



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GRAFEN-HETEROATOM TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANIMI

DUYGU AKYÜZ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Atıf KOCA

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2019



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GRAFEN-HETEROATOM TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANIMI

DUYGU AKYÜZ

(720715002)

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Atıf KOCA

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2019



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



GRAPHENE-HETEROATOM BASED CATALYSTS AND THEIR APPLICATION FOR HYDROGEN PRODUCTION

DUYGU AKYÜZ

(720715002)

Ph.D. THESIS

Department of Chemistry

Thesis Supervisor

Prof. Dr. Atıf KOCA

Thesis Co- Supervisor

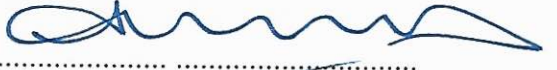
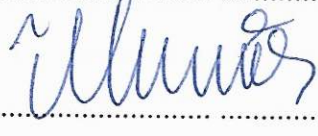
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

ISTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Duygu AKYÜZ'ün “**Grafen-Heteroatom Temelli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Üretiminde Kullanımı**” başlıklı tez çalışması, 13 Haziran 2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Atıf KOCA	(Danışman)	
Marmara Üniversitesi		
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA	(Eş-Danışman)	
Marmara Üniversitesi		
Prof. Dr. Fatma Karaca ALBAYRAK (Üye)		
Marmara Üniversitesi		
Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ (Üye)		
Marmara Üniversitesi		
Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR (Üye)		
Sakarya Üniversitesi		
Prof. Dr. M.Kasım ŞENER (Üye)		
Yıldız Teknik Üniversitesi		

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/07/2019 tarih ve 2019/14-02 sayılı kararı ile Duygu AKYÜZ'ün Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programında Doktora derecesi alması onanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Adı SOYADI

Prof. Dr. Bülent EKİCİ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Çok saygıdeğer ve kıymetli danışmanım, lisanstan sonraki 6 yıllık süre boyunca hiçbir desteğini esirgemeyen, sadece bilgisine, görüşüne danışmakla kalmayıp bir arkadaş gibi derdimizi dinleyen, çözüm odaklı, sabırlı, hoşgörülü, güleryüzlü ve hoşsohbet olmasının yanı sıra “kapımız çalışana her zaman açık” deyip laboratuvarının kapılarını herkese açan, çok başarılı bir bilim insanı olan Prof. Dr. Atıf KOCA’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli hocam (eş-danışmanım), tanıdığım en düzenli, en titiz, işini mükemmele yakın yapan, bilgisine gözüm kapalı güvendiğim, sağlam duruşu ile insana güç veren, arkasından “Ali baba” dediğim, çok sevdiğim ve saydığım çok saygıdeğer bilim insanı Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA’ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez izleme jürim Prof. Dr. Atıf KOCA, Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA, Prof. Dr. M.Kasım ŞENER ve Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ’ a teşekkür ederim.

“Fotoelektrokimyasal-Fotokatalitik Hidrojen Üretim Reaksiyonları (PEPCHER)” ile Saf Hidrojen Üretimi” konulu proje ekibimize Prof. Dr. Atıf KOCA, Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA, Prof. Dr. Fatma Karaca ALBAYRAK, Prof. Dr. Cevat SARIOĞLU, R.M. Zunain AYZAZ, Seda YILMAZ, Özlem UĞUZ, İrem TANIŞIK’a destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

TÜBİTAK (Proje No:116M567)“ Fotoelektrokimyasal-Fotokatalitik Hidrojen Üretim Reaksiyonları (PEPCHER)” ile Saf Hidrojen Üretimi” ve Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimine, BAPKO (Proje No: FEN-C-DRP-131217-0675) “Fotokatalitik Hidrojen Üretimi için Aktif Fotokatalizörlerin Sentezi” ne finansal destek ve katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Çok sevdiğim Doç. Dr. Rabia Z.U.KOBAK ve Doç. Dr. Bahadır KESKİN’ e manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Kimya mühendisliğinin hocaları ve tatlı asistanları “Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR, Dr. Öğr. Üyesi Y. Andelip AYDIN, Dr. Öğr. Üyesi Müge S.BOSTAN, Dr. Gülşah YILAN, Arş. Gör. Didem AYCAN, Arş. Gör. Özlem UĞUZ ve Arş. Gör. Özlem BUDAK’a hep yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Ve kıymetli ailem Nevin AKYÜZ, Mehmet AKYÜZ, Duyar AKYÜZ ve Fikret ÇUBUKÇU'ya manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Haziran, 2019

Duygu AKYÜZ



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	vi
ABSTRACT	ix
YENİLİK BEYANI	xii
SEMBOLLER.....	xiii
KISALTMALAR.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
TABLO LİSTESİ.....	xxii
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
1.1. Enerji	6
1.2. Hidrojen enerjisi	8
1.3. Hidrojen üretim metotları	8
1.3.1. Fotokatalitik hidrojen üretimi	9
1.3.1.1. Fotokatalizör	10
1.3.1.2. Heterojen fotokatalizörler	11
1.3.1.3. Heterojen fotokatalizörlerin kinetiği	14
1.3.1.4. Fotokatalitik su ayrışmasında ko-katalizörlerin genel rolü	16
1.3.1.5. Fotokatalizörün katkılanması	17
1.3.1.6. Fotokatalitik su ayrışmasında elektrolitin rolü	18
1.3.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi	19
1.3.2.1. Fotoelektrokimyasal sistem	20
1.3.2.2. Fotoelektrokimyasal (PEC) verimini etkileyen faktörler	22
1.4. Karakterizasyon teknikleri.....	23
1.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	23
1.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	24
1.4.3. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	24
1.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	25
1.4.5. Raman spektroskopisi (RS)	26
1.4.6. UV-VIS-NIR difüz reflektans spektroskopisi (DRS)	28

BÖLÜM 2- MATERYAL VE YÖNTEM..... 29

2.1. Materyaller.....	29
2.2. Fotokatalizörlerin hazırlanması	29
2.2.1. Grafen oksidin hazırlanışı.....	29
2.2.2. Hidrazin ile GO'nun indirgenmesi	30
2.2.3. Solvotermal metot ile GO-Cd _(1-x) Zn _x S ve RGO-Cd _(1-x) Zn _x S kompozitlerin sentezi	30
2.2.4. Solvotermal metot ile ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü RGO-Cd _(1-x) Zn _x S kompozitlerinin sentezi.....	30
2.2.5. Solvotermal metot ile heteroatom katkılı RGO-Cd _(1-x) Zn _x S kompozitlerinin sentezi	31
2.2.6. Termal sülfürizasyon metodu ile RGO-Cd _(1-x) Zn _x S kompozitlerinin sentezi	31
2.2.6.1. Sülfürizasyon-fotodepozisyon teknikleri yoluyla katalizörlerin sentezi (A).....	32
2.2.6.2. Solvotermal-fotodepozisyon teknikleri yoluyla katalizörlerin sentezi (B)	32
2.2.6.3. Solvotermal-kimyasal katkılama yoluyla katalizörlerin sentezi (C)	32
2.3. Fotokatalizörlerin karakterizasyonları	33
2.4. Fotokatalitik ölçümler	33
2.5. Fotoelektrokimyasal ölçümler	34
2.5.1. Fotoelektrotların hazırlanması	35

BÖLÜM 3 - BULGULAR VE TARTIŞMA..... 36

3.1. Solvotermal metot ile sentezlenen GO-Cd _(1-x) Zn _x S ve RGO-Cd _(1-x) Zn _x S fotokatalizörlerinin, karakterizasyonları ve fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları..	36
3.1.1. XRD karakterizasyonları	38
3.1.2. SEM, EDS, TEM ve HRTEM karakterizasyonları.....	39
3.1.3. DRS sonuçları.....	41
3.1.4. Fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları	42
3.2. Solvotermal metot ile sentezlenen RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün faz değişimi sonucu, karakterizasyonu, fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları üzerine etkisi	50
3.2.1. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası XRD karakterizasyonu	51
3.2.2. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası DRS karakterizasyonu	52
3.2.3. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası RS karakterizasyonu	54
3.2.4. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası XPS karakterizasyonu	55

3.2.5. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası fotokatalitik hidrojen üretimi üzerine etkisi	56
3.3. Solvotermal metot ile sentezlenen ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü RGO-Cd _(1-x) Zn _x S fotokatalizörlerinin, karakterizasyonları, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları.....	57
3.3.1. XRD karakterizasyonları	58
3.3.2. SEM, EDS, TEM, HRTEM, SAED ve FFT ile karakterizasyonu	63
3.3.3. Fotokatalizörlerin DRS karakterizasyonları	66
3.3.4. Fotokatalizörlerin RS karakterizasyonları	67
3.3.5. Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü nanokompozitlerin PL karakterizasyonları	69
3.3.6. Fotokatalizörlerin optimizasyonu ve fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları	70
3.3.7. Fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları	72
3.4. Solvotermal metot ile sentezlenen heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotokatalizörlerinin, karakterizasyonları, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları	75
3.4.1. XRD karakterizasyonları	75
3.4.2. Fotokatalizörlerin SEM, EDS, HRTEM ve SAED ile karakterizasyonu	78
3.4.3. Heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S kompozitlerinin DRS sonuçları.....	79
3.4.4. Heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S kompozitlerin RS karakterizasyonları	81
3.4.5. Heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S kompozitlerin PL Karakterizasyonları	82
3.4.6. Heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S kompozitlerin fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları	83
3.4.7. Heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S kompozitlerin fotoelektrokimyasal çalışması	85
3.5. Heteroatom (Mo, Ni, Cu) katkılı RGO-Cd _(1-x) Zn _x S fotokatalizörlerin, karakterizasyonları, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları	91
3.5.1. XRD karakterizasyonları	91
3.5.2. Fotokatalizörlerin SEM ve EDS karakterizasyonları	94
3.5.3. Fotokatalizörlerin DRS sonuçları	95
3.5.4. Fotokatalizörlerin RS karakterizasyonları	96
3.5.5. Fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları	97
3.5.6. Fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal çalışması.....	101
BÖLÜM 4- SONUÇLAR	112
KAYNAKLAR.....	116
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

