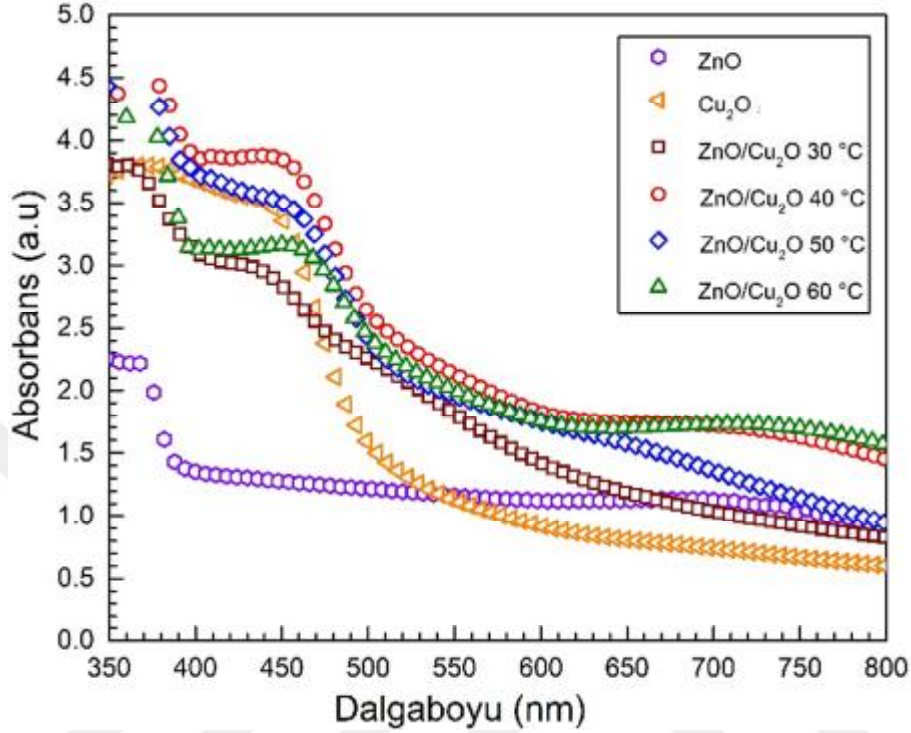
Elektrot	TC(100)	TC(002)	TC(101)	TC(102)	TC(103)
ZnO	0,013	2,743	0,548	0,045	0,725
ZnO/Cu₂O 30°C	0,018	2,179	0,786	0,012	0,568
ZnO/Cu₂O 40°C	0,020	2,283	0,754	0,036	0,724
ZnO/Cu₂O 50°C	0,009	2,165	0,996	0,072	1,185
ZnO/Cu₂O 60°C	0,016	1,859	0,713	0,039	0,955

Bu elektrotlar içerisinde en şiddetli (002) pikinin ZnO/Cu₂O 40 °C de olduğu görülmektedir. Bu da ZnO nano çubuğun c ekseninde büyüme koruduğunu göstermektedir ve FESEM görüntülerini desteklemektedir.

4.2.4. ZnO/Cu₂O elektrotlarının UV-Vis spektrometresi

ZnO/Cu₂O elektrotlarının suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında ZnO'e göre daha fazla fotokatalitik etkinlik gösterebilmesi için görünür bölgedeki güneş ışığı absorpsiyonunun artması gerekmektedir. Bu nedenle, farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlarının UV-Vis spektrometresi ile görünür bölgedeki absorpsiyonları incelenmiştir.

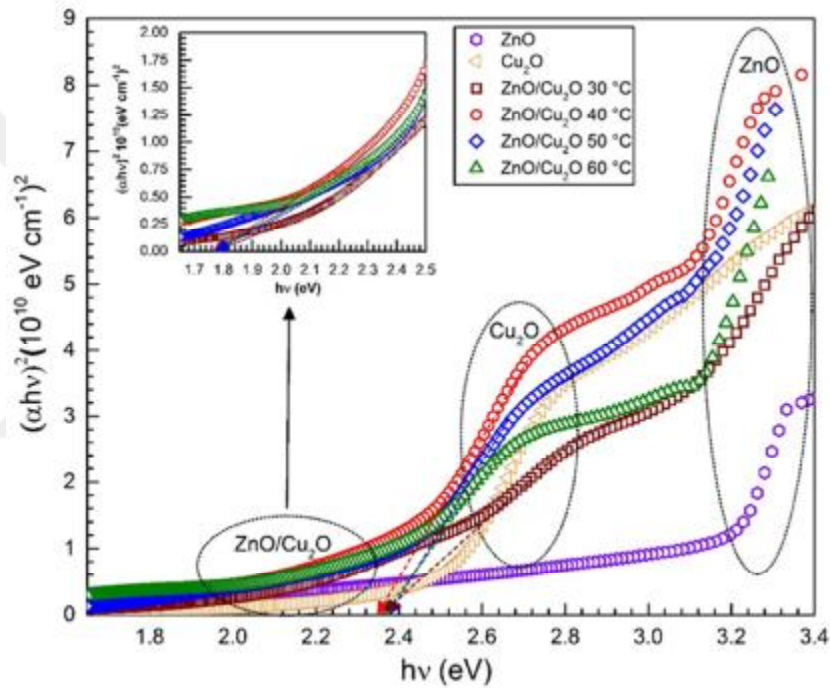
Farklı sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlarının 350 nm ile 800 nm aralığında gösterdiği absorpsiyon spektrumu Şekil 4.19' da verilmektedir. ZnO üzerine elektrokimyasal olarak kaplanan Cu₂O nano küpleri, değişik sıcaklıklardaki ZnO/Cu₂O elektrotlarının absorpsiyonunu arttırdığı görülmektedir. Özellikle, ZnO elektrodunun mor ötesi bölgesindeki adsorpsiyonu görünür bölgeye kaymasını sağlayarak, güneş enerjisini daha etkin kullanılması sağlamıştır. Farklı sıcaklıklardaki ZnO/Cu₂O elektrotlar arasında ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodu kızıl ötesi bölgeden başlayarak mor ötesi bölgesine kadar daha yüksek absorpsiyon göstermektedir. Bu nedenle, ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun suyun ayrıştırılmasında fotokatalitik etkinliği en iyi elektrot olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların UV-Vis spektrumu

ZnO, Cu₂O ve farklı sıcaklıklarda hazırlanmış ZnO/Cu₂O elektrotlarının Tauc eğrileri Şekil 4.20' de verilmektedir. ZnO/Cu₂O elektrotlarının Tauc eğrisinde üç farklı bölgesi bulunmaktadır. Birinci bölge ZnO' in direkt band geçişi 3,30-3,20 eV aralığında bulunmaktadır. İkinci bölgede, Cu₂O' in direkt band aralığı 2,70-2,55 eV aralığına karşılık gelmektedir. İkinci bölgedeki Cu₂O band aralığı ZnO/Cu₂O elektrotlarının artan sıcaklıkla birlikte 2,38 eV, 2,35 eV, 2,36 eV ve 2,37 eV olarak belirlenmiştir. Üçüncü bölge ise, ZnO/Cu₂O elektrotlarının ZnO ve Cu₂O arasındaki elektronik geçişi ifade etmektedir (Ichimura ve ark. 2011; Messaoudi ve ark. 2015). 1,90- 1,70 eV aralığında bulunan bölgede, elektron transferi Cu₂O değerlik bandından ZnO iletkenlik bandına doğru gerçekleşmektedir. Bu bölgedeki ZnO/Cu₂O elektrotlarının artan sıcaklığa göre band aralığı değerleri sırasıyla 1,76

eV, 1,69 eV, 1,70 eV ve 1,71 eV olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre, 40 °C de elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu₂O en düşük E_g değerine sahip olduğu gösterilmektedir. Dolayısıyla, suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında ZnO/Cu₂O 40 °C diğer elektrotlara göre daha düşük enerji seviyesinde daha fazla elektronun uyarılmasına ve uyarılan elektronların devreyi tamamlamak üzere katotta daha fazla hidrojen üretmesini sağlayacaktır.

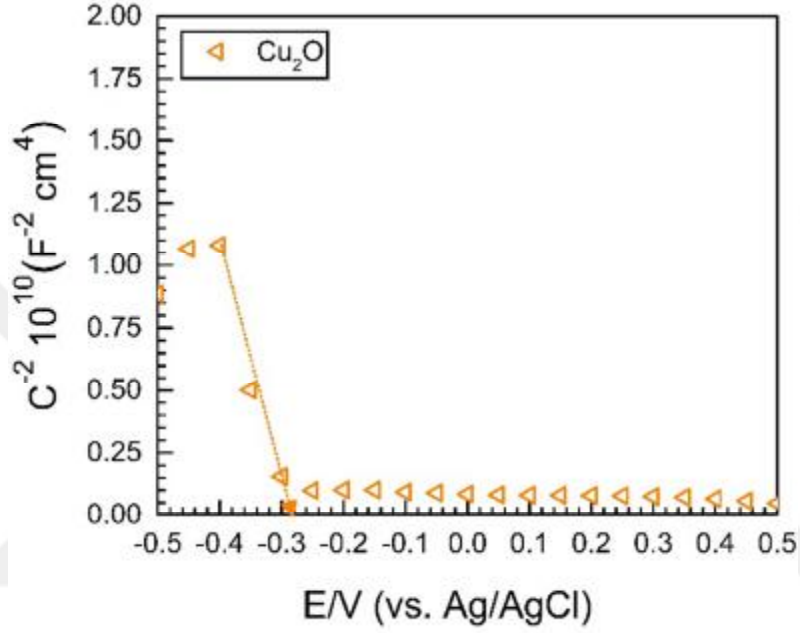


Şekil 4.20. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların Tauc gösterimi.

4.2.5. ZnO/Cu₂O elektrotlarının Mott-Schottky Ölçümü

Cu₂O elektrodunun açık devreden ±0,5 V aralığında karanlık ortamdaki 0,5 M Na₂SO₄ elektroliti içerisinde alınan Mott-Schottky ölçümü Şekil 4.21' de verilmektedir. Cu₂O elektrodu aynı çöktürme banyosunda 40 °C' de elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Şekil 4.20' de görüldüğü gibi Cu₂O

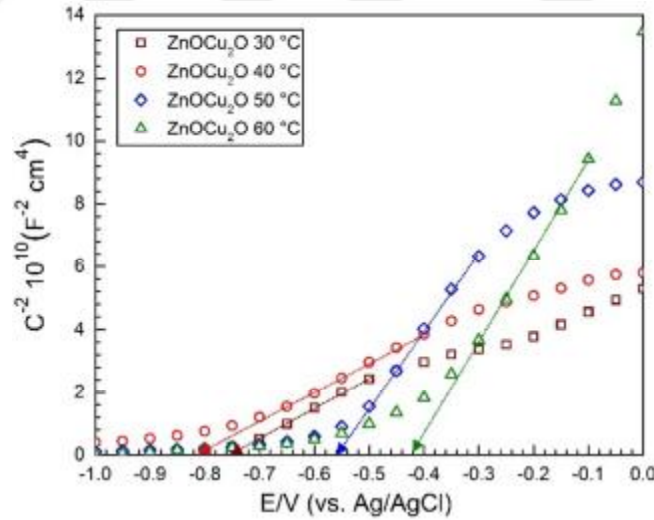
elektrodunun eğrisinin eğimi negatif olduğu görülmektedir. Eğrinin negatif eğime sahip olması eşitlik 1.10'a göre Cu_2O elektrodunun p-tipi yarı iletken olduğunu göstermektedir. V_{fb} değeri, Cu_2O elektrodu için -0,287 V olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Elektrokimyasal olarak sentezlenen Cu_2O elektrodunun 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü.

Bu çalışmada suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında kullanılmak üzere fotoanot geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda sentezlenen $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ elektrotlarının fotoanot olarak fotoelektrokimyasal hücrede kullanılması için yarı iletken n-tipi özelliğe sahip olması gerekmektedir. Şekil 4.10'da fotokatalitik ZnO elektrodunun n-tipi yarı iletken olduğu belirlenmişti. Hazırlanan çöktürme banyosunda ITO üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenen Cu_2O elektrodunun ise p-tipi yarı iletken özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı, $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ elektrodunun n-tipi özellik gösterebilmesi için elektrokimyasal sentez süresi, n-tipi özellik gösteren ZnO elektrotta 30 dakika ve Cu_2O elektrotta 10 dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

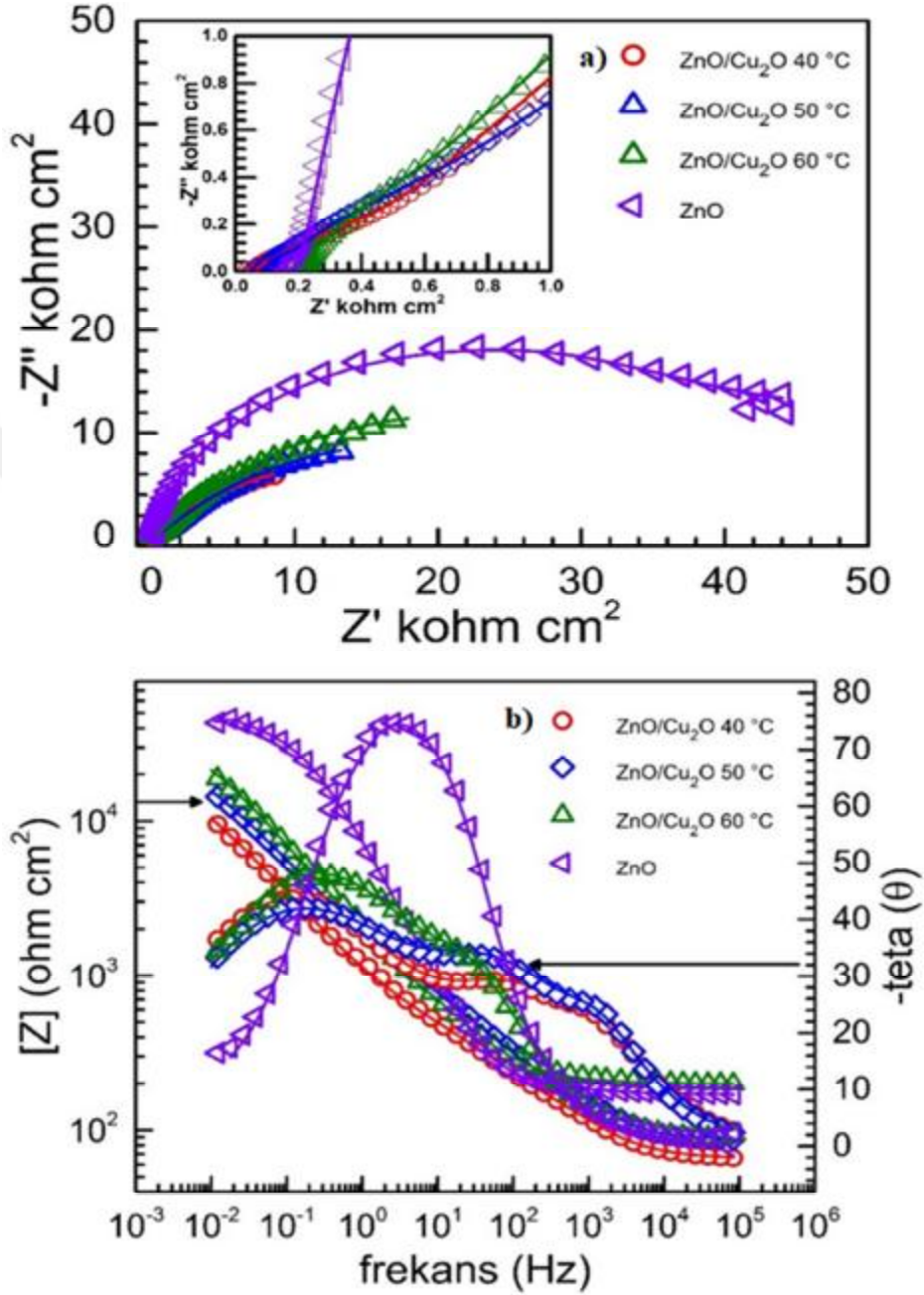
Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlarının karanlık ortamda 0,5 M Na₂SO₄ elektroliti içerisinde alınan Mott-Schottky eğrileri Şekil 4.22.' de verilmektedir. Tüm elektrotların eğrilerinin pozitif olması, n-tipi yarı iletken sentezlediğini göstermektedir. Farklı sıcaklıktaki ZnO/Cu₂O elektrotların V_{fb} değerleri artan çöktürme banyo sıcaklığına göre sırasıyla -0,771 V, -0,809 V, -0,572 V ve -0,428 V olarak hesaplanmıştır. Bir n-tipi yarı iletken özellik gösteren materyalin daha negatif V_{fb} potansiyel değerine sahip olması, elektron-hol çiftinin yeniden birleşme hızının yavaşlamasına ve elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük taşıyıcılarının elektronları ve hollerini daha iyi taşımasına neden olmaktadır (Rokade ve ark. 2016). ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun sahip olduğu en yüksek negatif potansiyel nedeniyle hücrede yük taşıyıcısının daha fazla yük taşınmasından dolayı suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında ZnO/Cu₂O elektrotları arasında katalitik etkinliği yüksek elektrottur.