GRAFEN-HETEROATOM TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Son yıllarda, fosil yakıtların sebep olduğu CO₂ salınımı ve küresel ısınma problemlerinin çözümü için alternatif enerjiler üzerine çalışmalar dikkate değer derecede artmıştır. Alternatif enerjiler arasında hidrojen, çeşitli enerjilere dönüşebilir ve depolanabilir olmasından dolayı dikkat çekmektedir. Bugüne kadar hidrojen genellikle CO₂ salınımına sebep olan fosil kaynakların kullanıldığı teknolojiler ve elektriğin kullanıldığı suyun elektrolizi ile üretilmektedir. Bu yoğun kullanılan hidrojen üretim teknolojilerinin sürdürülebilirlik, yenilenebilirlik ve temizlik problemleri nedeniyle, hidrojen küresel enerji sistemi içinde hak ettiği yeri alamamıştır. Son yıllarda bu problemleri çözmek için gerçekleştirilen çalışmalar, güneş enerjisi ile sudan hidrojen üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bugüne kadar geliştirilen teknolojilerle ulaşılan “güneş enerjisinin hidrojene dönüşüm verimi” hidrojenin ekonomik kullanımı için çok düşüktür. Bu nedenle, sürdürülebilir bir hidrojen enerji sistemi için, yüksek performanslı fotokatalitik/fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sistemlerinin ve fotokatalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu (PCHER) için, ışık spektrumunun UV ve görünür bölgesinde yüksek ikili aktivite gösterecek, grafen oksit (GO) veya indirgenmiş grafenoksit (RGO) içeren geçiş metal sülfür kompozitleri (GO-MS ve RGO-MS) şeklinde fotokatalizörler sentezlenmiştir. GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS temelli nanokompozitler fotokatalizörler fotoabsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Sistemin hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) veriminin artırılması için, fotokatalizörlerin Ni²⁺, Mo²⁺, Cu²⁺ gibi heteroatomlar ile katkılandırıldığı üç metalli türevleri ve bunların platin, rodyum ve rutenyum ile yüklendiği fotokatalizörler sentezlenmiştir. Fotokatalizörler iki farklı metot ile sentezlenmiştir; 1) gerekli geçiş metali tuzlarının elementel kükürt gibi kükürt kaynağıyla atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık kuvars tüp fırınında sülfürizasyonu, 2) gerekli geçiş metali katyonlarının kükürt kaynağı olarak kullanılan dimetilsülfoksitin (DMSO) düşük sıcaklıkta reflüks altında kontrollü bozunması ile çöktürülmesi. Bu iki metot ile kükürt kaynaklarının kontrollü bozunmasıyla Cd_(1-x)Zn_xS taneciklerinin çekirdek oluşum hızı kontrol edilebilmiş ve

böylece fotokatalizörlerin kristal boyutları ayarlanmıştır. Nanokompozitlerin GO ve RGO ile katkılanması taneciklerin agregasyonunu engellediğinden, daha küçük kristal boyutlarında katalizör üretimi sağlanmıştır. GO-MS ve RGO-MS kombinasyonları fotokatalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra fotoelektrotlarda fotoabsorplayıcı olarak da kullanılmıştır. Ayrıca, oksijen oluşum reaksiyonunu (OER) engelleyen S^{2-}/SO_3^{2-} kurban elektrolitinin kullanılması sonucunda, sentezlenen fotokatalizörlerin kullanıldığı fotoelektrokimyasal hidrojen üretim reaksiyonu (PECHER) sisteminde saf hidrojen üretimi de sağlanmıştır.

GO-MS ve RGO-MS temelli ikili ve üçlü fotokatalizörler, elementel kükürt ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi kükürt kaynakları ve termal sülfürizasyon kullanılarak ve DMSO'nun kontrollü bozunmasına bağlı çöktürme yöntemleriyle ilk kez bu tez çalışmasında sentezlenmiştir. PCHER sisteminde kullanılmak üzere sentezlenen fotokatalizörler arasında, RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ -%5Pt fotokatalizörü diğerlerine göre en yüksek hidrojen üretim hızına ($184 \mu\text{mol s}^{-1}$) ve kuantum verimine (%24,1) ulaşmıştır. Solvotermal olarak sentezlenmiş ve RGO içeren $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ 'ün güneş ışığı altında ve kurban elektrolit ortamında herhangi bir ısıtma işlemine gerek olmaksızın kübik fazdan hekzagonal faza geçiş yaptığı (PIPT) görülmüştür. Bu faz değişimi nedeniyle, hidrojen üretiminde dikkate değer artış gözlenmiştir. PIPT prosesi ilk kez bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik hidrojen üretim hızına ve faz değişimine ko-katalizör (Ru, Rh ve Pt) etkisi de belirlenmiştir. Tez çalışmaları sonucunda, ko-katalizörün hidrojen üretim aktivitesini arttırdığı, faz değişimi üzerine ise önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Fotokatalizörlerin görünür bölgedeki absorpsiyonlarının artırılmasına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin artması için RGO, farklı heteroatomlarla (N, B ve P) katkılandırılmıştır. Bu amaçla azot, bor ve fosfor içeren RGO- $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ fotokatalizörleri solvotermal metotla bir adımda sentezlenmiş olup PCHER testleri gerçekleştirilmiştir. Heteroatom katkısı ile hidrojen üretiminde artış sağlanmıştır. Özellikle N-RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ fotokatalizörü ile yüksek fotokatalitik H_2 üretim hızına ulaşılmıştır.

Hem solvotermal hem de sülfürizasyon metotları kullanılarak RGO- $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ fotokatalizörü, ko-katalizör olarak Ni^{2+} , Mo^{2+} , Cu^{2+} gibi katyonlar ile yüklenmiş ve

PCHER çalışmalarındaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, solvotermal metotla sentezlenip fotodepozisyon ile yüklenen fotokatalizörlerin hidrojen üretim aktivitelerinin daha yüksek olduğu görölmüşür.

Bu tez kapsamında sentezlenen fotokatalizörlerin PC uygulamalarının yanı sıra PEC testleri de gerçekleştirilmiştir. Bu alışmalar sonucunda sülfürizasyon metodu ile sentezlenen fotokatalizörlerin PEC sistemi için daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Özellikle ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodu tersinir hidrojen elektrotu (RHE) göre 0,42 V bias voltajda ~7,00 mAcm⁻² fotoakıma ulaşarak maksimum PEC performansı sergilemiştir.

Bu tez kapsamında, çok farklı kombinasyonlarda GO-MS ve RGO-MS kompozitleri sentezlenmiş, sentezlenen tüm kompozitler PCHER ve PECHER sistemlerinde yüksek saflıkta, güvenli, düşük maliyetli hidrojen üretebilmek için test edilmişlerdir. Tez kapsamında sentezlenen fotokatalizörler, fotokatalizörlerin sentezinde geliştirilen sentez yöntemleri ve PIPT prosesinin geliştirilmesi ile PCHER ve PECHER sistemleri ile yenilenebilir hidrojen üretimi alışmalarına önemli katkılar sağlanmıştır.

ABSTRACT

GRAPHENE-HETEROATOM BASED CATALYSTS AND THEIR APPLICATION FOR HYDROGEN PRODUCTION

In recent years, the studies on the CO₂ emission caused by fossil fuels and alternative energies to solve the problems resulting from global warming has remarkably increased. Among the alternative energy sources, hydrogen has been taking attention because of being convertible to various energies and storable. Until today, hydrogen has generally been produced by CO₂ emitting technologies making use of fossil fuels and electrolysis of water using electricity. Because of the sustainability, renewability and cleaning problems of these mostly used hydrogen production technologies, hydrogen could not gain its right place in global energy system. The studies made to solve these problems in recent years have been concentrated on hydrogen production from water, utilizing solar energy. The “solar to hydrogen conversion efficiency”, reached by the technologies developed until now is very low for the economical usage of hydrogen. For this reason, the development of high performance photocatalytic/photoelectrochemical hydrogen production systems and photocatalysts has high importance.

In this thesis work, for photocatalytic hydrogen evolution reaction (PCHER), the photocatalysts in the form of metal sulfides composites including graphene oxide or reduced graphene oxide (GO-MS ve RGO-MS) with high dual activity in UV and visible region of solar spectrum have been synthesized. GO-Cd_(1-x)Zn_(x)S and RGO-Cd_(1-x)Zn_(x)S based nanocomposite photocatalysts were used as photoabsorbents. In order to increase the hydrogen evolution reaction (HER) yield of the system, three-metal derivatives of the photocatalysts coupled with heteroatoms such as Ni²⁺, Mo²⁺ and Cu²⁺ and also their platinum, rhodium and ruthenium loaded derivatives were synthesized. Photocatalysts were synthesized by two different methods; 1) sulfurization of the necessary transition metal salts in an atmosphere controlled high temperature quartz tube furnace with sulfur source such as elemental sulfur, 2) precipitation of the required transition metal cations by controlled degradation of dimethylsulfoxide (DMSO) used as the sulfur source under low temperature reflux. With these two methods, the nucleation rate of Cd_(1-x)Zn_(x)S particles could be controlled with controlled degradation of sulfur sources and thus, the crystal size of photocatalysts were

adjusted. Since the addition of GO and RGO to nanocomposites prevents the aggregation of the particles, the production of catalysts with smaller crystal sizes is achieved. The GO-MS and RGO-MS combinations were used as photocatalysts as well as photoabsorbents in photoelectrodes. Furthermore, as a result of the use of sacrificial $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ system inhibiting oxygen evolution reaction (OER), pure hydrogen production could be achieved in the photoelectrochemical hydrogen evolution reaction (PECHER) at which synthesized photocatalysts were used.

GO-MS and RGO-MS based binary and triple photocatalysts have been synthesized for the first time in this thesis using thermal sulphurization and sulfur sources such as elemental sulfur and dimethylsulfoxide (DMSO), and also precipitation methods depending on the controlled degradation of DMSO.

Among the photocatalysts synthesized to use in PCHER system, RGO- $\text{Cd}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}\text{S}$ -5%Pt reached the highest hydrogen production rate ($184 \mu\text{molh}^{-1}$) and quantum efficiency (24.1%). Solvothermally synthesized and RGO containing $\text{Cd}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}\text{S}$ was observed to transform from the cubic phase to hexagonal phase (PIPT) under the solar light irradiation and in sacrificial electrolyte medium without needing any heating process. A significant increase in hydrogen production was observed due to this phase change. The PIPT process was carried out for the first time in this thesis.

The effect of co-catalyst (Ru, Rh and Pt) on photocatalytic hydrogen production rate and phase change was also determined. As a result of the thesis studies, it was observed that the co-catalyst increased the hydrogen production activity while it had no significant effect on the phase change.

RGO was doped with different heteroatoms (N, B and P) to increase photocatalytic activity depending on the increase the absorbance of photocatalysts in the visible region. For this purpose, RGO- $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ photocatalysts containing nitrogen, boron and phosphorus were synthesized by solvothermal method in one step and PCHER tests were performed. Increase in hydrogen production was achieved by heteroatom doping. In particular, high photocatalytic H_2 production rate was reached with N-RGO- $\text{Cd}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}\text{S}$ photocatalyst.

Using both solvothermal and sulfurization methods, RGO-Cd_(1-x)Zn_xS photocatalyst was loaded with cations such as Ni²⁺, Mo²⁺, Cu²⁺ as co-catalyst and their activities were compared with each other in PCHER studies. As a result of this comparison, it was found that the photocatalysts synthesized by solvothermal method and loaded with photodeposition had higher hydrogen production activities.

In addition to PC applications of synthesized photocatalysts, their PEC tests were also performed. As a result of these studies, it was determined that the photocatalysts synthesized by sulfurization technique are more suitable for PEC system. Particularly ITO/RGO-Cd_{0.70}Zn_{0.30}S-0.5%Ni photoanode showed maximum PEC performance by reaching ~7.00 mA cm⁻² photo current at 0.42 V bias voltage versus reversible hydrogen electrode (RHE).

In briefly, in this thesis, various compositions of GO-MS and RGO-MS composites were synthesized, all synthesized composites were used in PCHER and PECHER systems for the production of pure hydrogen in economic and safety manners. All synthesized photocatalysts, and developed synthesis methods and developed PIPT processes provided extremely important contributions to the renewable hydrogen production studies.

YENİLİK BEYANI

Hidrojen, artan enerji talebini karşılamak amacıyla yakın bir gelecekte yoğun olarak kullanılacak olan temiz, yenilenebilir enerji deposu ve taşıyıcısıdır. Yeryüzünde bol bulunan suyun ve sınırsız enerji kaynağı olan güneşin kullanımı ile fotokatalitik (PC) ve fotoelektrokimyasal (PEC) olarak hidrojen üretimi diğer hidrojen üretim metotlarına göre oldukça dikkat çekmektedir. Metal kalkojenit içeren yarıiletkenlerin, özellikle CdS ve ZnS fotokatalizörleri, PC ve PEC sistemde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörlerin hızlı rekombinasyon, fotokorozyona uğrama, güneş spektrumunun dar bir bölgesini kapsayan bant aralıkları, kararlı olmamaları ve elektron transfer hızlarının yavaş olması gibi dezavantajları mevcuttur. Metal kalkojenitlerin bu dezavantajlarının üstesinden gelmek amacı ile aşağıda belirtilen yarıiletken fotokatalizörler ilk kez bu tez kapsamında sentezlenmiş ve hidrojen üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Solvotermal ve termal sülfürizasyon metotları kullanılarak GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörleri elementel kükürt ve DMSO kükürt kaynakları kullanılarak sentezleri ilk defa bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş olan bu katalizörler kullanılarak PC ve PEC hidrojen üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörü ile yüksek verimde fotokatalitik hidrojen üretimine ulaşılmıştır. RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörünün güneş simülatörü aydınlatması oda sıcaklığında fotokatalitik reaksiyonlar sırasında foto uyarımlı faz değişimi prosesi (PIPT) ile kübik fazdan hekzagonal faza dönüştürülmesi ile fotokatalitik aktivitelerinin artırılması ilk defa bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir. RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörü farklı ko-katalizörlerle (Pt, Ru ve Rh) yüklenmiş ve Pt ko-katalizörüne alternatif olabilecek ko-katalizörler tespit edilmiştir. Özellikle Rh içeren fotokatalizörün Pt' ye göre alternatif olarak kullanılabileceği bulunmuştur. RGO, farklı heteroatomlarla (P, B ve N) katkılanarak elektron transfer hızının arttırılmasıyla görünür ışık altında çalışan fotokatalizörler sentezlenmiş ve hidrojen üretim hızı arttırılmıştır. RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörü Ni²⁺, Mo²⁺, Cu²⁺ heteroatomları ile hem solvotermal hem de termal sülfürizasyon sentez metotları ile sentezlenmiştir. Sentez metotları karşılaştırılarak, PC ve PEC aktivitesi üzerine etkisi belirlenmiştir. Termal sülfürizasyon metodu ile sentezlenen RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5 Ni fotokatalizörü ile yüksek PEC performansına ulaşılmıştır. Tasarlanan fotokatalizörler PC ve PEC hidrojen üretimine ve bilime önemli katkılar sağlamıştır.

SEMBOLLER

e^-	: Elektron
h^+	: Boşluk
λ	: Dalga boyu
η_c	: Güneş enerjisi dönüşüm verimi
η_{abs}	: Işık absorpsiyon verimi
η_{cs}	: Yük uyarımı/ayrımının verimi
η_{cmt}	: Yük taşınması, transferi ve yeniden birleşimin verimi
η_{cu}	: Fotokatalitik reaksiyonlar için yük kullanım verimi
E_g	: Bant aralık enerjisi
n	: Yansıma değeri
N	: Enerji düzeyinin yoğunluğu
T	: Kelvin sıcaklığı
k	: Boltzman sabiti
J_{ph}	: Fotoakım yoğunluğu
V_b	: Çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında ölçülen bias voltajı
P_{toplam}	: Gelen ışığın şiddeti
D	: nm cinsinden kristal boyutu
E_{fb}	: Flat bant enerjisi
E_{CB}	: İletkenlik bant potansiyeli
V_{oc}	: Açık devre voltajı
E_{VB}	: Değerlik bandı potansiyeli

KISALTMALAR

1D : Bir boyutlu

2D : İki boyutlu

3D : Üç boyutlu

ABPE : Bias voltaj uygulamalı foton-akım verimi (applied bias photon-to-current efficiency)

Ag/AgCl : Gümüş/gümüş klorür elektrot

BG : Bant aralığı (band gap)

B-RGO : Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit

CA : Kronoamperometri

CB : İletkenlik bandı (conduction band)

CBD : Kimyasal biriktirme (chemical bath deposition)

CNT : Karbon nanotüp

CVD : Kimyasal buhar depozisyonu

DMSO : Dimetilsülfoksit

DRS : UV-Vis difüz reflektans spektroskopisi

EDS : Enerji dağılım X-ışını spektrometresi

FFT : Fast Fourier transform

GC : Gaz kromatografisi

GO : Grafen oksit

HER : Hidrojen üretim reaksiyonları

HRTEM : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi

ITO : İndiyum kalay oksit kaplı iletken kuvars cam

JCPDS : Toz Kırılma Standartı Kart No

LO	: Boyuna optik fonon (longitudinal optical phonon)
LSV	: Doğrusal taramalı voltametri
NHE	: Normal hidrojen elektrodu
NIR	: Yakın infrared
N-RGO	: Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit
OCP	: Açık devre fotovoltaj
OER	: Oksijen üretim reaksiyonu
PC	: Kübik fazlı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörü
PC_a	: Hekzagonal fazlı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörü
PCHER	: Fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu
PEC	: Fotoelektrokimyasal
PECHER	: Fotoelektrokimyasal hidrojen üretim reaksiyonu
PIPT	: Foto uyarımlı faz değişimi (photo-induced phase transition)
PL	: Fotolüminesans
P-RGO	: Fosfor katkılı indirgenmiş grafen oksit
QD	: Kuantum noktalar
QE, AQE	: Kuantum verimi
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
RHE	: Tersinir hidrojen elektrot
RS	: Raman spektroskopisi
SAED	: Seçilmiş alan (elektron) kırınımı (Selected area (electron) diffraction)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHE	: Standart hidrojen elektrodu

STH : Güneş enerjisinin hidrojene dönüşüm verimi

TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

UV : Ultraviyole

VB : Değerlik bandı (valence band)

Vis : Görünür

XPS : X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XRD : X-ışını toz difraksiyon



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Ülkeler tarafından her yıl için yenilenebilir enerjiye yapılan yatırım miktarları.	7
Şekil 1.2. Fotokatalitik sistem.	10
Şekil 1.3. Yarıiletken fotokatalizör kullanarak suyun ayrışma prensibi.	11
Şekil 1.4. Bazı yaygın kullanılan fotokatalizörlerin bant pozisyonları [85].	12
Şekil 1.5. Heterojen fotokatalizördeki 4 farklı durum [85].	15
Şekil 1.6. Fotokatalizörden ko-katalizöre elektron transferinin ve H ₂ oluşumunun şematik gösterimi [123].	17
Şekil 1.7. Fotoelektrokimyasal sistem.	21
Şekil 1.8. Bir kristaldeki x-ışını difraksiyonu.	25
Şekil 1.9. Bir fotonun absorpsiyonu yoluyla fotoemisyonun şematik gösterimi.	26
Şekil 1.10. Raman prensibi [188].	27
Şekil 1.11. Rayleigh ve Raman saçılması.	28
Şekil 2. 1. Fotokatalitik hidrojen üretim sistemi.	34
Şekil 3. 1. DMSO ile çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilen fotokatalizörün XRD sonuçları.	38
Şekil 3.2. Fotokatalizörlerin SEM görüntüleri a) GO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S, b) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S, c) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt ; TEM görüntüleri d) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S, e) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt f) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt' nin HRTEM görüntüsü.	40
Şekil 3. 3. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt nanokompozitinin EDS analizi.	41
Şekil 3. 4. a) UV-Vis difüz reflektans spektrum, b) Fotokatalizörlerin Tauc-grafikleri.	42
Şekil 3. 5. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt nanokompozitinin güneş ışığı altında yük ayırma ve yük transfer mekanizmasının şematik gösterimi.	44
Şekil 3. 6. Farklı miktarlarda RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt fotokatalizörünün zamana karşı hidrojen üretim hızları.	45
Şekil 3. 7. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-Pt fotokatalizörünün farklı oranlarda Pt' le yüklenmesi sonucu hidrojen üretim hızları.	46
Şekil 3. 8. Güneş simülatörü aydınlatması altında fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.	47
Şekil 3. 9. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt fotokatalizörünün kararlılık çalışması.	48