Şekil 4. 22. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü.

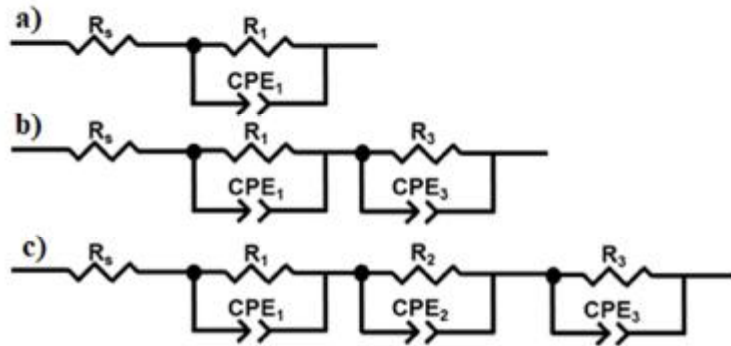
4.2.6. ZnO/Cu₂O elektrotlarının EIS ölçümü

Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotlarının suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasındaki katalitik etkinliğin belirlenmesi için EIS tekniği kullanılmıştır. ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode ve faz açısı frekans eğrisi (b) Şekil 4.23' te verilmektedir. ZnO elektrodunun Nyquist eğrisi yüksek ve düşük frekans arasında basık kapanmamış bir yarım daireden oluşmaktadır. ZnO/Cu₂O 40-50 °C elektrotlarının Nyquist eğrileri, yüksek frekans bölgesinde iki tane basık yarım daireden ve düşük frekans bölgesinde ucu açık bir eğriden meydana gelmektedir. ZnO/Cu₂O 60 °C elektrodunda ise yüksek frekans bölgesinde bir tane basık yarım daire ve düşük frekans bölgesinde ucu açık bir eğriden oluşmaktadır. Faz açısı-frekans eğrilerinde, ZnO/Cu₂O 40-50 °C elektrotlarının 3 faz elementinden ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrodunun iki faz elementinden oluştuğu görülmektedir. Bode eğrilerinde, 10⁻² Hz frekansta ZnO elektrodunun en yüksek direnç değerine sahip olduğu ve ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun ZnO/Cu₂O elektrotları içerisinde en düşük dirence sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode ve faz açısı frekans b) eğrisi

Elde edilen ZnO (a), ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C (c) ve ZnO/Cu₂O 60 °C (b) elektrotların ön görülen elektriksel eş değer devreleri Şekil 4.24.' de verilmektedir. Tüm devrelerde R₁ ile gösterilen direnç yüksek frekans bölgesindeki R_{ct} değerini ve CPE₁ ona bağlı sabit faz elementini ifade etmektedir. R₂ bariyer direnci ve CPE₂ ona karşılık gelen sabit faz elementidir. R₃ yüzeye kaplanan Cu₂O film direnci ve CPE₃ ona karşılık gelen sabit faz elementidir. Çizelge 4.4.' te ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotlarının Zview programı ile hesaplanan elektrokimyasal parametreleri verilmektedir. R₁ değeri, yarı iletken/elektrolit ara yüzeyinde fotoelektrokimyasal olarak suyun O₂'e yükseltgenmesinin katalitik etkinliği hakkında bilgi vermektedir. Bu elektrotların R₁ değerlerini karşılaştırdığımızda, en düşük direncin ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunda olduğu görülmektedir. Bu nedenle, elektriksel çift tabakada meydana gelen suyun oksijene yükseltgenmesi reaksiyonu ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunda daha fotokatalitik gerçekleştiği gösterilmektedir. R_p değeri elektrodun sahip olduğu tüm dirençlerin toplamını ifade etmektedir. R_p değerleri karşılaştırdığımızda da en düşük direncin ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunda olduğu görülmektedir. ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun fotokatalitik etkinliği sentezlenen elektrotlar içerisinde en yüksektir.



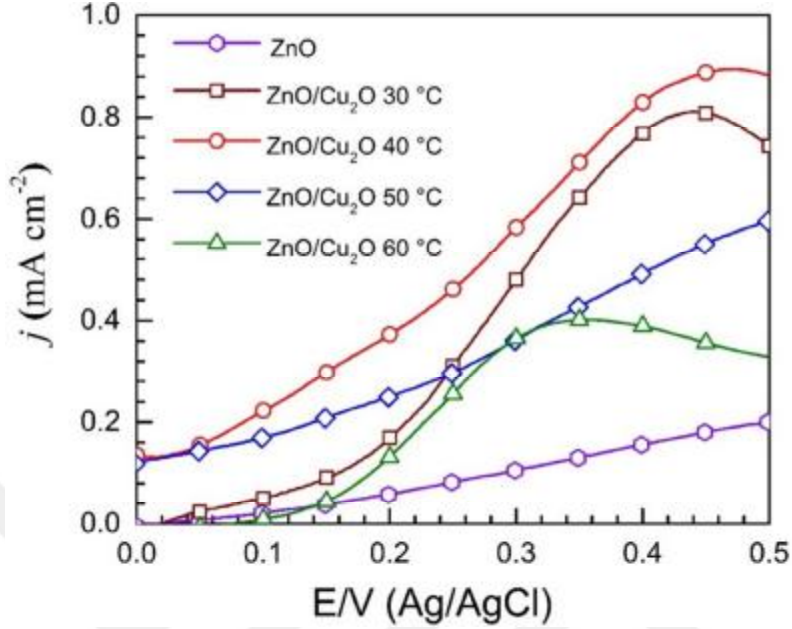
Şekil 4.24. ZnO (a), ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C (c) ve ZnO/Cu₂O 60 °C (b) elektrotları için elektriksel eşdeğer devre.

Çizelge 4.4. EIS ölçümünün Zview programı ile fit elde edilmesiyle ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreler.

<i>Parametreler</i>	ZnO	ZnO/Cu₂O 40	ZnO/Cu₂O 50	ZnO/Cu₂O 60
		°C	°C	°C
$R_1(Wcm^2)$	51811	27	42	226
$CPE_1(W^1s^n cm^{-2})' 10^5$	2,806	1,641	3,513	12,801
$R_2(Wcm^2)$	-	301	418	-
$CPE_2(W^1s^n cm^{-2})' 10^5$	-	1,330	10,801	-
$R_3(Wcm^2)$	-	27600	37100	43538
$CPE_3(W^1s^n cm^{-2})' 10^5$	-	38,091	22,263	18,021
$R_p(Wcm^2)$	51811	27928	37560	43754

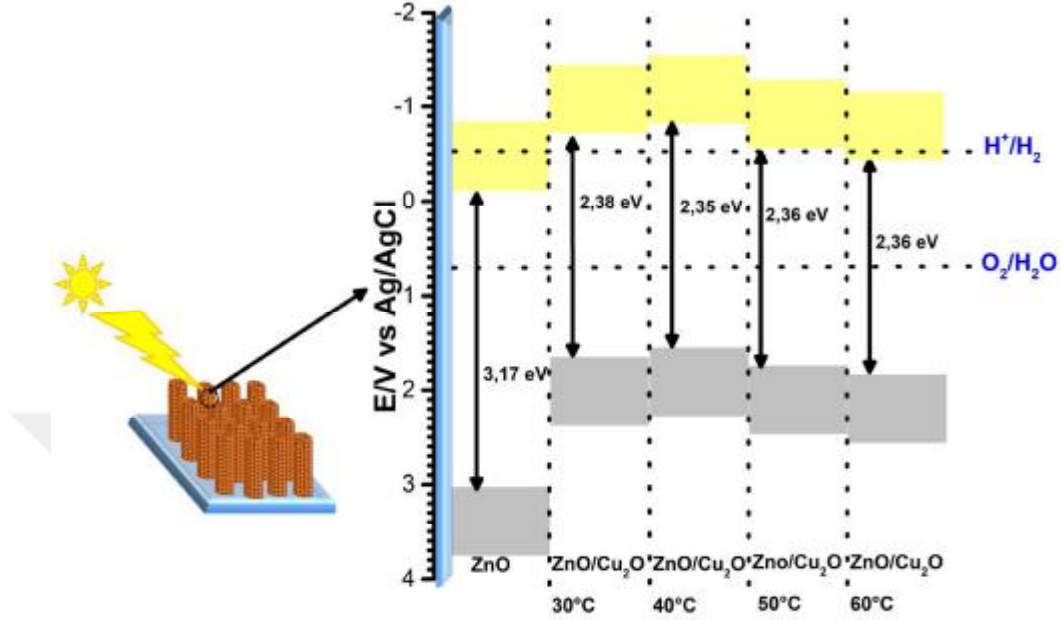
4.2.7. ZnO/Cu₂O elektrotlarının fotoelektrokimyasal ölçümü

ZnO/Cu₂O elektrotlar suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliğinin belirlenmesi için fotoelektrokimyasal hücrede fotoanot olarak kullanılmıştır. Değişik sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotlarının 0,5 M Na₂SO₄ elektroliti içerisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında akım yoğunluğu potansiyel eğrisi Şekil 4.25.' de verilmektedir. Tüm ZnO/Cu₂O elektrotların suyun yükseltgenmesinde artan potansiyel ile birlikte akım yoğunluğunun ZnO elektroduna göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. ZnO üzerine kaplanan Cu₂O nano küplerinin suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında katalitik etkinliği arttırdığını elde edilen sonuçlarda görülmektedir. Değişik sıcaklıklarda sentezlenen ZnO/Cu₂O elektrotların içerisinde ise en yüksek katalitik etkinliğin ZnO/Cu₂O 40 C° elektrodunda gerçekleştiği Şekil 4.25.' de görülmektedir.



Şekil 4.25. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altındaki akım yoğunluğu potansiyel eğrisi.

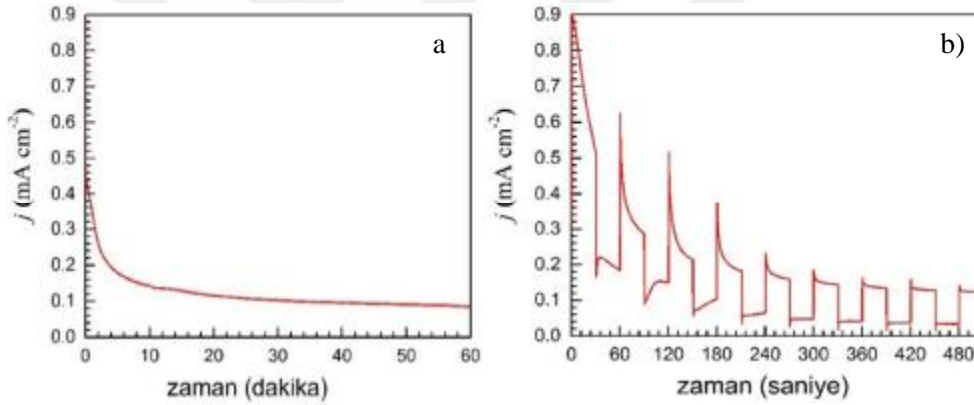
Fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasında kullanılacak fotoelektrodun fotokorozyona uğramaması istenir. ZnO, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C pH 5,5'te Ag/AgCl referans elektroduna göre iletkenlik bandı ile değerlik bandı enerji seviyeleri Şekil 4.26.' da verilmektedir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen elektrotların değerlik ve iletkenlik bantlarının enerji seviyelerine baktığımızda, ZnO ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotlarının katodik korozyona uğradıkları görülmektedir. Bu nedenle, bu elektrotların bir fotoelektrokimyasal hücrede hidrojen gazı üretimi için dayanıklı fotoelektrot olmadıkları gösterilmektedir. Aynı zamanda daha önce diğer ölçüm tekniklerinde fotoanot etkinliği yüksek ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun sentezlenen elektrotlar arasında daha fotokorozyona dayanıklı bir fotoanot olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26. Fotoelektrokimyasal hücrede kullanılmak üzere hazırlanan ZnO, ZnO/Cu₂O 30 °C, ZnO/Cu₂O 40 °C, ZnO/Cu₂O 50 °C ve ZnO/Cu₂O 60 °C elektrotların pH 5,5'te Ag/AgCl referans elektroduna göre ayarlanmış bant enerjilerinin gösterimi.

Hazırlanan elektrotlar içerisinde ZnO/Cu₂O 40 °C suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında en yüksek fotokatalitik ve fotokorozyona karşı en dayanıklı elektrot seçildiği için sadece aydınlık ortamda ve aydınlık-karanlık ortamdaki etkinlik ölçümü gerçekleştirilmiştir. ZnO/Cu₂O 40 °C elektroduna 0,5 V ön gerilim uygulanarak 100 mW cm⁻² güneş ışığı altındaki zamana karşı akım yoğunluğu eğrisi Şekil 4.27 (a)' da verilmektedir. Başlangıçtaki akım yoğunluğu değeri ~0,9 mA cm⁻² iken, 20 dakikadan itibaren bu değer ~0,1 mA cm⁻² ulaşmış ve bu değeri bir saatin sonuna kadar korumuştur. 0,5 V ön gerilim altında literatürde bulunan çalışmalara göre daha iyi fotokatalitik etkinlik göstermiştir (Cao ve ark. 2017; Iqbal ve ark. 2017). ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodunun 100 mW cm⁻² güneş ışığının 30 saniye aralıklarla açılıp kapatılması ile zamana karşı akım yoğunluğu eğrisi Şekil 4.27 (b)'de verilmektedir. Elektrodun sahip

olduğu n-tipi yarı iletken özelliğinden dolayı, aydınlık ortamlardaki akım yoğunluğu değerinin karanlık ortamdakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Işığın açılması ile birlikte oluşan sivri kısım değerlik bandında oluşan holler ile ilgilidir. Serbest yük bölgesinde oluşan holler elektrodun elektrolit kısmına doğru sürüklenir. Ancak suyun O₂ yükseltgenme kinetiği yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle, ışığın açılmasıyla oluşan holler sayesinde akım yoğunluğu değeri aniden artmakta ve O₂ kinetiği yavaş olduğu için akım yoğunluğu değeri azalmaktadır. 300 saniyeden sonra, hollerin elektrodun çözelti kısmına gelme oranının azalmasıyla O₂ reaksiyon kinetiğinin dengeye ulaşmasıyla akım yoğunluğu değerinin aydınlık ortamda sabitlendiği görülmektedir (Dunn ve ark. 2014; Islam ve ark. 2016).



Şekil 4.27. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu₂O 40 °C elektrodun 0,5 V uygulanan ön gerilim altında 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde a) 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında ve b) güneş ışığı-karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu zaman eğrisi.