Şekil 3. 10. Nanokompozitlerin fotoluminesans spektrumları.	49
Şekil 3. 11. Sentez mekanizmasının şematik gösterimi.	50
Şekil 3. 12. PC ve PC _a nanokompozitlerin XRD yapıları.	52
Şekil 3. 13. PC ve PC _a nanokompozitlerin a) DRS b) Tauc grafiği.	53
Şekil 3. 14. PC ve PC _a nanokompozitlerin RS grafiği.	55
Şekil 3. 15. a) RGO- Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC) ve RGO- Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC _a)' ün XPS geniş spektrumu, b) C 1s' in XPS spektrumu, c) Cd 3d5' in XPS spektrumu, d) Zn 2p' in XPS spektrumu, e) S 2p' in XPS spektrumu.	56
Şekil 3. 16. Güneş simülatörü aydınlatması altında RGO içeren nanokompozitteki yük transfer mekanizmasının şematik gösterimi.	58
Şekil 3. 17. Fotokatalizörün XRD sonuçları.	60
Şekil 3. 18. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S nanokompozitinin XRD yapısı ve W-H grafiği (grafğin içindeki).	61
Şekil 3. 19. RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC _a) nanokompozitinin XRD yapısı ve W-H grafiği (grafğin içindeki).	61
Şekil 3. 20. Fotokatalizörlerin SEM görüntüleri a) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (100.000x), c) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt(100,000x) e) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ru (32,000x) g) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5Rh(20,000x); Fotokatalizörlerin EDS spektrumları b) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S, d) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt f) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ru g) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5Rh.	64
Şekil 3. 21. (i) TEM görüntüleri (500 nm), (ii) HRTEM görüntüleri (2 nm), (iii) SAED yapıları, (iv) FFT yapıları a) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt, b) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-5%Pt (PC _a), c) RGO- Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ru, d) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5Rh.	66
Şekil 3. 22. a) Nanokompozitlerin DRS analizi; I: Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC), I': Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC _a), II: RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC), II': RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S (PC _a), III: RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt (PC), III': RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%5Pt (PC _a), IV: RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ru (PC), IV': RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ru (PC _a), V: RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5Rh (PC), V': RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5Rh (PC _a), b) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5 Rh (PC) ve RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%1,5 Rh (PC _a) nanokompozitleri için Tauc grafiği.	67
Şekil 3. 23. Nanokompozitlerin RS grafiği.	68
Şekil 3. 24. Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü nanokompozitlerin PL spektrumları. ...	69

Şekil 3. 25. Farklı oranlarda ko-katalizör yüklü fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.	70
Şekil 3. 26. Güneş similatör aydınlatması altında fotokatalizörlerin optimum miktar analizi.	71
Şekil 3. 27. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin güneş simülatörü aydınlatması altında fotokatalitik hidrojen üretim hızları.	72
Şekil 3. 28. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin fotoelektrotlarının akım yoğunluğu-zaman grafiği.	73
Şekil 3. 29. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin fotoelektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları.	74
Şekil 3. 30. Heteroatom katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S katalizörlerin XRD sonuçları.	76
Şekil 3. 31. a) B-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S nanokompozitinin SEM görüntüsü, b) HRTEM görüntüsü (5 nm), c) EDS yapısı, d) SAED yapısı.	78
Şekil 3. 32. Nanokompozitlerin a) UV-vis difüz reflektans spektrumları ve b) Fotokatalizörlerin Tauc-grafikleri.	80
Şekil 3. 33. Heteroatom katkılı RGO'ların Raman spektrumları.	81
Şekil 3. 34. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin Raman spektrumları.	82
Şekil 3. 35. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin PL spektrumları.	83
Şekil 3. 36. Heteroatom katkılı RGO içeren Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotokatalizörlerin güneş similatörü aydınlatması altında fotokatalitik hidrojen üretim hızları.	84
Şekil 3. 37. Güneş simülatörü aydınlatması altında fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.	85
Şekil 3. 38. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin fotoelektrotlarının zamana karşı açık devre potansiyelleri.	86
Şekil 3. 39. B-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotokatalizörünün Mott-Schottky grafiği.	87
Şekil 3. 40. N-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotokatalizörünün fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin şematik gösterimi.	88
Şekil 3. 41. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin fotoelektrotlarının akım yoğunluğu-zaman grafiği.	89
Şekil 3. 42. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin fotoelektrotlarının doğrusal taramalı voltomogramları.	89
Şekil 3. 43. ITO/N-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotoelektrodu için verim grafiği.	90

Şekil 3. 44. Heteroatom (Mo, Ni, Cu) katkılı RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S katalizörlerin XRD spektrumları.	93
Şekil 3. 45. Katalizörlerin SEM görüntüleri a) RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A) (20000x), b) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo (B) (20000x), c) RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S (C) (20000x), ve EDS spektrumları e) RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A), f) RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo (B), g) RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S (C).....	95
Şekil 3. 46. Nanokompozitlerin a) UV-vis difüz reflektans spektrumları, b) Fotokatalizörlerin Tauc-grafikleri.	96
Şekil 3. 47. Fotokatalizörlerin Raman spektrumları.....	97
Şekil 3. 48. RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A), RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S (C) fotokatalizörlerinin fotokatalitik ve RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo (B) fotokatalizörünün fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin şematik gösterimi.	98
Şekil 3. 49. Fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.	100
Şekil 3. 50. Fotokatalizörlerin kararlılık çalışması.....	100
Şekil 3. 51. A grubunun (ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Mo, ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni ve ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Cu) ve saf ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S fotoelektrotların OCP voltamogramları.....	102
Şekil 3. 52. B grubunun (ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo, ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ni ve ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Cu) ve saf ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotoelektrotların OCP voltamogramları.....	103
Şekil 3. 53. C grubunun (ITO/RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S, ITO/RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Ni _{0,10} S ve ITO/RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Cu _{0,10} S) ve saf ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S fotoelektrotların OCP voltamogramları.	103
Şekil 3. 54. ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo(B) ve ITO/RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S (C) fotoelektrotlarının OCP voltamogramlarının karşılaştırılması.....	104
Şekil 3. 55. A grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman (<i>J-t</i>) voltamogramları.....	105
Şekil 3. 56. B grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman (<i>J-t</i>) voltamogramları.....	106
Şekil 3. 57. C grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman (<i>J-t</i>) voltamogramları.....	106

Şekil 3. 58. ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo(B) ve ITO/RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S(C) fotoelektrotlarının <i>J-t</i> eğrilerinin karşılaştırılması.	107
Şekil 3. 59. A grubu için doğrusal taramalı voltamogram.	108
Şekil 3. 60. B grubu için doğrusal taramalı voltamogram.....	109
Şekil 3. 61. C grubu için doğrusal taramalı voltamogram.....	109
Şekil 3. 62. ITO/RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo (B) ve ITO/RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S (C) fotoelektrotlarının <i>J-V</i> eğrilerinin karşılaştırılması.	110



TABLO LİSTESİ

Tablo 3. 1. Son yıllarda bildirilen fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim hızlarının özeti.	37
Tablo 3. 2. Fotokatalizörlerin kristal boyutları ve bant aralıkları.	62
Tablo 3. 3. Literatürde bildirilen fotokatalizörlerin fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim hızlarının özeti.	77
Tablo 3. 4. Nanokompozitlerin bant aralıkları.....	80
Tablo 3. 5. Fotokatalizörlerin hesaplanan kristal boyutu değerleri ve bant aralıkları. ..	92
Tablo 4. 1. Fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretimi hızları ve verimleri.....	114



BÖLÜM 1- GİRİŞ

Hidrojen, geleceğin enerji altyapısını oluşturma potansiyeli olan enerji sistemleri arasında çok yönlü yakıt olarak kullanılabilen en önemli enerji taşıyıcısı ve deposudur. Yakıt pillerinde doğrudan elektrik üretiminde kullanılabildiği gibi, içten yanmalı motorların yürütücü gücü olan yakıt olarak da kullanılabilmektedir. Doğada serbest olarak bulunmayan hidrojenin temiz, ekonomik ve sürdürülebilir yöntemlerle üretilmesi günümüzde çözüm gerektiren en önemli problemlerden biridir. Bu kapsamda yapılan çalışmaların çoğu sınırsız ve temiz enerji kaynağı olan güneş enerjisinin daha verimli, kolay ve ucuz bir şekilde kullanımı amacıyla yeni teknolojilerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Güneş enerjisinin verimli kullanımı üzerine çalışılan teknolojilerden en önemlisi temiz ve yenilenebilir hidrojen kaynağı olan suyun güneş enerjisi yardımıyla hidrojene ve oksijene parçalandığı güneş-hidrojen üretim yöntemleridir [1-3].

Güneş enerjisinden suyun parçalanmasıyla hidrojen üretiminde kullanılan sistemler;

- Güneş enerjisinin dolaylı olarak kullanıldığı fotovoltaiik pillerden elde edilen elektrik yardımıyla gerçekleştirilen elektroliz sistemleri.
- Fotoelektrotların kullanıldığı fotoelektrokimyasal (PEC) sistemler.
- Güneş enerjisinin doğrudan kullanıldığı fotokatalitik yöntemler (fotokatalizörlerin varlığında suyun parçalandığı) son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Tezin amacı, bunlardan ikisinin (PEC ve fotokatalitik yöntem) kullanılmasıyla verimli, ucuz ve kararlı çalışan aktif fotokatalizörlerin sentezi ile saf hidrojen üretimidir.

PEC hidrojen üretimi ile suyun elektrolizi için gerekli olan enerjinin tamamı veya bir kısmı güneş enerjisinden karşılanmaktadır. Bir PEC hidrojen üretim sisteminin verimini etkileyen parametrelerden en önemlileri kullanılan fotokatalizörlerin türü, yapısı ve yapısını etkileyen hazırlanma ve elektrot üzerine kaplama teknikleridir. Literatür incelendiğinde farklı fotokatalitik sistemlerin kullanıldığı sayısız PEC hidrojen üretim çalışması yapıldığı ve artan bir hızla bu çalışmaların devam ettiği görülmektedir. Yapılan çalışmalar, PEC hidrojen üretimi sistemlerinin fotoelektrotlarında kullanılabilecek yarıiletkenlerin iki temel fonksiyonu karşılaması gerektiğini göstermektedir. Bunlar, güneş enerjisinin maksimum miktarını absorplayabilen optik ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştirebileceği katalitik fonksiyonlardır. Bu fonksiyonları önemli ölçüde karşılayabilen metal oksitler [4-8] ve metal sülfürler [8-13] literatürde yoğun bir şekilde

alışılmıştır. Ayrıca GaAs gibi farklı yarıiletkenlerde, yoğun bir şekilde çalışılmıştır [14, 15]. Yapılan alışmalar aktif çalışan bir fotoelektrodun, uygun bant aralığı ve bant potansiyelleri, elektriksel direnç ve korozyon direnci gibi gereksinimleri karşılayabilmesi gerektiğini göstermiştir [16-21]. Sonuç olarak bu gereksinimleri karşılayabilen yüksek verimle çalışan fotoelektrotların geliştirilmesi ile bir fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin sahip olacağı, yüksek verimlilik, kararlılık, ucuzluk, kurulum ve bakım kolaylığı sağlanmış olacaktır.

Örneğın R. Krol ve M. Gratzel editörlüğünde yayınlanmış olan “Photoelectrochemical Hydrogen Production” isimli kitapta, PEC hidrojen üretimi üzerine gerçekleştirilen güncel çalışmalar ve bu çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve özölemeyen konular özetlenmiştir [19]. Çok sayıdaki çalışmaların birlikte değerdendirilmesi ile elde edilen sonuçlar ve PEC sistemlerinin ticarileşme potansiyeline sahip olabilmesi için çalışmaların devam etmesi bir PEC hidrojen üretimi sisteminde 0,8 V bias potansiyeli altında en az 8 mA/cm² (1 sun ışık altında) fotoakım değerdine ulaşılması gerektiğini ortaya koymuştur. Ayrıca yapılan çalışmalarda PEC hidrojen üretiminin STH veriminin ticarileşme potansiyelinin altında olduğu ve bu sistemin sürdürölebilir olması için STH veriminin %10 üzerine çıkması gereksinimi ortaya koymuştur. Sıralı veya hibrit yaklaşımların bu problemin çözümü için uygun sistemler olabileceğı belirtilmiştir [22-26].

J. Nowotny ve arkadaşları yaptıkları derleme çalışmasında PEC hidrojen üretimi sistemlerinde kullanılan malzemeleri ve çalışma parametrelerini karşılaştırmalı olarak özetlemişlerdir [27]. Özetlenmiş çok sayıdaki alışma, STH verimlerinin kullanılan fotokatalizörler ve elektrolit sistemlerine bağı olarak önemli farklılıklar gösterdiği ve genellikle metal oksitlerle suyun hidrojen ve oksijene dönüşüm verimlerinin %5 değerdinin altında olduğunu ortaya koymuştur. Özetlenmiş çok sayıdaki çalışmalar arasında Licht ve ark. [53] AlGaAs/SiRuO₂ (TF) fotoanot ve Pt katotla 1 M HClO₄ elektrolit sisteminde %18,3 STH verimi elde etmiştir [28]. Bu çalışmaların karşılıklı değerdendirilmesi sonucunda řu genel sonuca varılmıştır: Metal oksit temelli fotokatalizörler ucuz olmaları, yüksek korozyon dirençleri ve kararlılıkları yanında düşük STH verimine sahiptir.

Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi:

PEC hidrojen üretimi sistemlerinde kullanılan fotokatalizörler arasında sıkça kullanılan ve hala yoğun bir şekilde üzerinde çalışmaların devam ettiği bir diğer yarıiletken de CdS ve CdS temelli kompozit malzemelerdir [8, 29-33]. Bu çalışmalar incelendiğinde fotokatalizör yapısı içinde elementlerin türü ve kompozisyonundaki değişiklikler, kompozitlerin hazırlanma teknikleri, elektrot kaplama yöntemleri, elektrolit türleri ve uygulanan bias türleri ve miktarlarına bağlı olarak çok farklı STH verimleri rapor edilmiştir. Örneğin Y.P. Wu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırladıkları CdS/FTO fotoanodu ile formik asit ortamında daha küçük bias potansiyeli altında STH verimini %1,2 olarak rapor etmiştir. Düşük verime karşın bu çalışma ile kirli suların temizlenmesinin yanında hidrojen üretiminin de gerçekleştirilmesi sağlanmıştır [34].

Dan Zhao ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir derleme makalede CdS ve türevlerinin kullanıldığı çok sayıda çalışmayı karşılaştırmalı olarak değerlendirmiş ve CdS fotokatalizörünün düşük olan enerji dönüşüm verimliliği ve kararlılığının kurban elektrolitler kullanılarak ve değişik metal kalkojenlerle kompozitlerinin hazırlanmasıyla iyileştirilebileceğini ortaya koymuştur [35]. Söz konusu bu çalışmada CdS temelli fotokatalizörlerin enerji dönüşüm verimliliklerini etkileyen en önemli parametrelerden birinin fotokatalizörlerin mikro yapılarını etkileyen hazırlanma teknikleri olduğu ifade edilmiştir. Bu nedenle kimyasal biriktirme (chemical bath deposition, CBD), organik yüzey aktif maddelere bağlama, ıslak çöktürme, fiziksel karıştırma ve emdirme gibi metotlar başta olmak üzere çok değişik metotlar ile fotokatalizörler hazırlanmış ve test edilmiştir [35-38]. Yapılan çalışmalarda %0,1'den [39] %43,4'e [40] kadar çok farklı kuantum verimi rapor edilmiştir.

Y.Lia ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada poligonal ZnO nano çubukların ince CdS filmle kaplanması ve NiO ile katkılandırarak elde ettikleri fotoanotları kullanarak 0,5 M Na₂S ve Na₂SO₃ ortamında ve Ag/AgCl referan elektroda göre -0,6 V bias potansiyelinde 950 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna ulaşmışlardır. Ayrıca saf suda da Ag/AgCl göre 0,5 V bias potansiyelinde 530 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu değerine ulaşmışlardır. Elde edilen akım yoğunlukları sistemin ticarileşebilmesi için gerekli limit değerlerden uzak olmasına rağmen ZnO nano çubukları ile CdS'nin kullanımı sonucu

fotoakımın artması, CdS' ün PEC sistemlerindeki önemini ortaya koyması açısından önemlidir.

Son yıllarda küre-kabuk (core-shell) yapıdaki fotokatalizörler gösterdikleri yüksek fotokatalitik verimden dolayı sıkça çalışılmaya başlanmıştır [25, 41, 42]. Örneğin W. Shi ve arkadaşları küre-kabuk yapıdaki Au@CdS/RGO/TiO₂ ile hazırladıkları fotoanotlarla 47 mW cm⁻² ışık enerjisiyle 4,821 mmol sa⁻¹ m⁻² hidrojen üretim hızına ulaşmışlardır [32]. Bu çalışmada Au@CdS küre-kabuk tanecikleri ile elektriksel iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksit (RGO) arasındaki sinerjik etkinin hidrojen üretim verimini önemli derecede etkilediği ortaya konmuştur.

Fotokatalitik hidrojen üretimi:

Özellikle fotokatalitik yöntemler kullanım kolaylığı ve ucuzluğundan dolayı güneş hidrojen üretimi için üzerinde çalışılan temel yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Eğer geliştirilen bir fotokatalitik sistem güneş pilleri kadar verimli, fotosentez prosesleri kadar ucuz ve kolay olarak gerçekleştirilebilirse hidrojen üretim prosesleri için öngörülen hedeflere yaklaşılmış olacak ve böylelikle fosil enerji kaynakları ile yarışabilme şartlarından biri olan ucuz hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş olacaktır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde açıkça görülmektedir ki ulaşılan son noktada dahi fotokatalitik sistemlerin güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürme verimi hedeflerin çok uzağındadır. Bu nedenlerle yüksek verime sahip fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları artan bir yoğunlukla devam etmektedir ve optimum verimler elde edilinceye kadar da devam edecektir.

Fotokatalitik proseslerle güneş enerjisi ile suyun parçalanmasından hidrojen üretimi çalışmaları Honda-Fujishima'nın TiO₂ fotokatalizörünün aktivitesini buldukları 1971 yılından beri artan bir yoğunlukla devam etmektedir [43]. Sayısız fotokatalizörler ve prosesler geliştirilmiş olmasına rağmen amaçlanan hedeflere hala ulaşamamıştır. Bu nedenle, yeni, ucuz, verimli ve kolay hidrojen üretim sistemlerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hızlanan bir şekilde devam etmektedir.

Suyun bozunması için geliştirilen fotokatalizör bankası 1971'de TiO₂' in bulunmasından itibaren oldukça zenginleşmiştir. 1980'ler de TiO₂'in yanında K₄Nb₆O₁₇, K₂La₂Ti₃O₁₀, BaTi₄O₉, ZrO₂, Ta₂O₅, ve SrTiO₃ gibi sayısız katalizör literatüre kazandırılmıştır [44-46]. 1990'lar da d⁰ veya d¹⁰ konfigürasyonuna sahip Ga³⁺, In³⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, ve Sb⁵⁺, birçok metal oksit suyun bozunumu için aktif fotokatalizör olarak geliştirilmişlerdir. Ancak d⁰

veya d^{10} konfigürasyonuna sahip fotokatalizörler geniş bant aralıklarından dolayı ($BG > 3,0$ eV) sadece ultraviyole (UV) ışıktaki aktivite göstermektedirler. 1990’larda Pt/CdS ve WO_3 , sudan hidrojen ve oksijen üretiminde görünür ışıktaki çalışabilen fotokatalizör olarak geliştirilmişlerdir. Görünür ışıktaki aktive olan fotokatalizörlerin sayısı oldukça sınırlıdır. Ancak son yıllarda değişik metal oksitler, oksit-nitrürler ve oksit-sülfürler kurban elektrolitlerin varlığında ışık spektrumunun görünür bölgesinde kullanılabilecek aktif fotokatalizörler olarak literatüre kazandırılmıştır [9, 47-50].

Literatür incelendiğinde son yıllarda GO ve RGO temelli fotokatalizörün artan bir hızla sudan fotoelektrokimyasal veya fotokatalitik reaksiyonlarla hidrojen üretiminde kullanılmaya başlandığı görülmektedir [51]. Ji.R.Gong ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları derleme çalışmasında son yıllarda yapılan GO ve RGO temelli fotokatalizörleri karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Söz konusu çalışmalarda, kullanılan katalizör kompozisyonuna, katalizör sentez yöntemlerine, elektrolit ortamına ve kullanılan ışık kaynağına bağlı olarak çok farklı verim sonuçları rapor edilmiştir[51]. Grafen ve türevleri sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanı, yük taşıyıcıların yüksek hızı, yüksek mekanik, ısı ve kimyasal kararlılıkları, yüksek optik geçirgenlik ve esneklik özelliklerinden dolayı özellikle elektroniklerde, sensör ve katalizör uygulamalarında son yıllarda büyük ilgi görmektedir [52-55]. Sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı grafen oksit (GO) türevleri son yıllarda özellikle güneş pillerinde ve fotokatalitik hidrojen üretiminde yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır [55-57]. Örneğin H. Bid ve arkadaşları, solvotermal metot ile $CuInS_2$ -QDs fotokatalizörünü sentezleyerek bu katalizörü güneş pillerinde kullanmış ve %1,5 verim elde etmiştir [58]. Bu çalışmada özellikle Cu^{2+} katyonlarının kullanılması ile 850 nm’e kadar ki ışık absorpsiyonunu sağlayabilmiştir.