4.3. ZnO/Cu (I) fosfin komplekslerin karakterizasyonu

Fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretiminde duyarlı boya ile hazırlanmış elektrotların herhangi bir yan ürün vermemesi nedeniyle bu elektrotlar oldukça fazla ilgi çekmektedir (Kang ve ark. 2017; Yıldız ve ark. 2016; Zhang X. ve ark. 2016). Duyarlı boyalar fotoelektrokimyasal hücrede yarı iletken materyalin üzerinde kaplanarak fotokatalitik verimliliğinin

artırılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu malzemeler ışık spektrumunun görünür bölgesinde absorpsiyonu ile fotoelektrodun güneş ışığından faydalanmasını arttırmaktadır. Ru kompleksleri en yaygın olarak bilinen duyarlı boyalardır. Ancak Rutenyumun pahalı olması ve az miktarda bulunması, bilim insanları alternatif duyarlı boyalar üzerinde çalışmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, Cu (I) komplekslerinin oldukça fazla bulunması ve ucuz olması, Ru komplekslerine alternatif olabileceklerini düşündürmektedir (Housecroft ve ark. 2015). Ru komplekslerinde olduğu gibi Cu(I) komplekslerinde de biprimidin türevli kompleksler oldukça fazla çalışılmıştır (Brauchli ve ark. 2015; Huang ve ark. 2012; Sakaki ve ark. 2002). Bu çalışmada, daha önce suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında denenmemiş fosfin ligandı içeren Cu (I) kompleksi sentezlenerek, fotoelektrokimyasal hücrede suyun ayrıştırılmasındaki fotokatalitik etkinliği incelenmiştir.

4.3.1. Cu (I) fosfin komplekslerinin FT-IR analizi

Fosforyum tuzunun ve metal komplekslerinin FT-IR analizleri Ek 1-4' te verilmektedir. P-aril bandı 1059 cm^{-1} ve 3127 cm^{-1} dalga sayılarında pik vermektedir. Fosfonil bandı ve P-aril bandının metal kompleksleri sırasıyla; Cu(L1) için 1083 cm^{-1} ve 3427 cm^{-1} de, Cu(L2) için 1084 cm^{-1} ve 3407 cm^{-1} de, Cu(L3) için 1084 cm^{-1} ve 3419 cm^{-1} de pikler vermekte ve bu pikler Cu metali ile fosfin ligandlarının metal komplekslerini başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır (Uruş ve ark. 2010). 1612 cm^{-1} deki pik C=O titreşim bandına karşılık gelmekte ve ZnO üzerine tutunmayı sağlayacak olan bu grubun metal komplekslerinde varlığını göstermektedir. 1083 cm^{-1} deki pikler tüm komplekslerde bulunan C-N-C gerilmesine karşılık gelmektedir. Tüm Cu (I) komplekslerindeki 2929 cm^{-1} pikleri C-H (alifatik) varlığını kanıtlamaktadır. Fosforyum tuzu ve Cu (I) komplekslerindeki 1434 cm^{-1} deki pikler fenil halkasındaki C=C karşılık gelmektedir. Belirlenen tüm bu piklerle komplekslerin başarı ile sentezlendiği gösterilmektedir.

4.3.2. . Cu (I) fosfin komplekslerinin ³¹P-NMR ve ¹H-NMR analizleri

Fosforyum tuzunun ve metal komplekslerinin ³¹P-NMR ve ¹H-NMR spektrumları Ek 5-12 de verilmektedir. Fosforyum tuzunun ³¹P-NMR' ı incelendiğinde δ 16,15 ppm' de beklenildiği gibi yapıdaki P atomuna ait singlet pik görülmektedir (Fawcett ve ark. 1993; Osman Serindag ve ark. 1995). Cu(L1) metal kompleksinin ³¹P-NMR' ı incelendiğinde, -17,74 ppm' de singlet pik verdiği gözlenmiş ve negatif bölgede çıkan bu pikin liganda göre kayma göstermesi Cu(L1) metal kompleksinin sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Cu(L2) metal kompleksinin ³¹P-NMR' ı incelendiğinde ise , -17,78 ppm' de singlet pik verdiği belirlenmiştir. Cu(L1) kompleksine 2,2'-biprimidin bağlanarak sentezlenen Cu(L2) metal kompleksindeki P atomunun çevresinin değişmemesinden dolayı çıkan singlet P piki Cu(L1) kompleksininkine yakın bir değerdedir. Cu(L3) metal kompleksinin ³¹P-NMR' ı incelendiğinde , -17.12 ppm' de singlet pik verdiği belirlenmiştir Aynı yorum, Cu(L1) kompleksine 4,4'-dimetil-2,2'-biprimidin bağlanarak elde edilen Cu(L3) metal kompleksi için de söylenebilir.

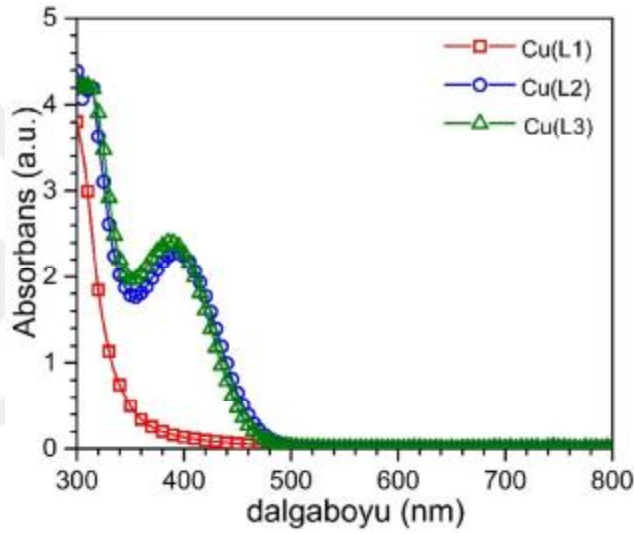
Fosforyum tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, aril sübstitüe fosfin bileşiklerine ait δ 8,17-7,53 ppm aralığındaki multipler pikler monosübstitüe benzen içerdiğini göstermektedir. OH fonksiyonel grubuna ait pik ise δ 5,23 ppm' de verilmektedir. CH₂ grubuna ait pikler 1,0-1,5 ppm aralığında görülmektedir. Bu sonuçlar, fosforyum tuzunun sentezlendiğini göstermektedir. Cu(L1) metal kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda; δ 7,96 – 6,82 ppm aralığında piklerin varlığı tespit edilmiş ve bu piklerin monosübstitüe benzene karşılık geldiği görülmektedir. Yaklaşık δ 3,25 ppm' deki pikin, P-CH₂-N grubundaki metile ait olduğu belirlenmiştir. 2,52 ppm' deki pik MeCN grubunda metil grubuna karşılık gelmektedir. 1,06 ppm' deki pikin ise, glisinde bulunan -CH₂- aittir. Bu veriler ile Cu(L1) metal kompleksinin başarı ile sentezlendiği gösterilmektedir. Cu(L2) metal kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda; 7,89 – 6,92 ppm aralığındaki multipler pikler P' a bağlı benzen halkasındaki protonlara ve 8,82-8,00 ppm aralığındaki

multiple pikler biprimidindeki protonlara aittir. 3,71–3,01 ppm aralığındaki pikler P-CH₂-N grubundaki –CH₂– ait olduğu belirlenmiştir. 1,31 – 1,01 ppm aralığındaki pikler ise glisinde bulunan –CH₂– grubuna karşılık gelmektedir. Bunların dışında, Cu(L1) metal kompleksinde 2,52 ppm’ de çıkan asetonitrile ait proton piklerinin kaybolması bakırın azalan koordinasyonunu biprimidine bağlanarak tamamladığını ispat etmektedir. Bu sonuçlara göre, Cu(L2) metal kompleksinin başarı ile sentezlendiği gösterilmektedir. Cu(L3) metal kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 7,70–6,98 ppm aralığında pikler monosüstitüe benzene karşılık gelirken, 8,73–8,17 ppm aralığındaki kayma biprimidindeki protonlara karşılık gelmektedir. 3,55-3,10 ppm aralığındaki pikler P-CH₂-N grubundaki –CH₂– ait olduğu belirlenmiştir. 1,25 ppm’ deki pik ise glisinde bulunan –CH₂– grubuna karşılık gelmektedir. Ayrıca biprimidin üzerindeki metil gruplarına ait proton pikleri 1,10 ppm’ de çıkmaktadır. Elde edilen bu verilere göre Cu(L3) kompleksinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

4.3.3. . Cu (I) fosfin komplekslerinin UV-Vis spektrometresi

Sentezlenen Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin görünür bölgedeki adsorpsiyonun nasıl değiştiğinin incelenmesi için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. 1,0 mM derişimdeki bu komplekslerin susuz diklorometan çözeltisi içerisinde 300-800 nm aralığındaki adsorpsiyon spektrumu Şekil 4. 28.’ de verilmektedir. Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) kompleksleri sırasıyla 300 nm, 396 nm ve 388 nm de adsorpsiyon vermektedir. Cu(L1) kompleksinde biprimidin bulunmaması nedeniyle ışık spektrumu mor ötesi bölgesinde adsorpsiyon göstermektedir. Burada 340 nm de adsorpsiyon p-p* geçişlerine aynı zamanda ligand merkezli geçişe karşılık gelirken, 400-450 nm π-π* geçişi olup metalden liganda yük aktarımına karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, Cu(L1) kompleksindeki elektron çekici asetonitril gruplarının yerine 2,2’birimidin (Cu(L2)) ve 4,4’dimetil-2,2’biprimidin (Cu(L3)) bağlanmasıyla boya duyarlı malzemenin adsorpsiyonunun görünür bölgeye kaydığı görülmektedir. Güneş

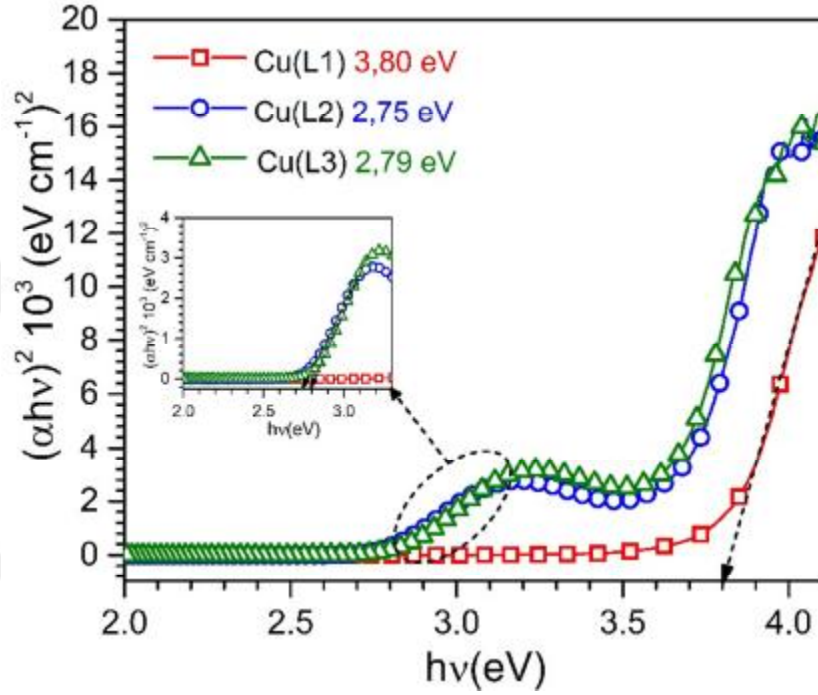
ışığının %5'i UV ve %43 kısmı ise görünür bölgeden oluşmaktadır (Jiang ve ark. 2017). Bu nedenle, Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin güneş ışığındaki faydalanabilirliğinin artırıldığı gösterilmektedir. Bununla birlikte, Cu(L3) kompleksinde 2 metil grubunun olması pirimidin halkalarında elektron delokazasyonunun azalmasına ve absorpsiyon pikinin mor ötesi bölgesine kaymasına sebep olmuştur.



Şekil 4.28. 1 mM Cu(L1) 1 mM Cu(L2) ve 1mM Cu(L3) komplekslerinin dikolorometan çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu.

Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki optik band aralığının belirlenmesi için Tauc metodu kullanılmıştır. Şekil 4. 29.' da Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin Tauc gösterimi verilmektedir. Eğrinin x eksenine uzatılmasıyla Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin optik band aralığı sırasıyla 3,80 eV, 2,75 eV ve 2,79 eV olarak hesaplanmıştır. 3,2 eV ile 4,0 eV aralığına gelen HOMO-LUMO enerji band aralığının, komplekslerdeki bağlı fosfin ligandından meydana geldiği, 2,6 eV ile 3,2 eV aralığının ise Cu(L2) ve Cu(L3) ligandlarında bulunan bipirimidinden

kaynaklandığı ifade edilebilir. Sentezlenen kompleksler içerisinde en düşük HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın Cu(L2) kompleksine ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin Tauc gösterimi.

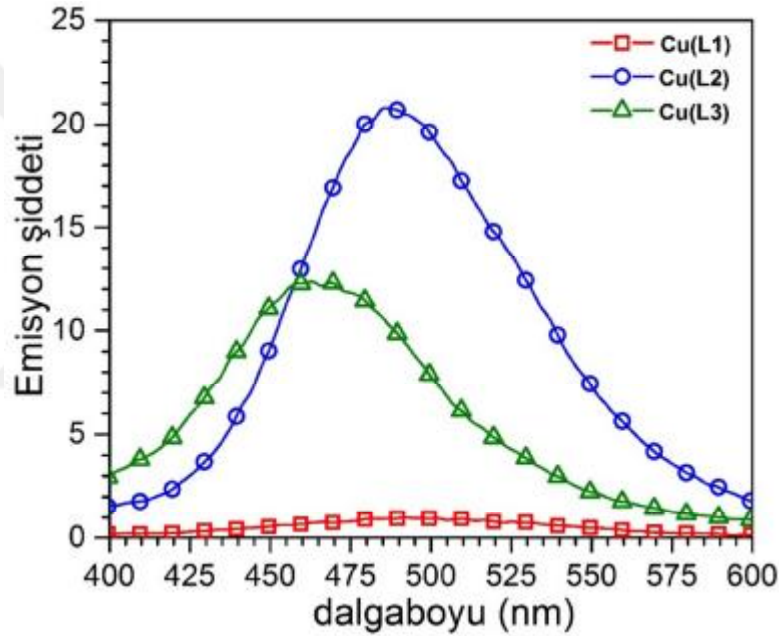
4.3.4. Cu (I) fosfin komplekslerinin fotolüminesans spektrometresi

Fotolüminesans ölçümleri, sentezlenen Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin 360 nm de uyarılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen fosfin komplekslerinin emisyon spektrumları Şekil 4.30.' da verilmektedir. Cu(L2) ve Cu(L3) sırasıyla 487 nm ve 462 nm de emisyon vermektedir. Bu sonuçlara göre, Cu(L1) kompleksine konjuge olabilen bipirimidin ilave edilmesiyle emisyon spektrumunun arttığı gösterilmektedir. Bunun yanında, Cu(L2)' den farklı 2 tane metil grubu bulunduran Cu(L3) kompleksinin emisyon pikinin şiddetinin azaldığı ve 15 nm mor ötesi bölgesine kaydığı görülmektedir. Bu

kayma, metil gruplarının bipirimidin halkası üzerinde delokalizasyonunun azalması ile açıklanabilir. Şekil 4.29.' da görüldüğü gibi emisyon şiddeti en yüksek fosfin kompleksi Cu(L2) dir. Yüksek pik şiddeti ve kırmızıya kayması nedeniyle suyun ayrıştırılmasında fotokatalitik etkinliğinin artırılmasında daha etkili olabilir.

UV-Vis spektrometresi ve fotoluminesans ölçümlerinden Cu(L1) kompleksinin optik özellik göstermediği kanıtlandığı için diğer ölçümlerde karakterizasyonuna gerek görülmemiştir.

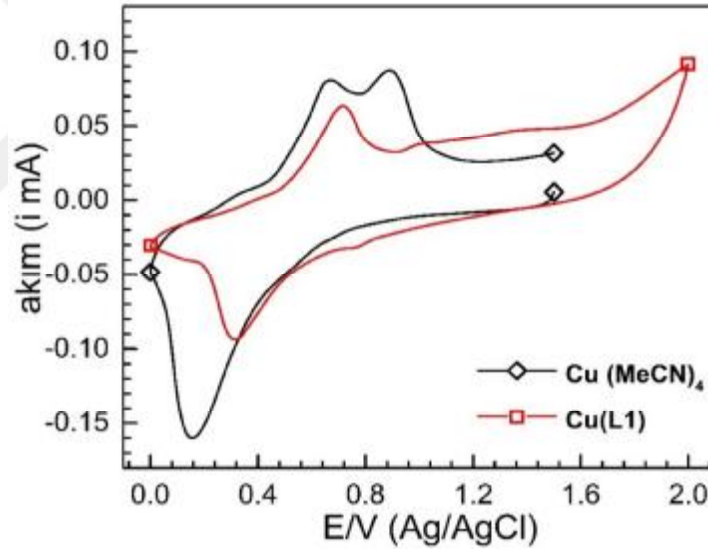


Şekil 4.30. 1 mM Cu(L1) 1 mM Cu(L2) ve 1 mM Cu(L3) komplekslerinin dikolorometan çözeltisi içerisindeki emisyon spektrumu.

4.3.5. Cu (I) fosfin komplekslerinin dönüşümlü voltametri ölçümü

Dönüşümlü voltametri tekniği, sentezlenen komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının ve HOMO-LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerde Cu^+ değerlikte bulunduğu için tüm dönüşümlü voltamogramlar, anodik yönden başlayarak katodik yöne doğru gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, tüm Cu (I) komplekslerin sentezinde kullanılan

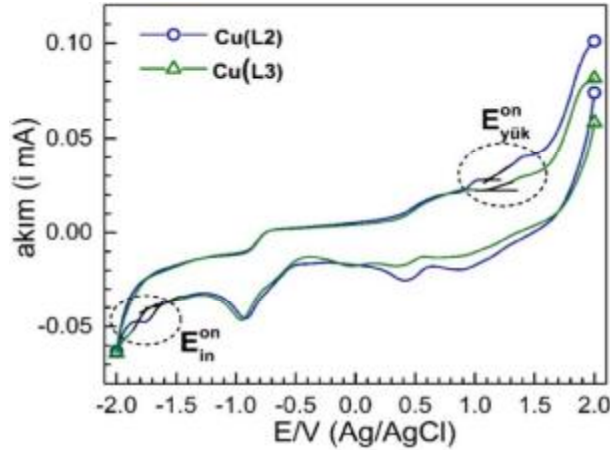
Cu(MeCN)₄ tuzu ve Cu(L2) ile Cu(L3) kompleksinin sentezinde kullanılan Cu(L1) kompleksinin dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. 1 mM Cu(MeCN) ve 1 mM Cu(L1) komplekslerinin 0,1 M terabütülamonyum perklorat (TBAP) destek elektroliti içeren diklorometan çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı 4.31.' de verilmektedir. Cu(MeCN)₄ kompleksinin ilk önce katodik yönde tarandığında sadece Cu⁺⁺ in Cu metaline 0,15 V potansiyelinde indirgenmektedir. Anodik yönde tarandığında ise Cu metali Cu⁺⁺'e 0,66 V' ta yükseltgenmekte ve çözeltide bulunan Cu⁺ Cu²⁺'e 0,89 V' ta yükseltgenmektedir. Cu(L1) kompleksinde ise katodik yönde 0,32 V' ta tek pik ve anodik yönde de 0,71 V' ta tek pik vermektedir. Bu sonuç, sentezlenen Cu(L1) kompleksindeki bakırın Cu⁺ halinde bulunduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.31. 1 mM Cu(MeCN)₄ ve 1 mM Cu(L1) komplekslerinin 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren kuru diklorometan çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri, Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin HOMO ve LUMO enerji seviyelerindeki farkın belirlenmesinde ve elektrokimyasal davranışının incelenmesinde kullanılmıştır. 0,1 mM Cu(L2) ve 0,1 mM Cu(L3)

kompleksleri 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı 4.32.' de verilmektedir. 0 V ile 1,0 V aralığındaki kısım Cu' ın yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonuna karşılık gelmektedir. HOMO ve LUMO değerlerinin belirlenmesi tüm kompleksin elektron verme ve almasıyla ilişkilidir. Bundan dolayı, anodik yöndeki piklere ve katodik yöndeki piklere karşılık gelen onset potansiyelleri (E^{on}) sırasıyla HOMO ve LUMO enerji değerlerini Ag/AgCl referans elektroduna göre göstermektedir. Dönüşümlü voltamogramdan elde edilen $E_{yük}^{on}$ potansiyel değeri kompleksin HOMO değerine karşılık gelirken, E_{in}^{on} potansiyel değeri kompleksin LUMO enerji seviyesine karşılık gelmektedir. Şekil 4.32.' de görüldüğü gibi, Cu(L2) kompleksi için $E_{yük}^{on}$ değeri 1,11 V ve E_{in}^{on} değeri -1,63 V olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Cu(L3) kompleksi için ise 1,10 V ve -1,76 V olarak belirlenmiştir. İki kompleksin de HOMO enerji seviyelerinin birbirine yakın iken, LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark 0,13 V'tur. Buradaki fark Cu(L3) kompleksinde bulunan 2 metil grubunun biprimidin halkasındaki delokalizasyonu azaltması veya yer değiştirmesi nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Keshtov ve ark. 2016).

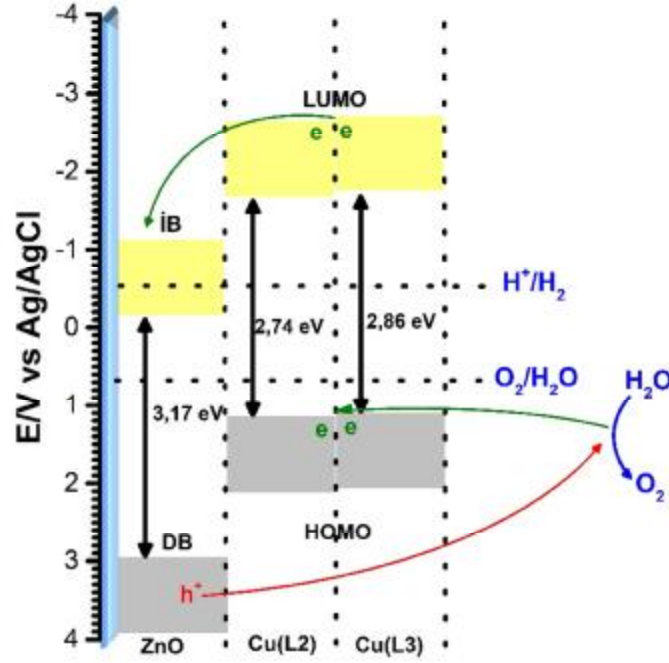


Şekil 4.32. 0,1 mM Cu(L2) ve 0,1 mM Cu(L3) komplekslerinin 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren kuru diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.

Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen HOMO ve LUMO enerji seviyeleri pH 5,5 te Ag/AgCl referans elektroduna göre belirlenmiş ve elektrokimyasal band aralıkları (E_g^{el}) şekil 4.22.' te verilmiştir. Komplekslerin HOMO enerji seviyelerinin suyun yükseltgenme potansiyelinden daha negatif potansiyele sahip olduğu ve LUMO enerji seviyelerinin suyun indirgenme potansiyelinden daha pozitif potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, elektrodun fotokorozyona uğramaları söz konusu değildir. Komplekslerin E_g^{el} değerleri şu şekilde belirlenmektedir;

$$E_g^{el} = HOMO - LUMO \quad (4.22)$$

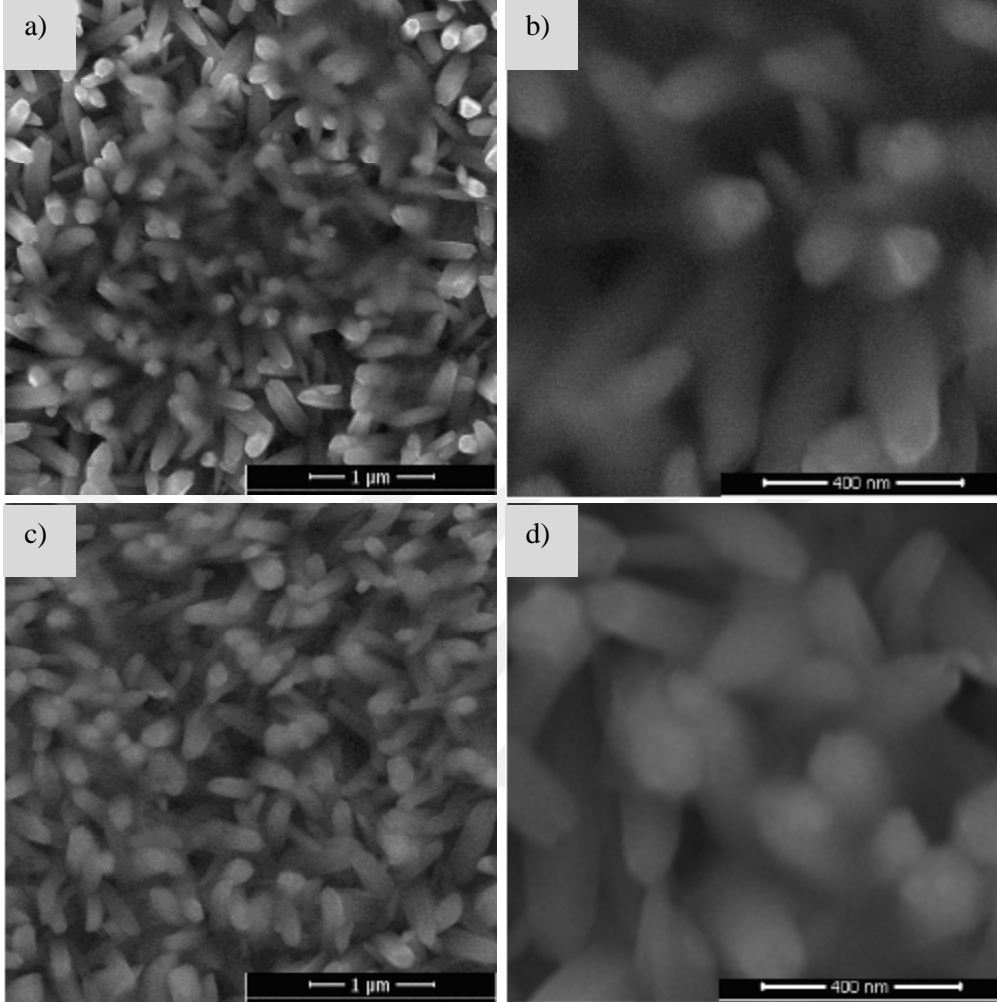
Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin E_g^{el} değerleri sırasıyla 2,74 eV ve 2,86 eV olarak belirlenmiştir. E_g^{el} değerlerinin Tauc metoduyla belirlenen E_g değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Duyarlı boya ile modifiye edilmiş ZnO elektrodunun fotoelektrokimyasal hücrede gerçekleşen fotoelektrokimyasal prosesi şu şekilde gerçekleşmektedir; i) güneş ışığının elektrot yüzeyine düşürülmesiyle ZnO' te oluşan holler ve Cu (I) komplekslerinin uyarıldıktan sonra temel enerji seviyesine dönmesinde gerekli olan enerjinin suyun oksijene yükseltgenmesinden sağlanmaktadır, ii) ZnO elektrodunun uyarılmasıyla iletkenlik bandına geçen elektronlar ve Cu (I) komplekslerinin de uyarılması ile birlikte LUMO enerji seviyesinde bulunan elektronların devreyi tamamlamak üzere katodun üzerinden daha fazla hidrojen üretimini sağlamaktadır. İki kompleks arasında en düşük band aralığına sahip olan Cu(L2) kompleksi daha düşük uyarılma enerjisi ile enerji sınırları arasında elektron geçişini arttırarak fotoelektrokimyasal hücrede daha fazla suyun ayrıştırılmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.33. Sentezlenen Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin elektrotların pH 5,5'te Ag/AgCl referans elektroduna göre ayarlanmış bant aralıkları.

4.3.6. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının FESEM görüntüleri

Katalitik ZnO elektrodunun yüzeyine kimyasal olarak kaplanan Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için FESEM görüntüleri kullanılmıştır. Duyarlı boyaların metal oksit yarı iletkenlerin yüzeylerine bağlanması, duyarlı boyaların molekül yapılarında bulunan karboksil, sülfonat, fosfonat, gurupları üzerinden gerçekleşmektedir (Boeckler ve ark. 2007: Chen ve ark. 2017: Lee ve ark. 2016: Maitani ve ark. 2014: Pei ve ark. 2012: Zhao ve ark. 2012). Bu gruptaki oksijen atomu metal oksitler ile kimyasal etkileşime girerek elektrot yüzeyinde tutunmayı gerçekleştirmektedir. Şekil 4.34.' te Cu(L2) ve Cu(L3) ligandlarının ZnO yüzeyine tutunma mekanizması gösterilmektedir. Komplekslerin ZnO üzerine kimyasal olarak bağlanması komplekslerin fosfin ligandının ucunda bulunan COO- gurupları üzerinden gerçekleşmektedir.

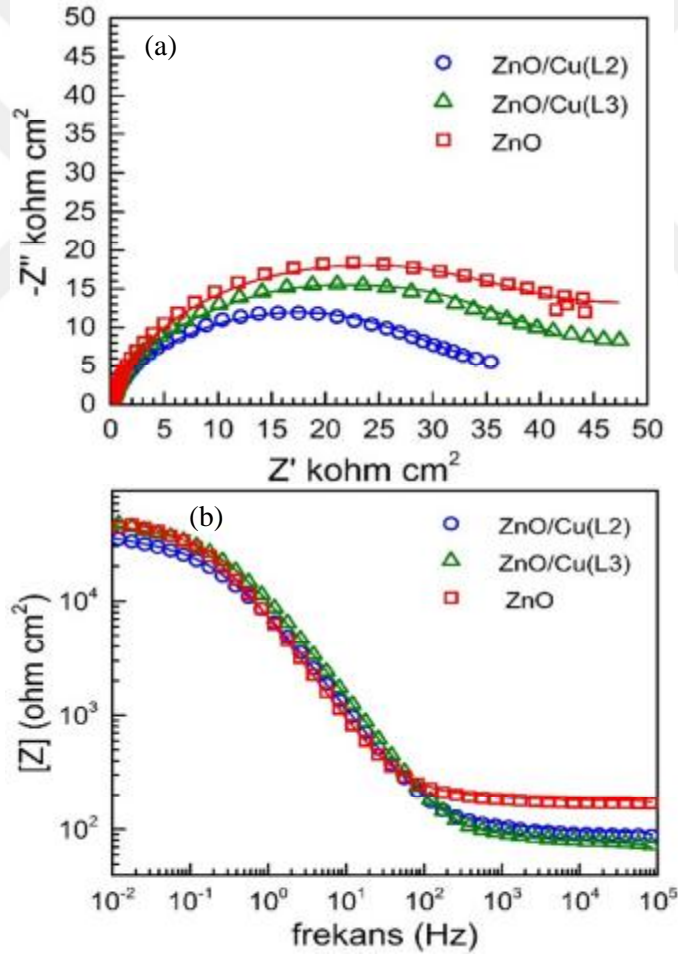


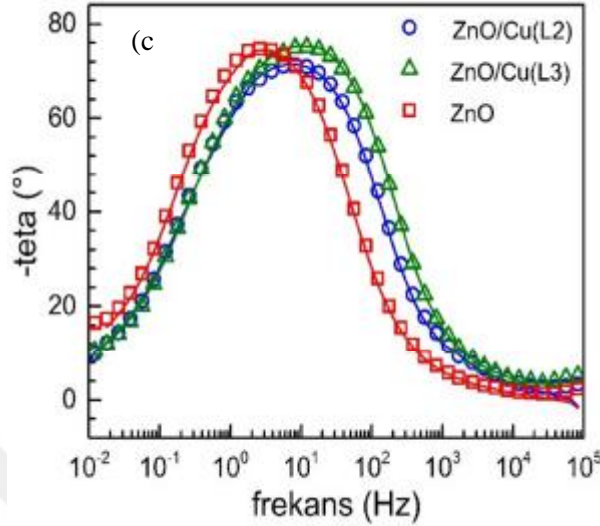
Şekil 4.35. ZnO üzerine Cu(L2) ve Cu(L3) çöktürülmesi ile elde edilen ZnO/Cu(L2) (a-b) ve ZnO/Cu(L3) (c-d) elektrotlarının FESEM görüntüsü.