J. R. Gong ve arkadaşları, bu tezde kullanmayı hedeflediğimiz fotokatalizörlere benzer bir fotokatalizör hazırlamış ve fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanmıştır. Bu çalışmada hidrotermal çöktürme metodunu kullanarak (RGO)- $Zn_xCd_{1-x}S$ fotokatalizörünü sentezlemiş, %23,4 kuantum ve %0,36 STH verimine ulaşmışlardır [57]. $Cd(Ac)_2$ ve $Zn(Ac)_2$ tuzlarının RGO ile karışımı Na_2S çözeltisiyle karıştırılarak hedeflenen katalizörler sentezlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarla

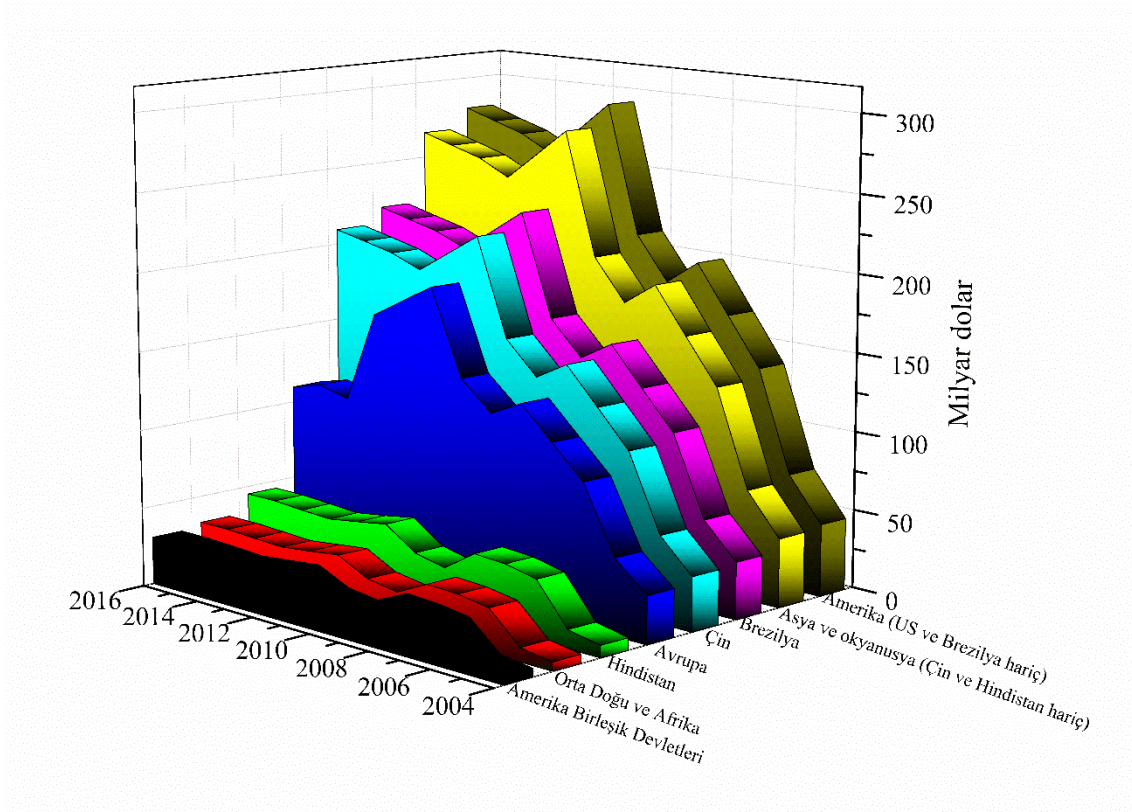
karşılaştırıldığında bu çalışmada elde edilen STH veriminin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Yine benzer bir çalışmada L. Donga ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada hidrotermal metot ile 3D nanoküresel yapılara sahip $Cd_xZn_{1-x}S$ /grafen fotokatalizörleri sentezleyerek metil sarısının fotobozunma reaksiyonuna karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini ortaya koymuştur. Ancak bu fotokatalizörleri hidrojen üretiminde test etmemişlerdir [59]. X. Cao ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada hidrotermal metot ile sentezledikleri GO-CdS fotokatalizörleriyle 420 nm ışıma altında %3,4 kuantum verimi ile hidrojen üretmiştir [60].

Söz konusu çalışmalarda grafen türevlerinin fotokatalizörlerde kullanımının fotokatalizörlerin verimini artırıyor olmasına karşın, genel yargı bu yöntemlerle üretilen hidrojenin ekonomik olarak kullanılabilmesi için daha yüksek verimle üretilmesinin gerekliliği olmuştur. Bu nedenlerle bu tez kapsamında literatürden farklı olarak grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit içeren metal sülfür (GO-MS ve RGO-MS) fotokatalizörlerin farklı sentez yöntemleriyle hazırlanarak veriminin artırılması hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için $GO-Cd_{(1-x)}Zn_xS$ ve $RGO-Cd_{(1-x)}Zn_xS$ fotokatalizörler farklı geçiş metali katyonları ile yüklenerek GO ve RGO temelli $Cd_{(1-x)}Zn_xS$, $Cd_{(1-x+y)}Zn_xCu_yS$, $Cd_{(1-x+y)}Zn_xMo_yS$, $Cd_{(1-x+y)}Zn_xNi_yS$ gibi fotokatalizörler sentezlenmiş ve böylelikle fotokatalizör sistemlerinin ışık absorbanlarının daha uzun dalga boylarına kaydırılması sağlanmıştır.

1.1. Enerji

Bir ülkenin sanayileşmesinin alt yapısı, ekonomik ve sosyal kalkınmasının en önemli etkeni olan enerji yaşamın vazgeçilmez bir unsurudur. 1973’de ortaya çıkan ilk enerji krizinden bugüne dünyanın birçok yerinde petrol kıtlığı artması söz konusudur. Petrol ve doğal gazın ardından kömürün tükenmesi beklenmektedir [61]. Bu geleneksel enerji kaynakları küresel enerji tüketimimizin hemen hemen %80’inini karşılamaktadır [62]. Fakat yenilenemez enerji kaynaklarından olan fosil yakıtların giderek sonuna gelmektedir. Enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe arttığından alternatif enerji arayışları sonucu yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Tüm küresel enerji kaynakları arasında yenilenebilir rüzgâr ve güneş enerjileri 2000 yılından 2017 yılına kadar %1,1’lik bir büyüme oranına ulaşmıştır. Bu oranın %20’lik kısmını güneş enerjisi, %30’luk kısmını rüzgâr enerjisi oluşturmaktadır [63]. 2016 yılında güneş ve rüzgâr enerjisi üzerine

%47'lik küresel yatırım yapılmıştır (Şekil 1.1) [64]. Şekil 1.1' de farklı bölgelerin 2004-2015 yılları arasında yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılmış yatırım miktarları verilmiştir. Gün geçtikçe yenilenebilir enerji kaynakları daha fazla dikkat çekmekte ve gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler yatırımlarını arttırmaktadır.



Şekil 1.1. Ülkeler tarafından her yıl için yenilenebilir enerjiye yapılan yatırım miktarları.

Ayrıca, yenilenebilir teknolojileri alanlarında (güneş-fotovoltaik, güneş-termal, güneş-fotovoltaik-termal, rüzgâr, biyoenerji, hidroelektrik, jeotermal, su ve diğerleri) yapılan çalışmaların ve patentlerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır [65]. Yenilenebilir enerji teknolojileri, geleneksel kaynaklar ile karşılaştırıldığında tükenmez, temiz, çevre dostu ve enerji güvenliği bakımından eşsiz bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş, 5 milyar yıldan daha fazla ömre sahip olan ve dünya için sınırsızdır. Küresel enerji kıtlığı ve çevre kirliliği dikkate alındığında güneş enerjisi uygulamaları oldukça önemlidir.

1.2. Hidrojen enerjisi

Artan enerji talebi daha fazla çevresel kirliliğinin artmasına sebep olmaktadır. Hidrojen enerjisi, hem enerji talebinin hem de çevre kirliliğinin azaltılmasına yönelik temiz bir teknoloji, geleceğin enerjisi olarak düşünülmektedir [66]. Enerji taşıyıcısı olan hidrojen ve yakıt hücrelerinin kullanımı ile hidrojenin elektriğe dönüştürülmesi teknolojisinin mevcut enerji sistemlerini geride bıraktığı düşünülmektedir [67]. Hidrojen enerjisi geleneksel enerji kaynakları ile karşılaştırılınca birçok avantaja sahiptir. Temiz bir teknoloji olan hidrojen enerjisi alternatif yollar ile depolanabilmektedir [68]. Hidrojen, taşımacılık sektöründe enerji dönüşümünden dolayı en verimli enerji yakıtıdır [69]. 0 °C’de 1 atm’de 0,0899 kgNm⁻³ spesifik ağırlığa sahip olan hidrojen gazolinden 2,5 kat daha verimlidir. Dahası, 1 kg hidrojen, 2,75 kg gazolinden daha büyük bir enerjiyi depolayabilmektedir [67].

Hidrojen enerjisi; biyokütle, güneş ışığı, rüzgâr enerjisi ve okyanusların termal enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak suyun elektrolizinden elde edilebilmektedir [70]. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi çevre dostu ve sınırsız olmasından dolayı sistem verimliliği oldukça yüksektir.

1.3. Hidrojen üretim metotları

Element olarak hidrojen, doğada bol miktarda bulunmaktadır. Bu element kimyasal olarak çok aktiftir ve serbest element olarak doğada iz miktarda bulunur. Hidrojen gazı, birincil bir kaynak (su, fosil yakıtlar, bitki ve hayvanlar) değildir. Hidrojen, doğal gaz, petrol, kömür, güneş teknolojileri gibi birincil kaynaklardan üretilen enerjinin ikincil şeklidir [71]. Hidrojen, hem geleneksel (kömür, doğal gaz) hem de alternatif enerji kaynaklarının (nükleer, güneş, rüzgâr, biyokütle) kullanımı ile üretilmektedir. Hidrojeni düşük/sıfır çevresel etki ile üretebilmek için çalışmalar devam etmektedir.

A. Geleneksel kaynaklardan

- Doğal gazın buhar geri oluşumu
- Kömürün pirolizi

B. Yenilenebilir enerji kaynaklarından

- Fotovoltaik hücrelerin kullanımı ile güneş enerjisinden

- Güneş-termal enerji
- Rüzgâr enerjisi
- Hidroelektrik
- Biyokütle

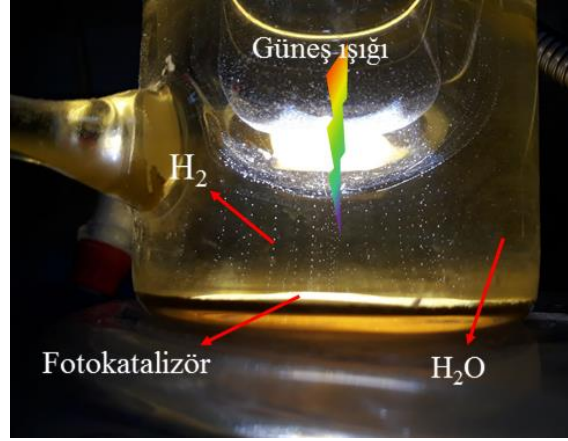
Güneş ışımasından dünyanın yüzeyine yıllık ulaşan toplam enerji $5,457 \times 10^{18}$ MJ dür [72]. Dünyanın tükettiği toplam enerji ise $4,883 \times 10^{14}$ MJ'dür [73]. Kullanılan hidrojen üretim yöntemleri arasında yenilenebilir ve sınırsız enerji kaynağı olan güneş enerjisinin kullanımı ile hidrojen üretimi dünyanın enerji talebini karşılamak için en olası sürdürülebilir çözümlerden biridir. Bundan dolayı sudan güneş yoluyla hidrojen üretimi kaçınılmaz olmuştur. Güneş-hidrojen üretimi için birkaç yol aşağıda ifade edilmiştir [74].

- Güneş hücrelerinin kullanımı ile elektroliz (hidroelektrik güç vb.),
- Biyokütlenin yeniden oluşumu,
- Fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal su ayrışması (yapay fotosentez) [74].

Bu tez kapsamında güneş enerjisi yoluyla sudan hidrojen üretmek amacıyla fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim yöntemleri kullanılmıştır.

1.3.1. Fotokatalitik hidrojen üretimi

Toz bir fotokatalizör kullanarak suyun güneş ışığı altında ayrışmasıyla hidrojen üretimi Şekil 1.2'de ifade edilmiştir. Su ile dolu bir reaktörde dağıtılan toz, güneş ışığı ile aydınlatıldığı zaman hidrojen kolay bir şekilde elde edilmektedir. Fakat fotokatalitik su ayrışması sisteminin en önemli dezavantajı, H_2 oluşumunun yanı sıra oksijen gazının da oluşumudur. Bu sistem, basit oluşundan dolayı güneş-su ayrışmasının geniş ölçüde uygulamaları için çok kullanışlıdır. Bundan dolayı, fotokatalitik su ayrışması önemli bir reaksiyondur. Enerji devrimini getirebilecek sonuçlar ile enerji ve çevresel konuları çözebilecek ve nihai olarak yeşil sürdürülebilir kimyaya katkı sağlayabilecek potansiyele sahiptir [74].



Şekil 1.2. Fotokatalitik sistem.

Suyun ayrışmasında, Gibbs serbest enerjisindeki ($\Delta G^\circ=237$ kJ/mol) büyük bir pozitif değişim ile foton enerjisi, kimyasal enerjiye dönüşmektedir. Bu reaksiyon bitkilerdeki fotosenteze benzerdir. Bundan dolayı fotokatalitik su ayrışması yapay fotosentez olarak kabul edilmektedir [74].

Honda-Fujishima 1970'lerin başlarında TiO_2 kaplı elektrot kullanarak su ayrışmasını incelemişlerdir. TiO_2 , UV ışını ile aydınlatıldığında elektron ve boşluklar oluşmuştur. Fotouyarımlı elektronlar suyu hidrojen gazına dönüştürmüştür [75]. Fakat bu katalizörün güneş su ayrışma verimi UV ışınlarının güneş spektrumunun %4'lük kısmını oluşturmasından dolayı sınırlanmıştır. Bundan dolayı güneş spektrumunun geniş bölgesi olan görünür bölgede (%46) çalışan fotokatalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sayısız fotokatalizör geliştirilmiştir [75-79].

1.3.1.1. Fotokatalizör

Fotokatalizör terimi, fotokimya ve katalizörün birleşimidir [80]. Kimyasal dönüşümün başlaması veya hızlanması için ışık ve bir katalizör gereklidir. Diğer bir deyişle fotokatalizör, katalizörün varlığında fotoreaksiyonun hızlanması olarak da tanımlanabilir [81]. Fotokatalitik reaksiyonun homojen ve heterojen fotokatalizör olmak üzere iki tipi vardır. Heterojen fotokatalizörlerin homojen fotokatalizörlere göre birkaç avantajı vardır. Bunlar:

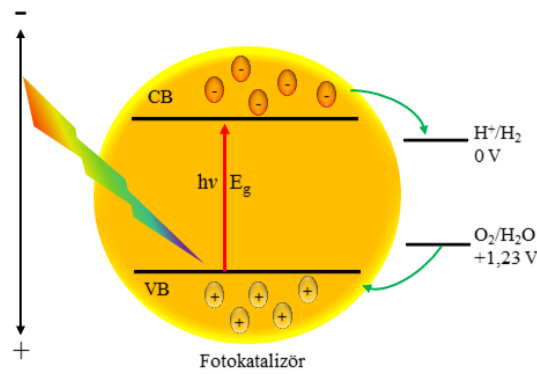
- Heterojen fotokatalizörlerin reaksiyonları bulundukları ortam ile farklı fazlarda meydana gelir.

- Homojen fotokatalizörlere göre ortamdan ayrılması, yeniden kullanılabilirliği daha kolay ve ucuzdur. Reaksiyon ortamından homojen fotokatalizörlerin kurtulması yoğun bir enerji prosesi gerektirir ve bu da genellikle fotokatalizörün aktivitesini kaybetmesi ile sonuçlanır.
- Homojen fotokatalizörlere göre heterojen fotokatalizörlerin termal kararlılığı daha fazladır [82].

Heterojen fotokatalizörlerin listelenen bu avantajlarından dolayı bu tez kapsamında heterojen fotokatalizörler ile çalışılmıştır.

1.3.1.2. Heterojen fotokatalizörler

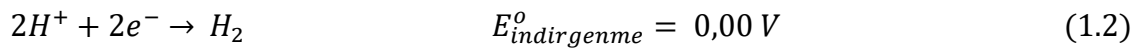
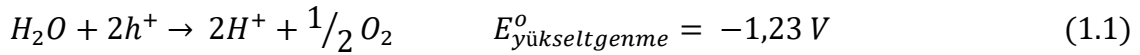
Şekil 1.3’de görülen fotokatalizör, yarı iletkenin bant (CB) aralığından daha yüksek veya eşdeğer bir enerjili ışına maruz kaldığı zaman fotonla uyarılmış elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri meydana gelir. Bazı yük taşıyıcıları fotokatalizörün yüzeyine göç eder ve katalizörün yüzeyinde adsorplanan türler ile bir seri kimyasal reaksiyon başlar. Bu reaksiyonlar ile kirliliklerin bozunması, CO_2 ve O_2 ’nin indirgenmesi, H_2 ve O_2 ’nin oluşumu veya organik bileşiklerin oluşumu şeklinde gerçekleşir. Termodinamik açıdan, e^- ve h^+ yoluyla gerçekleşen yüzey indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sadece onların indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri, iletkenlik ve değerlik bantlarının (VB) potansiyelleri arasında gerçekleşir.



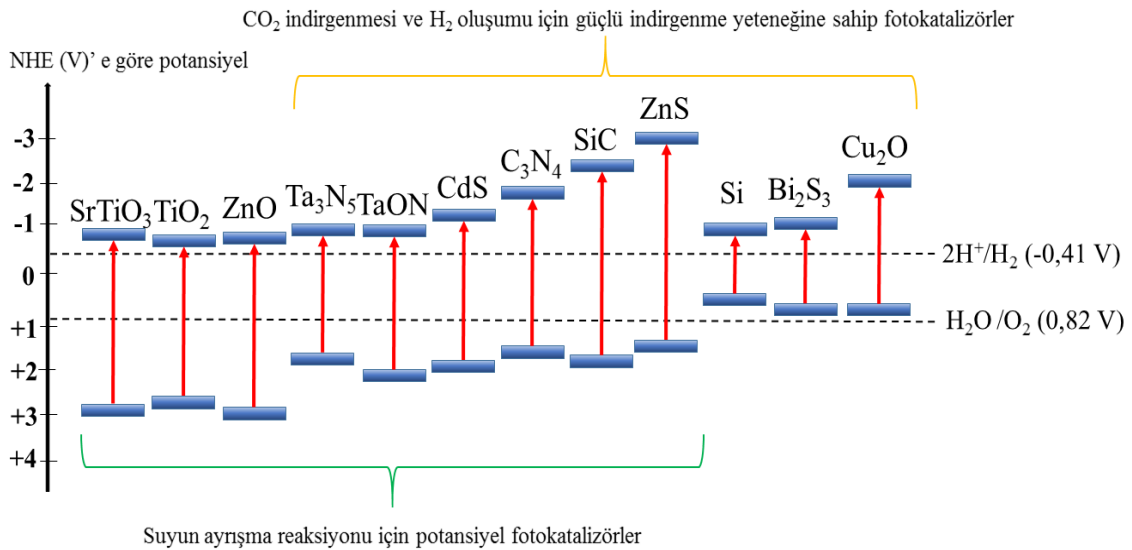
Şekil 1.3. Yarıiletken fotokatalizör kullanarak suyun ayrışma prensibi.

Örneğin, bir yarıiletken üzerinde toplam su ayrışmasının gerçekleşmesi için yarıiletkenin iletkenlik bant potansiyeli H_2 oluşum potansiyelinden daha negatif olması ve değerlik

bandının potansiyeli O_2 'nin potansiyelinden daha pozitif olması gerekmektedir [83, 84]. Sonuç olarak, yarıiletkenin daha negatif CB pozisyonu indirgenme reaksiyonu için faydalıyken daha pozitif VB, yükseltgenme reaksiyonu için faydalıdır. pH:7,0 sulu çözeltide bazı önemli yarıiletken fotokatalizörlerin bant pozisyonları Şekil 1.3'de verilmiştir. Yarıiletken fotokatalizörlerde en önemli noktalardan biri de bant aralığının genişliğidir. Suyun ayrışması için teorik minimum bant aralığı yaklaşık 1100 nm ışığa karşılık gelen 1,23 eV'dur.



$$\text{Bant aralığı (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)}$$



Şekil 1.4. Bazı yaygın kullanılan fotokatalizörlerin bant pozisyonları [85].

Güçlü indirgenme yeteneğine sahip fotokatalizörler (Ta_3N_5 , $TaON$, CdS , C_3N_4 , SiC , ZnS , Si , Bi_2S_3 ve Cu_2O) etkin bir şekilde H_2 oluşumunu ve CO_2 indirgenmesini arttırabilir. Fakat bu katalizörlerin VB'deki boşlukların taşınma hızı verimliliği sınırlayıcı bir adımdır [86]. Bundan dolayı boşluk transfer adımının (uygun boşluk-transfer yüklenmesi/bosluk

sağlayan ko-katalizör yüklenmesi ve uygun elektron vericilerinin kullanımı ile) iyileştirilmesi ile daha yüksek kuantum verimine ulaşılabilmektedir [86-88].