4.3.7. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının EIS ölçümü

ZnO elektrodunun üzerine Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin kimyasal olarak kaplanması ile oluşturulan ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında gerçekleşen fotoelektrokimyasal tepkimenin katalitik etkinliği EIS tekniği kullanarak belirlenmiştir. ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının açık devre potansiyelinde $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde 100 mW cm^{-2}

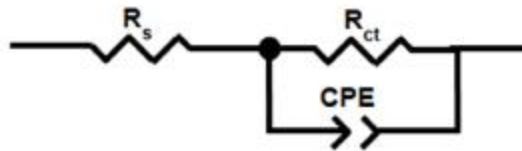
güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c) Şekil 4.36.' da verilmektedir. Elektrotların Nyquist eğrilerinde, tek basık bir yarım daire görülmektedir. Bu elektrokimyasal prosesin tek faz elementi üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bode eğrisinde, ZnO/Cu(L2) elektrodunun 10^{-2} Hz frekansta daha düşük dirence sahip olduğu görülmektedir. Faz-açısı frekans eğrilerinde, ZnO/Cu(L2) en düşük faz açısına sahip olması nedeniyle bu elektrotlar arasında suyun oksijen gazına yükseltgenmesinde en yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir.





Şekil 4.36. ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c).

EIS ölçümleri Zview programı ile fit edilerek elektrokimyasal parametreleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.5.' te ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreleri verilmektedir. Ayrıca, Şekil 4.37.' de EIS ölçümlerine göre öngörülen elektriksel eş değer devre verilmektedir. Çizelge 4.5.' te görüldüğü gibi, R_{ct} değerinin en düşük olduğu elektrot ZnO/Cu(L2) elektrodudur. Bu nedenle, suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında ZnO/Cu(L2) elektrodunun suyun ayrıştırılmasında daha fotokatalitik etkinliğin hazırlanan elektrotlar içerisinde en yüksek olduğu belirlenmiştir.



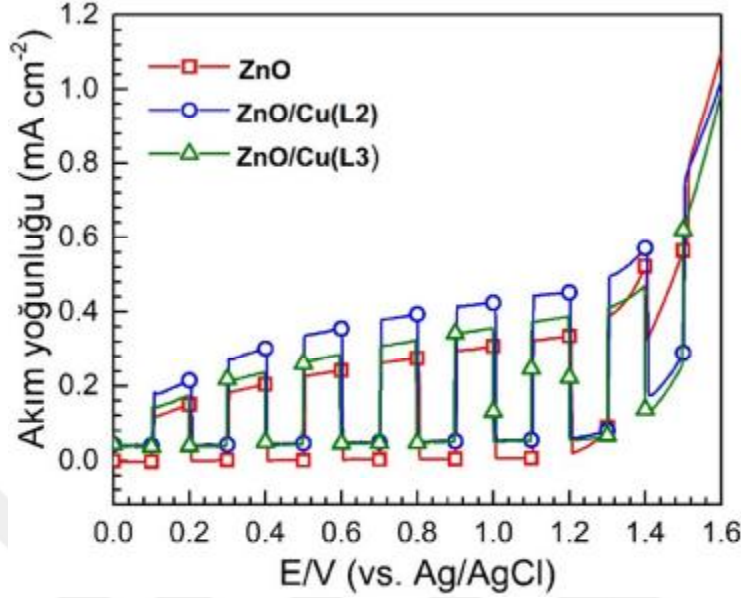
Şekil 4.37. Elektriksel eş değer devre.

Çizelge 4.5. EIS ölçümlerinin Zview programı ile fit elde edilmesiyle ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreler.

<i>Elektrot</i>	R_s (Wcm^{-2})	R_{ct} (Wcm^{-2})	C_{CPE} ($W^{-1}s^n cm^{-2}$) $\cdot 10^5$	n
ZnO	176	51811	2,806	0,894
ZnO/Cu(L2)	92	34023	2,884	0,841
ZnO/Cu(L3)	72	44857	2,233	0,849

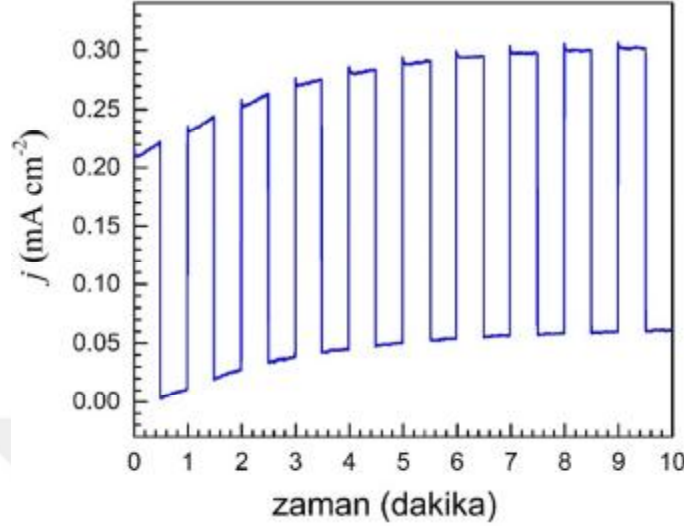
4.3.8. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının fotoelektrokimyasal ölçümü

Hazırlanan ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında katalitik etkinliğinin belirlenmesi için doğrusal tarama voltametri kullanılmıştır. ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde $0,1 \text{ V}$ aralıklarla 100 mW cm^{-2} güneş ışığında ve karanlıkta alınan akım-yoğunluğu potansiyel eğrisi Şekil 4.38.' de verilmektedir. Tüm elektrotlarda ZnO' in değerlik bandı ile iletkenlik bandları arasında elektron transferinden dolayı aydınlık ortamda ani akım-yoğunluğu artışları gerçekleşmektedir. ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarındaki akım yoğunluğundaki artış ZnO elektroduna göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, aydınlık ortamda ZnO' in değerlik bandındaki elektronlarının iletkenlik bandına transfer olmasıyla oluşan hollerin ve komplekslerin temel enerji seviyesine dönmesi için gerekli olan enerjinin suyun daha fazla yükseltgenmesine neden olması ile açıklanabilir. ZnO/Cu(I) kompleks elektrotları arasında suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında en yüksek akım yoğunluğu değerine ZnO/Cu(L2) elektrodunun sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, UV-Vis spektrometri, dönüşümlü voltametri ve EIS ölçümleri ile uyumludur.



Şekil 4.38. ZnO, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlarının 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 0,1 V aralıklarla 100 mW cm⁻² güneş ışığında ve karanlıkta alınan akım-yoğunluğu potansiyel eğrisi.

Cu/L2 elektrodunu, suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında sentezlenen Cu (I) fosfin kompleksleri arasında en fotokatalitik elektrot olarak belirlendikten sonra, bu elektrodun 0,6 V ön gerilim altında 30 saniye aralıklarla aydınlık ve karanlık ortamdaki dayanıklılık testi gerçekleştirilmiştir. Cu(L2) elektrodunun 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 0,1 V aralıklarla 100 mW cm⁻² güneş ışığında ve karanlıkta alınan akım yoğunluğu zaman eğrisi Şekil 4.39.' da verilmektedir. Cu(L2) elektrodunun uygulanan ön gerilim altında ilerleyen zaman ile birlikte akım yoğunluğu değerinin arttığı ve 5 dakikanın sonunda sabit bir değerde devam ettiği görülmektedir. Bu değer suyun ayrıştırılmasında kullanılan duyarlı boya malzemeleri içerisinde oldukça iyi bir değere sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin, Tachan ve arkadaşları 0,9 V vs. Ag/AgCl ta maksimum 0,1 mA cm⁻² (Tachan ve ark. 2014) ve Suryani ve arkadaşları 0,207 vs. SHE 0,2 mA cm⁻² değerlerini elde etmişlerdir (Suryani ve ark. 2017).



Şekil 4.39. Cu(L2) elektrodunun 0,6 V uygulanan ön gerilim altında 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde a) 100 mW cm⁻² güneş ışığı-karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu zaman eğrisi

4.4. ZnO, ZnO/Cu₂O 40 °C ve ZnO/Cu(L2) elektrotlarının fotoelektrokimyasal hücredeki etkinliklerinin karşılaştırılması

Fotoelektrokimyasal suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretiminde kullanılmak üzere ZnO elektrotu elde edilmiştir. Hidrojen üretimin daha fazla artırılması için ZnO üzerine 30,40,50 ve 60 °C' de Cu₂O nano küpleri elektrokimyasal çöktürülmesiyle ZnO/Cu₂O elektrotları ve sentezlenen Cu(L2) ile Cu(L3) komplekslerinin kimyasal yolla ZnO üzerine kaplanmasıyla ZnO/Cu(I) kompleks elektrotları hazırlanmıştır. ZnO/Cu₂O içerisinde suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında en etkin elektrot ZnO/Cu₂O 40 °C' dir. ZnO/Cu(I) kompleks elektrotları içerisinde ise en fotokatalitik elektrot ZnO/Cu(L2)' dir. 0,5 V ön gerilim altındaki ZnO (0,20 mA cm⁻²) elektrotuna göre, ZnO/Cu₂O 40 °C (0,88 mA cm⁻²) fotokatalitik etkinliğini % 77,3 arttırmıştır ve ZnO/Cu(L2) (0,34 mA cm⁻²) fotokatalitik etkinliğini % 41,1 arttırmıştır. Bu sonuçlara, göre suyun ayrıştırılmasında en etkin elektrot ZnO/Cu₂O 40 °C' dir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasında kullanılmak üzere farklı elektrokimyasal çöktürme potansiyellerinde ZnO, farklı sıcaklıklarda ZnO/Cu₂O elektrotları ve ZnO/Cu (I) kompleks elektrotları hazırlanmıştır.

ZnO' in elektrokimyasal sentezi için kullanılacak en iyi çöktürme banyosunun 0,01 M Zn(NO₃)₂-0,01 M HMT elektroliti olduğu FESEM görüntülerinden elde edilen morfolojiden belirlenmiştir. Bu elektrolit içerisinde farklı katodik çöktürme potansiyellerinde ZnO nano çubuk elektrotları hazırlanmıştır. FESEM görüntülerinden artan katodik potansiyel ile ZnO nano çubukların boyutlarının arttığı gözlenmiştir. Kristal yapıların aydınlatılmasında kullanılan XRD ölçümlerinde bu elektrotların (002) yönünde (c ekseninde) gerçekleştiği, (002) parametresinin (101) ve (102) piklerinden daha baskın olması ile kanıtlanmıştır. UV-Vis spektroskopisi sonuçlarından farklı katodik çöktürme potansiyellerinde sentezlenen ZnO elektrotlar içerisinde -0,8 V' ta sentezlenen ZnO' in görünür bölgede ve mor ötesi bölgesinden absorpsiyon verdiği belirlenmiştir. Tauc metodu ile elektrotların E_g değerleri, -0,7 V, -0,8 V ve -0,9 V potansiyellerde sentezlenen ZnO için sırasıyla 3,22 eV, 3,16 eV ve 3,19 eV olarak hesaplanmıştır. Bu elektrotlar içerisinde en düşük E_g değerine sahip elektrotun -0,8 V' ta sentezlenen ZnO olduğu bulunmuştur. Mott-Schottky ölçümü ile ZnO elektrotlarının V_{fb} potansiyel değerleri artan katodik potansiyele göre -0,038 V; -0,188V ve -0,054 V olarak hesaplanmıştır. EIS tekniği ile 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında ZnO elektrotlarının ön gerilim ve açık devre potansiyellerindeki R_{ct} değerleri karşılaştırıldığında en küçük R_{ct} değeri her iki koşulda da -0,8 V ZnO elektrota hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu- potansiyel eğrilerinde suyun fotoelektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında en yüksek akım yoğunluğu değerinin -0,8 V' ta sentezlenen ZnO elektrot olduğu belirlenmiştir. ZnO elektrotları içerisinde %0,15 ile en yüksek ÖGHD değeri -0,8 V ZnO elektrotta olmuştur.

ZnO üzerine farklı sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak sentezlenen p-tipi Cu₂O ile oluşturulan ZnO/Cu₂O elektrotların suyun ayrıştırılmasındaki farklı sentez sıcaklıkları incelenmiştir. FESEM görüntülerinden tüm ZnO/Cu₂O elektrotların farklı sıcaklıklarda değişik yüzey yapılarının oluştuğu görülmektedir. 30 °C' de gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürmede alt kısımda ZnO nano çubuk yapıları ve Cu₂O' in, ZnO nano çubuklarının uç kısımlarında az miktarda büyüdüğü görülmektedir. 40 °C' deki çöktürme banyosunda, ZnO nano çubuğun üst kısmında kübik Cu₂O yapılarının büyümesinin homojen olarak daha fazla gerçekleştiği görülmüştür. 50 °C' deki sentez ortamında, Cu₂O' in, artan sıcaklıkla birlikte ZnO uç kısmındaki büyümesi azalmaktadır. Son olarak 60 °C' deki çöktürme banyosunda, ITO tabanlığının üzerinde bulunan ZnO nano yapılarının artan sıcaklığın etkisiyle çözünmeye uğramakta ve çözünen ZnO üzerinde kübik yapıda Cu₂O nano yapıları oluşmaktadır. EDX sonuçları ZnO/Cu₂O elektrotların değişen sıcaklıkla farklı mekanizma üzerinden gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Bu elektrotlar içerisinde en yüksek % atomik Zn miktarı ve en düşük % O miktarının ZnO/Cu₂O 40 °C elektrot olduğu görülmektedir. FT-IR sonuçları ZnO/Cu₂O elektrotlarının bulunan ZnO nano çubuklarının varlığı 450 cm⁻¹ de Zn-O gerilim piki vermesi ve Cu₂O nano küplerin varlığı 600-675 cm⁻¹ de Cu-O gerilimi piki vermesiyle kanıtlanmaktadır. ZnO elektrotunun yüzeyine Cu₂O kaplanmasıyla ZnO/Cu₂O elektrotlarının absorpsiyonun arttığı belirlenmiştir. ZnO/Cu₂O elektrotları için de görünür ve mor ötesi bölgesinde en fazla absorpsiyon gösteren elektrotun ZnO/Cu₂O 40 °C elektrotunun olduğu bulunmuştur. Tauc metoduna göre çizilen eğride ZnO, Cu₂O ve ZnO/Cu₂O bölgesinin oluştuğu belirlenmiştir. İkinci bölgedeki Cu₂O band aralıkları, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında sırasıyla 2,38 eV, 2,35 eV, 2,36 eV ve 2,36 eV olarak belirlenmiştir. Üçüncü bölgedeki ZnO/Cu₂O elektrotlarının 30,40,50 ve 60 °C sıcaklıklarına göre band aralıkları sırasıyla 1,76 eV, 1,69 eV, 1,70 eV ve 1,71 eV olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre, 40 °C' de elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO/Cu₂O yasak enerji aralığının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Mott-Schottky ölçümlerinden

elektrokimyasal olarak çöktürülen Cu₂O nano küplerin p-tipi yarı iletken olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki tüm sıcaklıklarda ZnO/Cu₂O elektrotlarının n-tipi yarı iletken olduğu belirlenmiştir. ZnO/Cu₂O elektrotlarının V_{fb} değerleri 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarına göre sırasıyla -0,771 V, -0,809 V, -0,572 V ve -0,428 V hesaplanmıştır. ZnO üzerine Cu₂O nano küplerin çöktürülmesiyle 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında R_{ct} değerinin azaldığı belirlenmiştir. ZnO/Cu₂O elektrotları içerisinde en düşük R_{ct} değerine sahip elektrotun ZnO/Cu₂O 40 °C elektrotunun olduğu görülmüştür. Fotoelektrokimyasal ölçümlerinde en yüksek akım yoğunluğu değerine sahip elektrotun ZnO/Cu₂O 40 °C olduğu ölçülmüştür. ZnO/Cu₂O 40 °C elektrotunun 0,5 V ön gerilim altında bir saat sürede dayanıklılık testinde 0,1 mA cm⁻² üzerinde akım yoğunluğu değerinde dengede kalmıştır. Güneş ışığı-karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu eğrisinde beş dakika sonunda elektrotta oluşan holler ile suyun yükseltgenme kinetiğinin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. 0,5 V ön gerilim altındaki ZnO (0,20 mA cm⁻²) elektrotuna göre, ZnO/Cu₂O 40 °C (0,88 mA cm⁻²) fotokatalitik etkinliğini % 77,3 arttırmıştır.

Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) kompleksleri sentezlenmiş ve ZnO üzerine kimyasal olarak kaplanmıştır. FT-IR spektrumunda 1435 cm⁻¹ de verilen soğurma komplekslerde P-aril varlığını kanıtlamaktadır. Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) ³¹P-NMR spektrumunda kimyasal kayması sırasıyla -17, 74 ppm, -17,78 ppm ve -17,12 ppm, vermiştir. UV-vis spektroskopisinde Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) kompleksler sırasıyla 300 nm, 396 nm ve 388 nm de absorpsiyon göstermişlerdir. Cu(L2) ligandı diğer komplekslere göre daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon vermiştir. Tauc metodu ile Cu(L1), Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri farkı sırasıyla, 3,80 eV, 2,75 eV ve 2,79 eV olarak hesaplanmıştır. 360 nm de uyarılan Cu(L2) ve Cu(L3) kompleksleri sırasıyla 487 nm ve 462 nm de emisyon vermişlerdir. Cu(L1) kompleksinin emisyon vermediği belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri kullanılarak Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin HOMO enerji seviyeleri 1,11 eV ve 1,10 eV, LUMO enerji seviyeleri -1,63 eV ve -1,76 eV olarak hesaplanmıştır. Bu komplekslerin HOMO ile LUMO enerji seviyeleri

arasındaki fark 2,74 eV ve 2,86 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Tauc metodundan belirlenen optik E_g değerleri ile uyumludur. FESEM görüntülerinde ZnO elektrotunun üzerine Cu(L2) ve Cu(L3) komplekslerinin kimyasal olarak kaplandığını göstermektedir. EIS sonuçlarına göre, ZnO/Cu(L2) ve ZnO/Cu(L3) elektrotlar, ZnO elektrota göre daha düşük R_{ct} belirlenmiştir. Fotoelektrokimyasal ölçümlerinde en yüksek akım yoğunluğu değeri sırasıyla ZnO/Cu(L2) elektrotta ölçülmüştür. 0,5 V ön gerilim altındaki ZnO ($0,20 \text{ mA cm}^{-2}$) elektrotuna göre, ZnO/Cu(L2) ($0,34 \text{ mA cm}^{-2}$) fotokatalitik etkinliğini % 41,1 arttırmıştır.

Yapılan tüm karakterizasyon ölçümleri sonucunda, ZnO/Cu₂O 40 °C suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında en yüksek fotokatalitik performans gösterdiği belirlenmiştir.

Hazırlanmış fotokatalitik ZnO elektrot ile p-tipi yarı iletken den oluşan ikili fotoelektrotları sentezlenebilir.

ZnO/Cu₂O 40 °C elektrotu organik maddelerin parçalanmasında, güneş pillerinde fotoanot olarak kullanılabilir.

ZnO/Cu(L2) elektrotu güneş pillerinde kullanılabilir.

L2 ligandına farklı elektron sağlayıcı fonksiyonel gruplar ilave edilerek fotokatalitik özellikleri artırılabilir.

KAYNAKLAR

- Ali H., Ismail N., Amin M. S., Mekewi M., 2017. Efficient photoelectrodes from anatase TiO₂ nanotube arrays decorated with particles/rods/3D microflower rutile crystals for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21: 1605-1613.
- Bak J. N., M. Rekas, C.C. Sorrell, 2002. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 991-1022.
- Bao M., Wang D., Liu S., Kuang L., Sun J., Wang F., Wen Y., 2012. Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu₂O film on stainless steel substrate. *Applied Surface Science*, 258: 8008-8014.
- Bard A., Faulkner L., 2001. Book *Electrochemical Methods Fundamentals And Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Bessho T., Constable E. C., Graetzel M., Hernandez Redondo A., Housecroft C. E., Kylberg W., Nazeeruddin M. K., Neuburger M., Schaffner S., 2008. An element of surprise efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells. *Chemical Communication (Camb)*, 3717-3719.
- Bockris J. O. M., Reddy A. K., 2000. Book *Modern electrochemistry 2B: electroincs in chemistry, engineering, biology and environmental science*, Springer Science & Business Media, London.
- Boeckler C., Feldhoff A., Oekermann T., 2007. Electrodeposited zinc oxide/phthalocyanine films – an inorganic/organic hybrid system with highly variable composition. *Advanced Functional Materials*, 17: 3864-3869.
- Bolton J. R., Strickler S. J., Connolly J. S., 1985. Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water. *Nature*, 316: 495-500.

- Brauchli S. Y., Constable E. C., Housecroft C. E., 2015. Concentration effects on the performance of bis(diimine) copper(I) dyes in dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 113: 447-450.
- Brewster T. P., Konezny S. J., Sheehan S. W., Martini L. A., Schmuttenmaer C. A., Batista V. S., Crabtree R. H., 2013. Hydroxamate anchors for improved photoconversion in dye-sensitized solar cells. *Inorganic Chemistry*, 52: 6752-6764.
- Brus L. E., 1984. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The journal of chemical physics*, 80: 4403-4409.
- Canava B., Lincot D., 2000. Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30: 711-716.
- Cao D., Xiao H., Fang J., Liu J., Gao Q., Liu X., Ma J., 2017. Photoelectrochemical water splitting on nanoporous GaN thin films for energy conversion under visible light. *Materials Research Express*, 4:1-8.
- Chander R., Raychaudhuri A. K., 2008. Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution. *Solid State Communications*, 145: 81-85.
- Chaurin V. R., Constable E. C., Housecroft C. E., 2006. What is the coordination number of copper(II) in metallosupramolecular chemistry? *New Journal of Chemistry*, 30: 1740-1744.
- Chen Y. C., Lin J. T., 2017. Multi-Anchored Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sustainable Energy Fuels*,
- Chen Z., Jaramillo T. F., Deutsch T. G., Kleiman-Shwarscstein A., Forman A. J., Gaillard N., Garland R., Takanabe K., Heske C., Sunkara M., McFarland E. W., Domen K., Miller E. L., Turner J. A., Dinh H. N., 2011. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. *Journal of Materials Research*, 25: 3-16.

- Ching K.-L., Li G., Ho Y.-L., Kwok H.-S., 2016. The role of polarity and surface energy in the growth mechanism of ZnO from nanorods to nanotubes. *Crystal Engineering Communication*, 18: 779-786.
- Chowdhury P., Gomaa H., Ray A. K., 2011. Factorial design analysis for dye-sensitized hydrogen generation from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 13442-13451.
- Dunn H. K., Feckl J. M., Muller A., Fattakhova-Rohlfing D., Morehead S. G., Roos J., Peter L. M., Scheu C., Bein T., 2014. Tin doping speeds up hole transfer during light-driven water oxidation at hematite photoanodes. *Physical Chemistry*, 16: 24610-24620.
- Erbil M., *Fizikokimya*, Nobel, Adana, 649.
- Frade T., Lobato K., Carreira J. F. C., Rodrigues J., Monteiro T., Gomes A., 2016. TiO₂ anatase intermediary layer acting as template for ZnO pulsed electrodeposition. *Materials & Design*, 110: 18-26.
- Fujishima A., Honda K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238: 37-38.
- Gao Y. F., Nagai M., Masuda Y., Sato F., Koumoto K., 2006. Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties. *Journal of Crystal Growth*, 286: 445-450.
- Ghandehariun S., Naterer G. F., Dinçer İ., Rosen M. A., 2010. Solar thermochemical plant analysis for hydrogen production with the copper-chlorine cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 8511-8520.
- Grätzel M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4: 145-153.
- Gu A., Xiang W., Wang T., Gu S., Zhao X., 2017. Enhance photovoltaic performance of tris(2,2'-bipyridine) cobalt(II)/(III) based dye-sensitized solar cells via modifying TiO₂ surface with metal-organic frameworks. *Solar Energy*, 147: 126-132.

- Ho W. C. J., Tay Q., Qi H., Huang Z., Li J., Chen Z., 2017. Photocatalytic and Adsorption Performances of Faceted Cuprous Oxide (Cu₂O) Particles for the Removal of Methyl Orange (MO) from Aqueous Media. *Molecules*, 22: 1-19.
- Hosseini-Sarvari M., Moeini F., 2014. Nano copper(i) oxide/zinc oxide catalyzed N-arylation of nitrogen-containing heterocycles with aryl halides and arylboronic acids in air. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4: 7321-7329.
- Hou Q., Zhu L., Chen H., Liu H., Li W., 2013. Highly regular and ultra-thin porous ZnO nanosheets: An indirect electrodeposition method using acetate-containing precursor and their application in quantum dots-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 94: 72-79.
- Housecroft C. E., Constable E. C., 2015. The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 44: 8386-8398.
- Hsu Y.-K., Lin H.-H., Wu J.-R., Chen M.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G., 2014. Electrochemical growth and characterization of a p-Cu₂O thin film on n-ZnO nanorods for solar cell application. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4: 7655-7659.
- Huang J., Büyükçakır O., Mara M. W., Coşkun A., Dimitrijevic N. M., Barin G., Kökhan O., Stickrath A. B., Ruppert R., Tiede D. M., Stoddart J. F., Sauvage J. P., Chen L. X., 2012. Highly efficient ultrafast electron injection from the singlet MLCT excited state of copper(I) diimine complexes to TiO₂ nanoparticles. *Angew Chem Int Ed Engl*, 51: 12711-12715.
- Huang W.-K., Wu H.-P., Lin P.-L., Diao E. W.-G., 2013. Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Thiophene and Alkyl Substituents on Photovoltaic Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117: 2059-2065.

- Ichimura M., Song Y., 2011. Band Alignment at the Cu₂O/ZnO Heterojunction. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50: 051002.
- Illy B. N., Ingham B., Toney M. F., Nandhakumar I., Ryan M. P., 2014. Understanding the selective etching of electrodeposited ZnO nanorods. *Langmuir*, 30: 14079-14085.
- Iqbal N., Khan I., Yamani Z. H. A., Qurashi A., 2017. A facile one-step strategy for in-situ fabrication of WO₃-BiVO₄ nanoarrays for solar-driven photoelectrochemical water splitting applications. *Solar Energy*, 144: 604-611.
- Islam M. S., Hossain M. F., Razzak S. M. A., 2016. Enhanced photoelectrochemical performance of nanoparticle ZnO photoanodes for water-splitting application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 326: 100-106.
- Izaki M., Omi T., 1996. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, 68: 2439-2440.
- Jeong H. W., Park H., 2014. Carbon-catalyzed dye-sensitization for solar hydrogen production. *Catalysis Today*, 230: 15-19.
- Jeong Y. S., Kim H., Lee H. S., 2013. Growth and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO nanorod heterojunctions prepared by a two-step potentiostatic method. *Journal of Alloys and Compounds*, 573: 163-169.
- Jiang C., Moniz S. J. A., Wang A., Zhang T., Tang J., 2017. Photoelectrochemical devices for solar water splitting - materials and challenges. *royal Society of Chemistry*, 46: 4645-4660.
- Jiang X., Lin Q., Zhang M., He G., Sun Z., 2015. Microstructure, optical properties, and catalytic performance of Cu₂O-modified ZnO nanorods prepared by electrodeposition. *Nanoscale Research Letters*, 10: 36-41.

- Kang S. H., Jeong M. J., Eom Y. K., Choi I. T., Kwon S. M., Yoo Y., Kim J., Kwon J., Park J. H., Kim H. K., 2017. Porphyrin Sensitizers with Donor Structural Engineering for Superior Performance Dye-Sensitized Solar Cells and Tandem Solar Cells for Water Splitting Applications. *Advanced Energy Materials*, 7:1-10.
- Keshtov M. L., Kuklin S. A., Radychev N. A., Nikolaev A. Y., Ostapov I. E., Krayushkin M. M., Konstantinov I. O., Koukaras E. N., Sharma A., Sharma G. D., 2016. New low bandgap near-IR conjugated D-A copolymers for BHJ polymer solar cell applications. *Phys Chem Chem Phys*, 18: 8389-8400.
- Kıcır N., Tüken T., Erken O., Gümüş C., Ufuktepe Y., 2016. Nanostructured ZnO films in forms of rod, plate and flower: Electrodeposition mechanisms and characterization. *Applied Surface Science*, 377: 191-199.
- Klein Y. M., Willgert M., Prescimone A., Constable E. C., Housecroft C. E., 2016. Positional isomerism makes a difference: phosphonic acid anchoring ligands with thienyl spacers in copper(I)-based dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans*, 45: 4659-4672.
- Ladomenou K., Nikolaou V., Charalambidis G., Charisiadis A., Coutsolelos A. G., 2017. Porphyrin–BODIPY-based hybrid model compounds for artificial photosynthetic reaction centers. *Comptes Rendus Chimie*,
- Larminie, J., Dicks, A., McDonald, M. S., 2003. *Fuel cell systems explained*, J. Wiley Chichester, UK,
- Le Duigou A., Quéméré M.-M., Marion P., Decarre S., Sinègre L., Nadau L., Pierre H., Menanteau P., Rastetter A., Cuni A., 2011. Développement des marchés de l'hydrogène: demande prospective dans l'industrie, production par énergie éolienne, stockage massif et distribution aux véhicules en région. *Revue de l'Energie*, 97.

- Lee C.-P., Chen P.-W., Li C.-T., Huang Y.-J., Li S.-R., Chang L.-Y., Chen P.-Y., Lin L.-Y., Vittal R., Sun S.-S., Lin J.-J., Ho K.-C., 2016. ZnO double layer film with a novel organic sensitizer as an efficient photoelectrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 325: 209-219.
- Li H., Fu Y., Liu H., Zhu M., Peng Z., Yang J., Li J., Huang X., Jiang Y., Liu Q., Shi X., Wu H., Yang Y., Liu Q., 2013. Defect-controlled ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrochemical performance. *Inorganic Chemistry Communications*, 30: 182-186.
- Li J., Li H., Xue Y., Fang H., Wang W., 2014. Facile electrodeposition of environment-friendly Cu₂O/ZnO heterojunction for robust photoelectrochemical biosensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191: 619-624.
- Li L. L., Diao E. W., 2013. Porphyrin-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 42: 291-304.
- Lin, Y. G., Hsu, Y. K., Lin, Y. C., Chang, Y. H., Chen, S. Y., Chen, Y. C., 2016. Synthesis of Cu₂O nanoparticle films at room temperature for solar water splitting. *J Colloid Interface Sci*, 471: 76-80.
- Lu H., Zheng F., Zhang M., Guo M., 2014. Effects of preparing conditions on controllable one-step electrodeposition of ZnO nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 132: 370-376.
- Malzner, F. J., Willgert, M., Constable, E. C., Housecroft, C. E., 2017. The way to panchromatic copper(i)-based dye-sensitized solar cells: co-sensitization with the organic dye SQ2. *J. Mater. Chem. A*, 5: 13717-13729.
- Maitani M. M., Zhan C., Mochizuki D., Suzuki E., Wada Y., 2013. Influence of co-existing alcohol on charge transfer of H₂ evolution under visible light with dye-sensitized nanocrystalline TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141: 406-411.

- Maitani M. M., Zhan C., Mochizuki D., Suzuki E., Wada Y., 2014. Influence of co-existing species on charge transfer in dye-sensitized nanocrystalline oxide semiconductors in aqueous suspension for H₂ evolution under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147: 770-778.
- Mara M. W., Fransted K. A., Chen L. X., 2015. Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 282-283: 2-18.
- McCool N. S., Swierk J. R., Nemes C. T., Saunders T. P., Schmuttenmaer C. A., Mallouk T. E., 2016. Proton-Induced Trap States, Injection and Recombination Dynamics in Water-Splitting Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8: 16727-16735.
- Messaoudi O., Makhlouf H., Souissi A., Ben assaker I., Amiri G., Bardaoui A., Oueslati M., Bechelany M., Chtourou R., 2015. Synthesis and characterization of ZnO/Cu₂O core-shell nanowires grown by two-step electrodeposition method. *Applied Surface Science*, 343: 148-152.
- Miccoli B., Cauda V., Bonanno A., Sanginario A., Bejtka K., Bella F., Fontana M., Demarchi D., 2016. One-Dimensional ZnO/Gold Junction for Simultaneous and Versatile Multisensing Measurements. *Scientific Reports*, 6: 29763-29772.
- Min Guoa C. Y., Mei Zhang , YanJun Zhang , Teng Ma,, XiDong Wang X. W., 2008. Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays. *Electrochimica Acta*, 53: 4633-4641.
- Murphy A., Barnes P., Randeniya L., Plumb I., Grey I., Horne M., Glasscock J., 2006. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 1999-2017.
- Ngo K. T., Lee N. A., Pinnace S., Rochford J., 2017. Engineering of ruthenium(II) oxy- and carboxyamido-quinolate non-innocent ligand photosensitizers for dye sensitized solar cells. *Chemistry*,

- Özcan H., Dincer I., 2014. Energy and exergy analyses of a solar driven Mg–Cl hybrid thermochemical cycle for co-production of power and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 15330-15341.
- Pan J., Song H., Lian C., Liu H., Xie Y., 2017. Cocktail co-sensitization of porphyrin dyes with additional donors and acceptors for developing efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 140: 36-46.
- Pei D., Luan J., 2012. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, 2012: 1-13.
- Ren W., Zhang H., Cheng C., 2017. Ultrafine Pt nanoparticles decorated MoS₂ nanosheets with significantly improved hydrogen evolution activity. *Electrochimica Acta*, 241: 316-322.
- Riedel W., Tang Y., Ohm W., Chen J., Lux-Steiner M. C., Gledhill S., 2015. Effect of initial galvanic nucleation on morphological and optical properties of ZnO nanorod arrays. *Thin Solid Films*, 574: 177-183.
- Rokade A., Rondiya S., Sharma V., Prasad M., Pathan H., Jadkar S., 2016. Electrochemical synthesis of 1D ZnO nanoarchitectures and their role in efficient photoelectrochemical splitting of water. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21: 2639-2648.
- Rokade A., Rondiya S., Date A., Sharma V., Prasad M., Pathan H., Jadkar S., 2017. Electrochemical Synthesis of Core-shell ZnO/CdS Nanostructure for Photocatalytic Water Splitting Application. *Energy Procedia*, 110: 121-127.
- Sakaki S., Kuroki T., Hamada T., 2002. Synthesis of a new copper(i) complex, [Cu(tmdbcby)₂]⁺ (tmdbcby = 4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid), and its application to solar cells. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 6: 840-842.
- Sharma R., Lee H., Borse K., Gupta V., Joshi A. G., Yoo S., Gupta D., 2017. Ga-doped ZnO as an electron transport layer for PffBT4T-20D: PC₇₀BM organic solar cells. *Organic Electronics*, 43: 207-213.

- Srinivasan N., Revathi M., Pachamuthu P., 2017. Surface and optical properties of undoped and Cu doped ZnO nanostructures. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 130: 422-426.
- Stengel I., Pootrakulchote N., Dykeman R. R., Mishra A., Zakeeruddin S. M., Dyson P. J., Grätzel M., Bäuerle P., 2012. Click-Functionalized Ru(II) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2:1004-1012.
- Suryani O., Higashino Y., Mulyana J. Y., Kaneko M., Hoshi T., Shigaki K., Kubo Y., 2017. A near-infrared organic photosensitizer for use in dye-sensitized photoelectrochemical water splitting. *Chem Commun (Camb)*, 53: 6784-6787.
- Sze S. M., Ng K. K., 2006. Book *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & sons,
- Tachan Z., Hod I., Zaban A., 2014. The TiO₂-Catechol Complex: Coupling Type II Sensitization with Efficient Catalysis of Water Oxidation. *Advanced Energy Materials*, 4:1301249-1301255.
- Tammer M., 2004. G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. *Colloid & Polymer Science*, 283: 235-235.
- Uruş S., Keleş M., Serindağ O., 2010. Catalytic Synthesis of 2-Methyl-1,4-Naphthoquinone (Vitamin K₃) Over Silica-Supported Aminomethyl Phosphine-Ru(II), Pd(II), and Co(II) Complexes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 185: 1416-1424.
- Van de Krol R., Gratzel M., 2012. *Electronic Materials: Science and Technology*. (R. Van de Krol and M. Gratzel). London, s.330.
- Varadhan P., Fu H. C., Priante D., Retamal J. R., Zhao C., Ebaid M., Ng T. K., Ajia I., Mitra S., Roqan I. S., Ooi B. S., He J. H., 2017. Surface Passivation of GaN Nanowires for Enhanced Photoelectrochemical Water-Splitting. *Nano Lett*, 17: 1520-1528.

- Vuong N. M., Hien T. T., Quang N. D., Chinh N. D., Lee D. S., Kim D., Kim D., 2016. H₂- and NH₃-treated ZnO nanorods sensitized with CdS for photoanode enhanced in photoelectrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 317: 169-176.
- Wang Q., Campbell W. M., Bonfantani E. E., Jolley K. W., Officer D. L., Walsh P. J., Gordon K., Humphry-Baker R., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., 2005. Efficient light harvesting by using green Zn-porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO₂ films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109: 15397-15409.
- Wang S.-W., Wu K.-L., Ghadiri E., Lobello M. G., Ho S.-T., Chi Y., Moser J.-E., De Angelis F., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., 2013. Engineering of thiocyanate-free Ru(II) sensitizers for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Chemical Science*, 6: 1-6.
- Wang Z. L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16: R829-R858.
- Watanabe T., Fujishima A., Honda K.-I., 1974. Potential variation at the semiconductor-electrolyte interface through a change in pH of the solution. *Chemistry Letters*, 3: 897-900.
- Wei P., Hu B., Zhou L., Su T., Na Y., 2016. New strategy to incorporate nano-particle sized water oxidation catalyst into dye-sensitized photoelectrochemical cell for water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 25: 345-348.
- Xiong G., Pal U., Serrano J. G., Üçer K. B., Williams R. T., 2006. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *physica status solidi (c)*, 3: 3577-3581.
- Xu F., Lu Y., Xia L., Xie Y., Dai M., Liu Y., 2009. Seed layer-free electrodeposition of well-aligned ZnO submicron rod arrays via a simple aqueous electrolyte. *Materials Research Bulletin*, 44: 1700-1708.

- Xu F., Lu Y., Xia L., Xie Y., Dai M., Yunfei L., 2009. Seed layer-free electrodeposition of well-aligned ZnO submicron rod arrays via a simple aqueous electrolyte. *Materials Research Bulletin*, 44: 1700-1708.
- Xu F., Lu Y., Xie Y., Liu Y., 2009. Seed layer-free electrodeposition and characterization of vertically aligned ZnO nanorod array film. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 63-70.
- Xu F., Lu Y., Yan X., Yunfei L., 2010. Seed layer-free electrodeposition and characterization of vertically aligned ZnO nanorod array film. *J Solid State Electrochem*, 14: 63-70.
- Ye M., Wen X., Wang M., Iocozzia J., Zhang N., Lin C., Lin Z., 2015. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 18: 155-162.
- Yella A., Lee H.-W., Tsao H. N., Yi C., Chandiran A. K., Nazeeruddin M. K., Diao E. W.-G., Yeh C.-Y., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., 2011. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *science*, 334: 629-634.
- Yen Y.-S., Chou H.-H., Chen Y.-C., Hsu C.-Y., Lin J. T., 2012. Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22:
- Yildiz H. B., Carbas B. B., Sonmezoglu S., Karaman M., Toppare L., 2016. A photoelectrochemical device for water splitting using oligoaniline-crosslinked $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyCONHArNH}_2)]^{+2}$ dye/ IrO_2 nanoparticle array on TiO_2 photonic crystal modified electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 14615-14629.
- Yilmaz C., Unal U., 2014. Synthesis and Characterization of Hierarchical ZnO Structures by a Single-Step Electrodeposition under Hydrothermal Conditions. *Electrochimica Acta*, 123: 405-411.

- Yilmaz F., Balta M. T., Selbaş R., 2016. A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56: 171-178.
- Yoon, S., Lim, J.-H., Yoo, B., 2016. Electrochemical synthesis of cuprous oxide on highly conducting metal micro-pillar arrays for water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 677: 66-71.
- Youngblood W. J., Lee S.-H. A., Kobayashi Y., Hernandez-Pagan E. A., Hoertz P. G., Moore T. A., Moore A. L., Gust D., Mallouk T. E., 2009. Photoassisted overall water splitting in a visible light-absorbing dye-sensitized photoelectrochemical cell. *J Am Chem Soc*, 131: 926-927.
- Yu Q., Wang Y., Yi Z., Zu N., Zhang J., Zhang M., Wang P., 2010. High-efficiency dye-sensitized solar cells: the influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *Acs Nano*, 4: 6032-6038.
- Zhang H., Jin S., Duan G., Wang J., Cai W., 2014. Controllable Synthesis of Well-aligned ZnO Nanorod Arrays on Varying Substrates via Rapid Electrodeposition. *Journal of Materials Science & Technology*, 30: 1118-1123.
- Zhang J., Ma H., Liu Z., 2017. Highly efficient photocatalyst based on all oxides WO₃/Cu₂O heterojunction for photoelectrochemical water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201: 84-91.
- Zhang L., Jaroniec M., 2018. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 430: 2-17.
- Zhang X., Peng T., Song S., 2016. Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production. *J. Mater. Chem. A*, 4: 2365-2402.

Zhang X., Zhang B., Luo Y., Lv X., Shen Y., 2017. Phosphate modified N/Si co-doped rutile TiO₂ nanorods for photoelectrochemical water oxidation. *Applied Surface Science*, 391: 288-294.

Zhao S., Cheng Z., Kang L., Zhang Y., Zhao X., 2016. A novel preparation of porous spong-shaped Ag/ZnO heterostructures and their potent photocatalytic degradation efficiency. *Materials Letters*, 182: 305-308.

Zhao Y., Swierk J. R., Megiatto J. D., Jr., Sherman B., Youngblood W. J., Qin D., Lentz D. M., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., Mallouk T. E., 2012. Improving the efficiency of water splitting in dye-sensitized solar cells by using a biomimetic electron transfer mediator. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 109: 15612-15616.

Zhu M., Lu Y., Du Y., Li J., Wang X., Yang P., 2011. Photocatalytic hydrogen evolution without an electron mediator using a porphyrin–pyrene conjugate functionalized Pt nanocomposite as a photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 4298-4304.

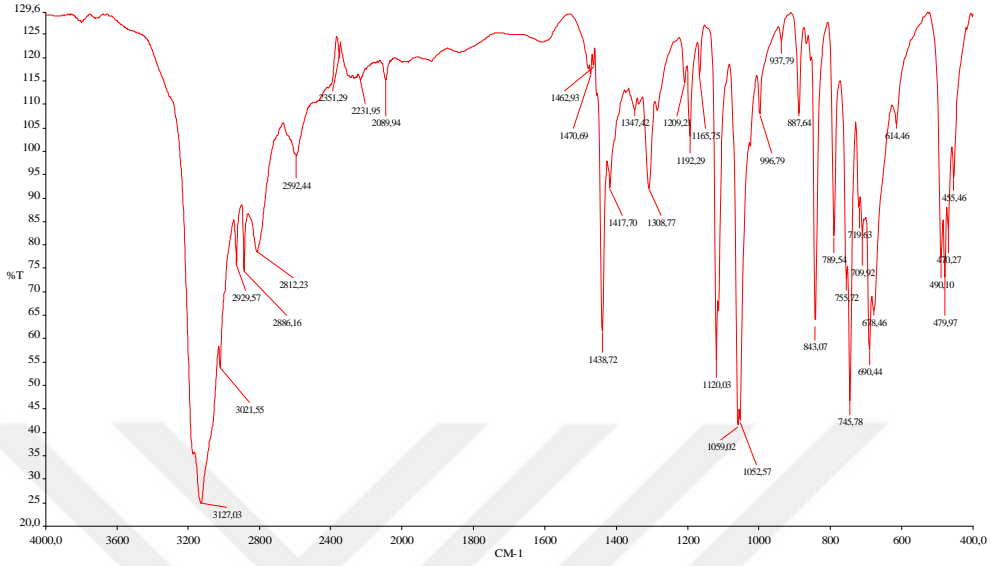
ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kırklareli’ de doğdu. İlköğrenimini Terzili Köyü İlköğretim Okulu ve Plevne İlköğretim Okulu ’unda, lise öğrenimini Babaeski Anadolu Lisesi’nde tamamladı. Lisans eğitimine 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde başladı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda tezli yüksek lisansa başladı. Yüksek lisans çalışmaları sırasında 112T609 nolu TÜBİTAK projesi ve tez çalışmasının da bir kısmının olduğu 112T532 nolu TÜBİTAK projesinde çalışmıştır. 2013 yılında yüksek lisans çalışmalarını bitirerek aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nın Fizikokimya bilim dalanında doktora eğitimine başladı. Doktora çalışmaları süresince “TÜBİTAK BİDEB 2211-C Yurtiçi Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı’ ndan burs aldı. Yüksek lisans ve doktora öğrenimi süresince SCI indeksinde taranan uluslararası dergilerde makaleleri bulunmakta olup, çeşitli ulusal-uluslararası kongrelere katılmıştır.

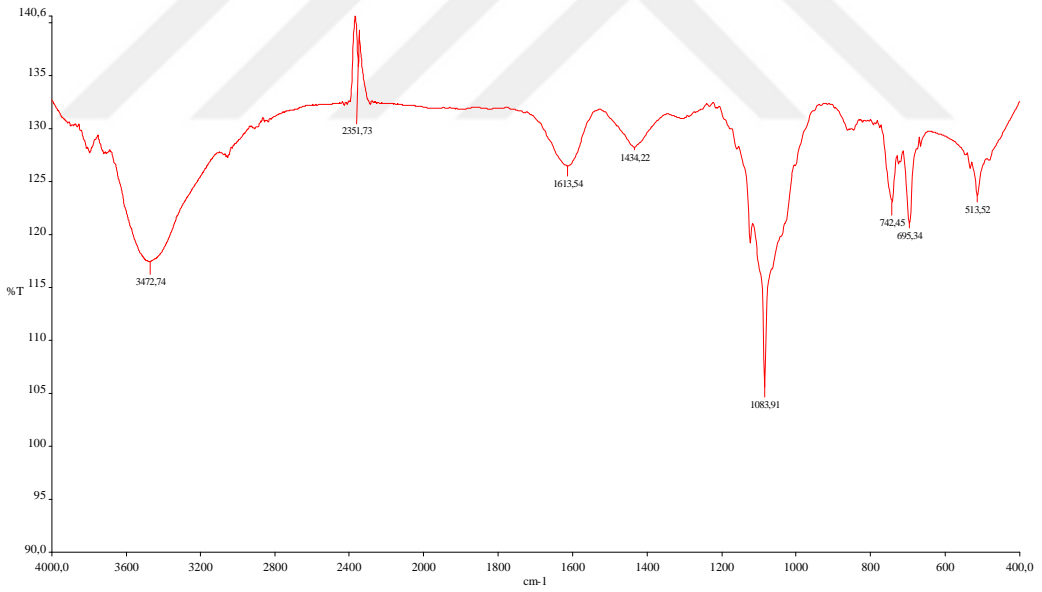


EKLER

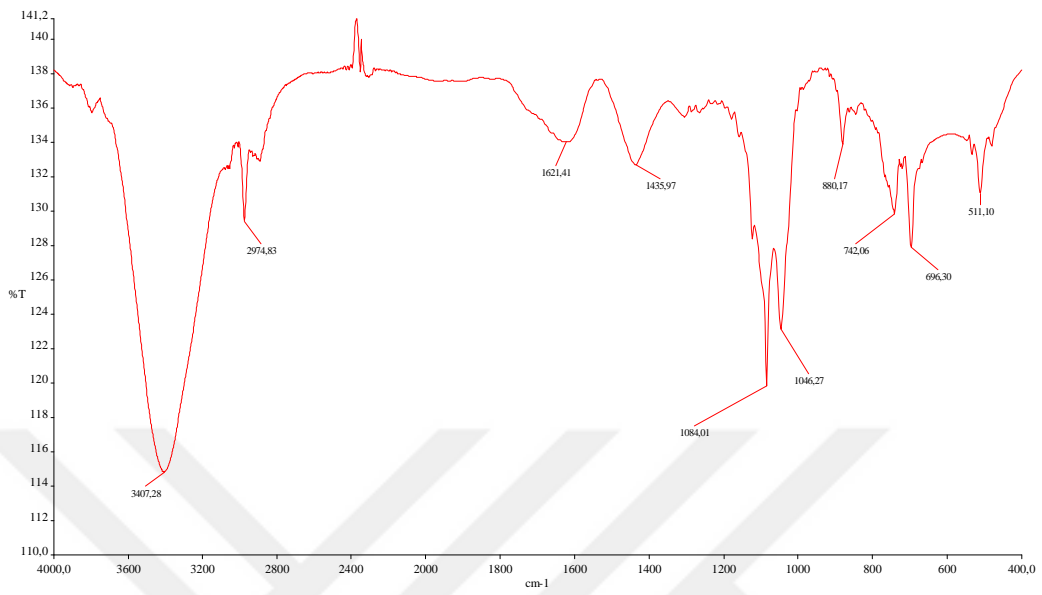




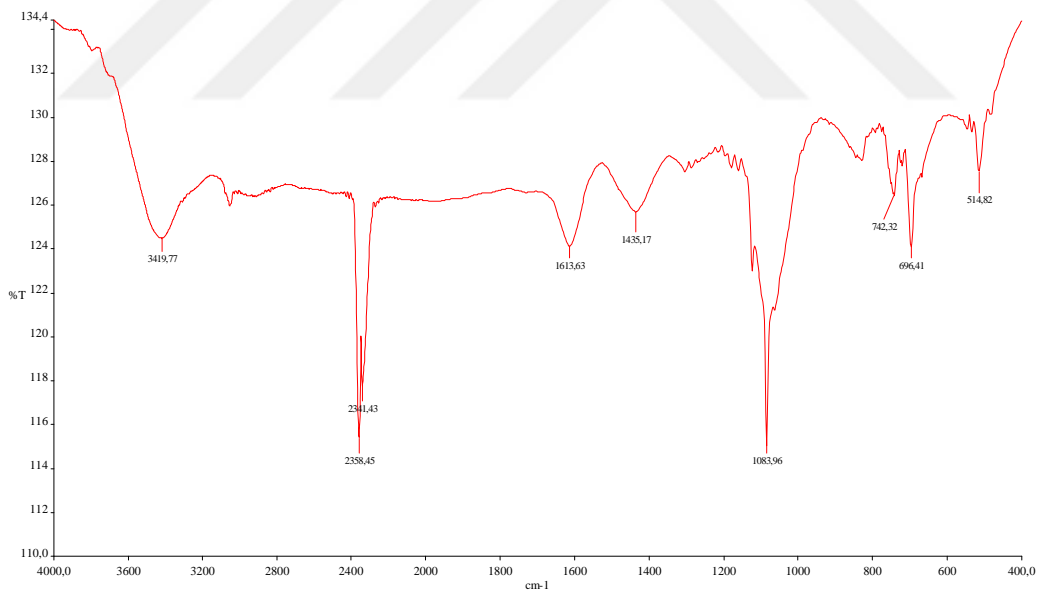
Ek 1. Fosfonyum tuzunun FT-IR spektrumu.



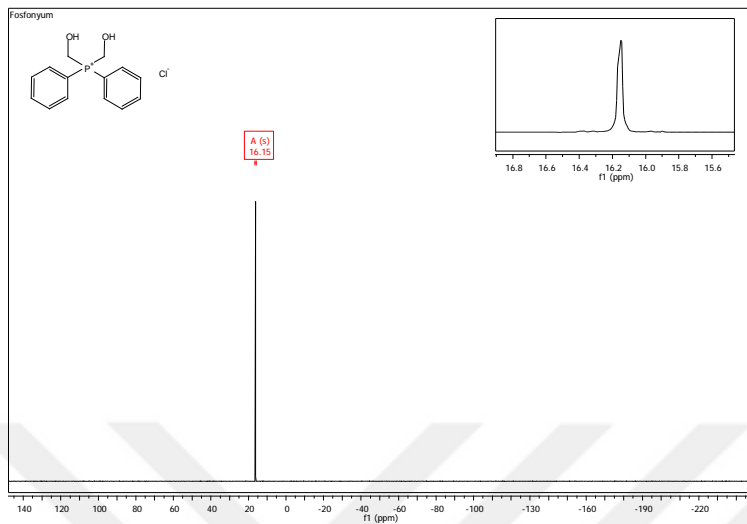
Ek 2. Cu(L1) FT-IR spektrumu.



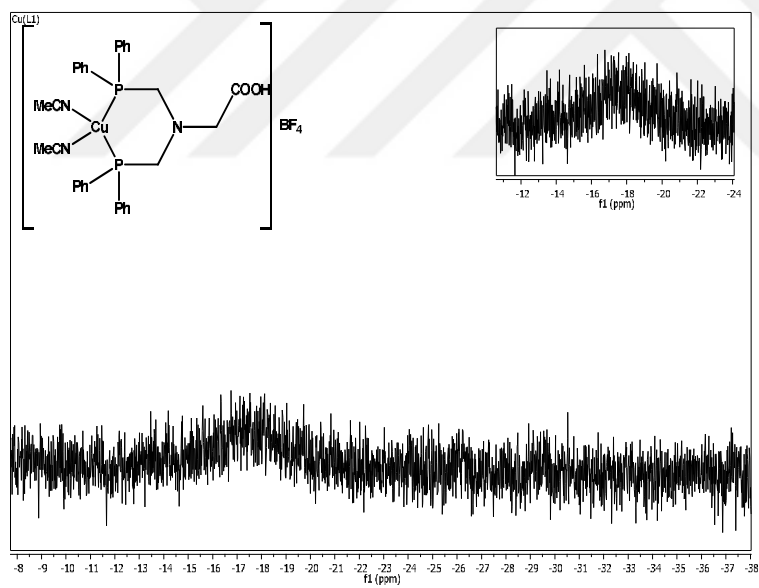
Ek 3. Cu(L2) FT-IR spektrumu.



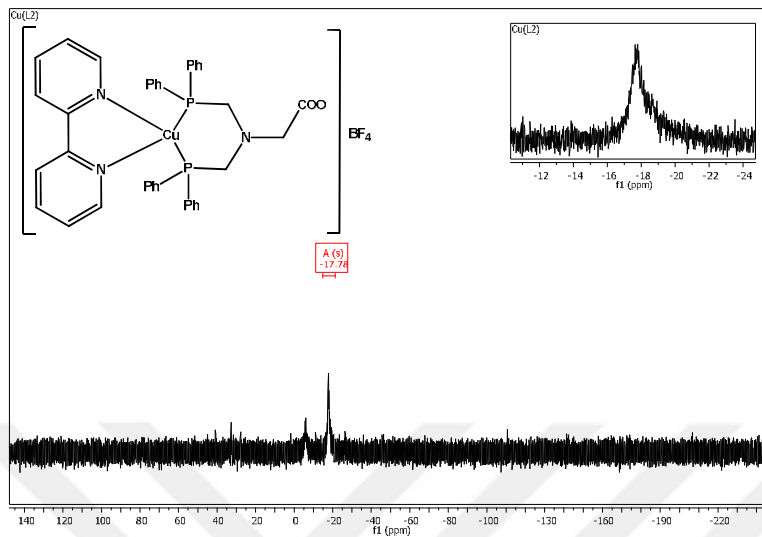
Ek 4. Cu(L3) FT-IR spektrumu



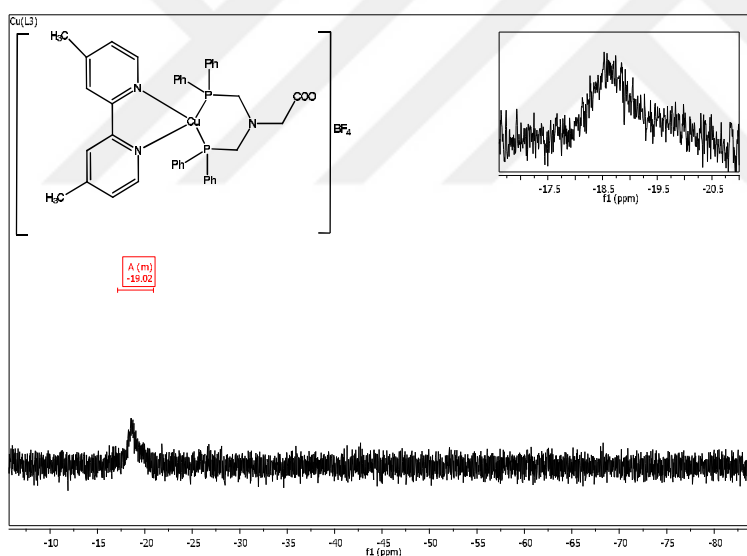
Ek 5. Fosfonyum tuzunun ^{31}P NMR spektrumu.



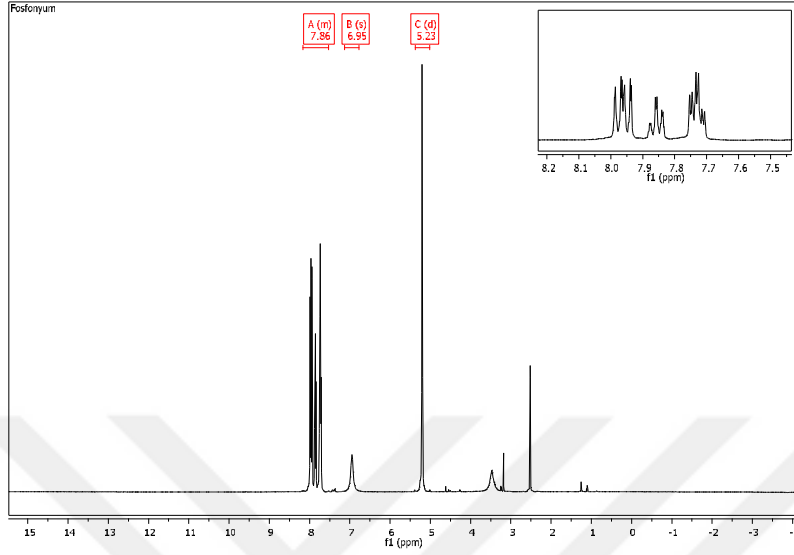
Ek 6. Cu(L1) ^{31}P NMR spektrumu.



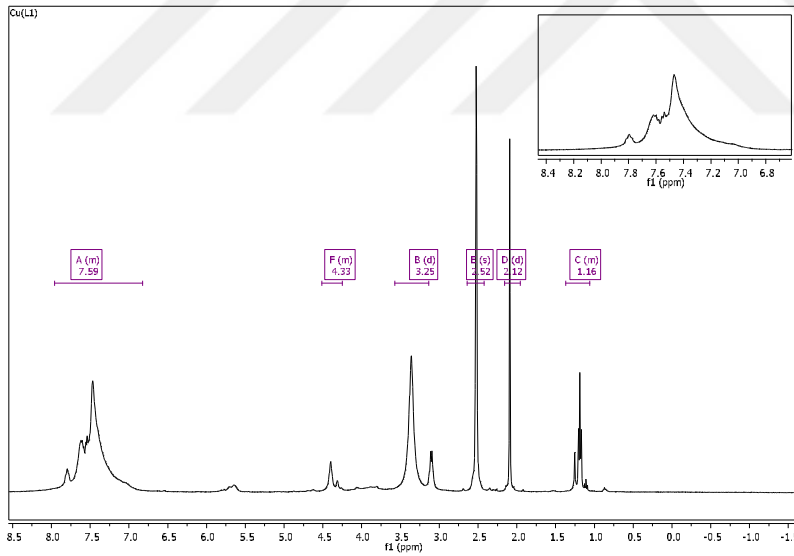
Ek 7. Cu(L2) ³¹P NMR spektrumu.



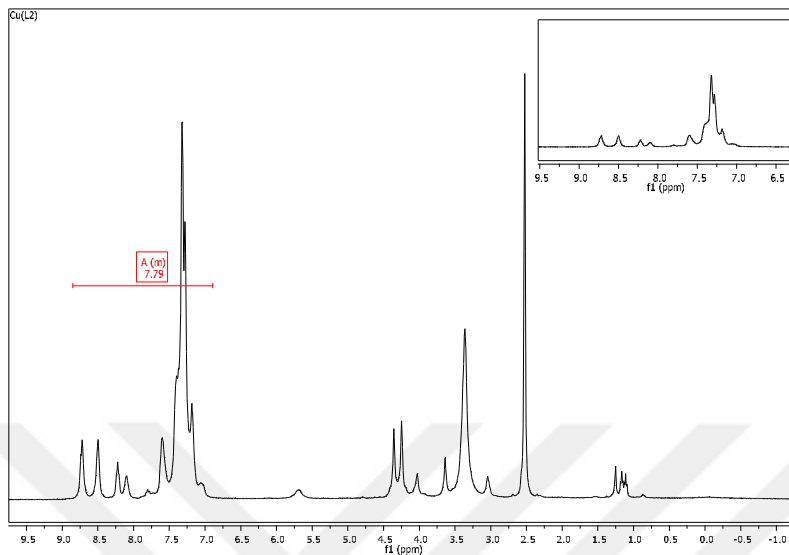
Ek 8. Cu(L3) ³¹P NMR spektrumu.



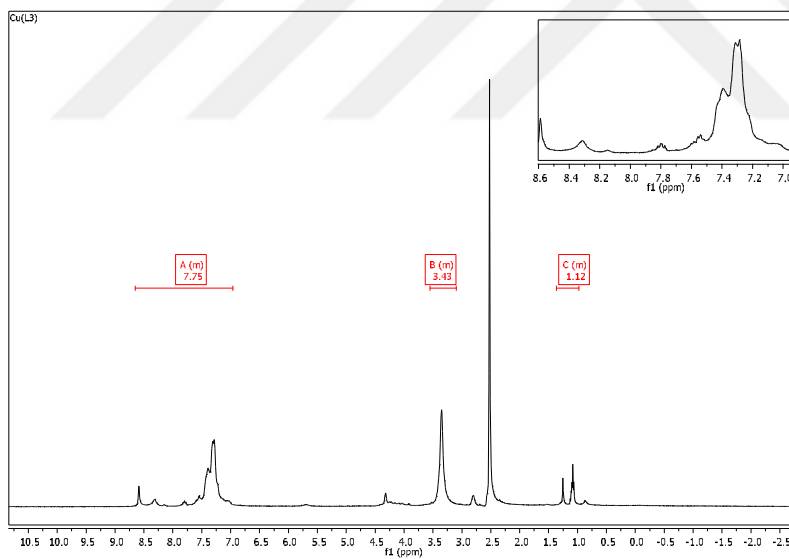
Ek 9. Fosfonyum tuzunun ^1H NMR spektrumu.



Ek 10. Cu(L1) ^1H NMR spektrumu.



Ek 11. Cu(L2) ^1H NMR spektrumu.



Ek 12. Cu(L3) ^1H NMR spektrumu.