Ta₃N₅, TaON, CdS, C₃N₄, SiC, ZnS, SrTiO₃, TiO₂ ve ZnO gibi fotokatalizörler uygun CB ve VB pozisyonlarına sahip olduklarından suyun ayrışması için potansiyel fotokatalizörlerdir. Bundan dolayı, termodinamik açıdan enerji seviyelerinin uyumlu olması ve redoks potansiyelleri fotokatalitik proseste yüksek verim elde edebilmek için oldukça önemlidir. Fakat Şekil 1.4'den görüldüğü gibi iletkenlik ve değerlik bandının daha negatife ve daha pozitifte gitmesi bant aralığının genişlemesine yol açmaktadır. Bu durum güneş enerjisinin görünür bölgesinden elde edilen verimin azalmasına etki eder. Bundan dolayı farklı stratejiler kullanarak görünür ışıktaki çalışan fotokatalizör üretmek için sayısız çalışma yapılmaktadır [83, 89, 90].

Metal oksitler, TiO₂, metal nitrürler, metal sülfürleri içeren heterojen yarıiletken fotokatalizörler içerisinde özellikle metal sülfürler dar bant aralıkları sayesinde su ayrışma reaksiyonunda görünür bölgede çalışan fotokatalizörler olarak kayda değer öneme sahiptir [91]. Özellikle CdS (~2,4 eV bant aralığı) ve ZnS (~3,6 eV) en yaygın kullanılan metal sülfürlerdendir [92]. Fakat fotouyarımlı elektron ve boşlukların hızlı rekombinasyonu sonucu olarak CdS yarıiletkenleri düşük hidrojen üretim hızı göstermiştir [93]. Ayrıca, ışık aydınlatması altında CdS'ün yüksek aktivitesi yarıiletkenin korozyonuna yol açmıştır [94]. Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla araştırmacılar, CdS yarıiletkenini ko-katalizör yaklaşımı ile farklı soy metallerle yükleyerek veya farklı yarıiletkenlerle kompozit oluşturmaya yönelmiştir [95]. Böyle bir durumda, CdS'ün iletkenlik bandındaki fotouyarımlı elektronlar soymetallerin elektronik seviyesine transfer olmakta veya delokalize olup yarıiletkenin CB arasında transfer olmaktadır. Huang ve ark. yuvarlak çift metalli sülfür malzemesinin çok dar bant aralığına sahip olup Eosin Y boyasıyla hassaslaştırıldığında veya TiO₂ ve C₃N₄ gibi yarıiletkenler ile birleştirildiğinde Pt ile kıyaslanabilir bir hidrojen üretim hızı sergilediklerini bildirmiştir [96, 97]. ZnS'ün hızlı elektron-boşluk çiftlerini oluşturması, yüksek yüzey-hacim oranı ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu iyi bilinmektedir [98, 99]. CdS'ün tersine ZnS, daha geniş bant aralığına sahip ve görünür ışığı daha az absorplamaktadır [57, 100]. ZnS'ün dezavantajlarını azaltmak ve avantajlarından faydalanmak adına kimyasal metotlar yoluyla farklı metal ve metal kalkojenitler hazırlayarak fotoaktivitesinin artırılmasına yönelik çok fazla çaba sarf edilmiştir [101-

104]. Bu gibi dezavantajların üstesinden gelmek amacıyla geçiş metal kalkojenitlere bağlı sayısız fotokatalizör, özellikle $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ türevleri güneş HER için rapor edilmiştir. Geçiş metalli bileşiklerin hemen hemen bütün farklı bileşimleri olası fotokatalizör olarak test edilmiş ve büyük bir fotokatalizör listesi oluşturulmuştur [74, 105-108]. Bu çalışmalar fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesini farklı parametrelerin de etkileyebileceğini göstermiştir. Özellikle elementin tipi, yapıdaki kompozisyonu, kristal yapısı, taneciklerin boyutu ve yüzey özellikleri en etkili faktörlerdir. Kristal yapısını, tanecik boyutunu, morfolojik özelliklerini kontrol etmek amacıyla katalizörün kompozit yapısını destekleyen, aktivitesini arttıran grafen türevleri, karbon nanotüpler ve karbon nitritler gibi çeşitli organik malzemeler kullanılmaktadır [109]. Bunun yanı sıra sentez yöntemi malzemenin özelliklerinin şekillenmesinde oldukça önemli bir parametredir. $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ türevlerini içeren fotokatalizörlerin, fotokatalitik performanslarını arttırmak amacıyla elektrokimyasal sentez [110, 111], kimyasal banyo depozisyonu [112], kimyasal buhar depozisyonu (CVD) [113, 114], mikrodalga sentez metodu [115], hidrotermal [116] ve solvotermal [117] gibi farklı sentez metotları kullanılmaktadır. Sentez metotları arasında solvotermal metot pratik ve basit bir sentez yolu olmasından dolayı üstün bir yöntemdir. Bu sebeplerden dolayı tez kapsamında solvotermal metot kullanılarak $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ türevlerini içeren fotokatalizörler sentezlenmiştir.

1.3.1.3. Heterojen fotokatalizörlerin kinetiği

Bir fotokatalizörün termodinamik özelliklerinin (CB/VB seviyeleri, bant aralıkları) uygun olması fotokatalitik proseste verimin yüksek olacağını göstermemektedir. Bir yarıiletken fotokatalizörün fotokatalitik performansını etkileyen faktörler [83]:

- Mikro veya nano seviyedeki yapısı
- Adsorpsiyon kapasitesi
- Yüzey/arayüzey morfolojisi
- Ko-katalizörler
- Kristal yapısı
- Malzemenin bileşimi
- Bant aralık özellikleridir.

Fotokatalizörün kuantum veriminin düşük olmasına yol açan faktörlerin başında yük taşıyıcılarının dinamiği ve yüzey reaksiyon kinetiği gelmektedir [118, 119]. Şekil 1.5’de gösterildiği gibi heterojen fotokatalizörün mekanizması 4 sıralı adımdan (1-Işığın verimi; 2-yük uyarımı/ayırımı; 3-yükün taşınması, transferi ve rekombinasyonu; 4-yük kullanımından (yüzeyde elektrokatalitik indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları) oluşmaktadır [85]. Fotokatalizörün toplam verimi bu 4 adımın kümülatif etkisine bağlıdır ve denklem (1.4) ile ifade edilmiştir [83].

$$\eta_c = \eta_{abs} \times \eta_{cs} \times \eta_{cmt} \times \eta_{cu} \quad (1.4)$$

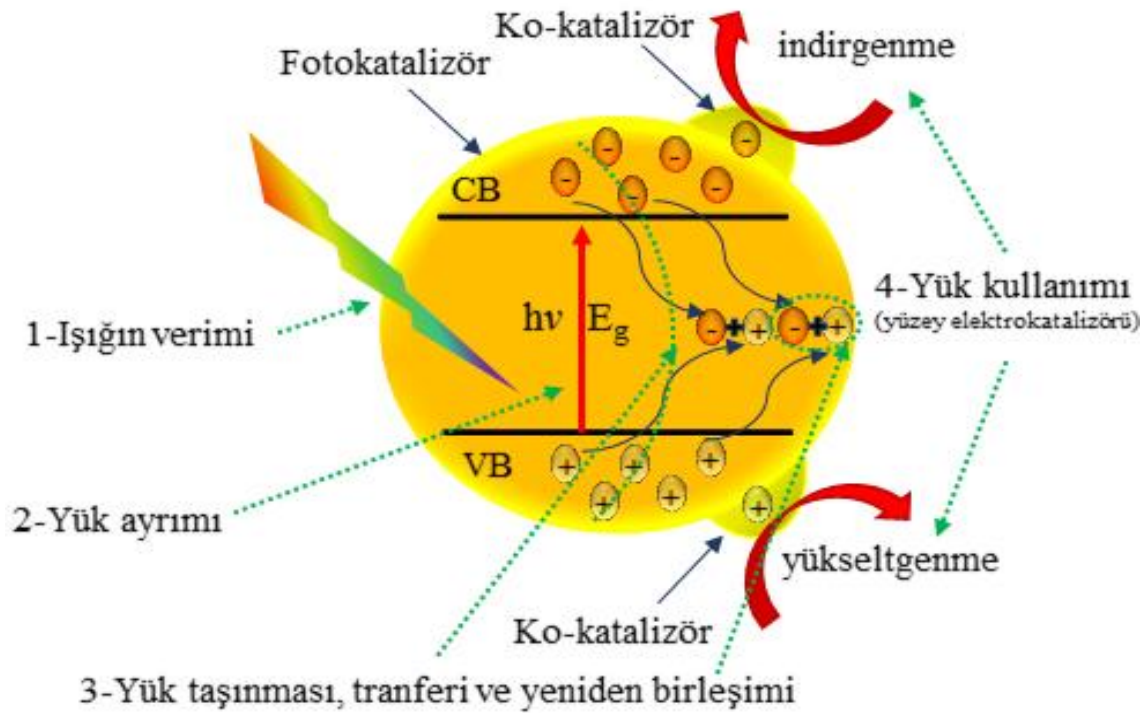
η_c : Güneş enerjisi dönüşüm verimi,

η_{abs} : Işık absorpsiyon verimi,

η_{cs} : Yük uyarımı/ayırımının verimi,

η_{cmt} : Yük taşınması, transferi ve yeniden birleşimin verimi,

η_{cu} : Fotokatalitik reaksiyonlar için yük kullanım verimidir.



Şekil 1.5. Heterojen fotokatalizördeki 4 farklı durum [85].

Herhangi bir adımdaki verimlilikteki kısmi bir kayıp fotokatalizörün fotokatalitik veriminin azalmasına yol açacaktır. Fotokatalitik verimi etkileyen faktörler aşağıda açıklanmıştır.

- Işığın yansımada faydalı olan düz yüzeyli fotokatalizör yerine porozlu yüzeylerde (çoklu yansıma) daha fazla fotouyarımlı e^-/h^+ çifti oluşacağından ışık veriminin artması sağlanmaktadır [120, 121].
- Fotokatalizörün yüzeyinde veya çözeltide fotouyarımlı e^-/h^+ çiftinin yeniden birleşme hızı verimin azalmasını sağlayan başlıca en önemli sınırlayıcı faktörlerden biridir [83].
- Fotokatalizörlerin düşük spesifik yüzey alanı, nano yapıları taneciklerin üst üste veya yan yana birikip kümelenmesi hem yüzey indirgenme-yükseltgenme kinetiğini hem de difüzyon bariyerinin artmasını sağlamaktadır.

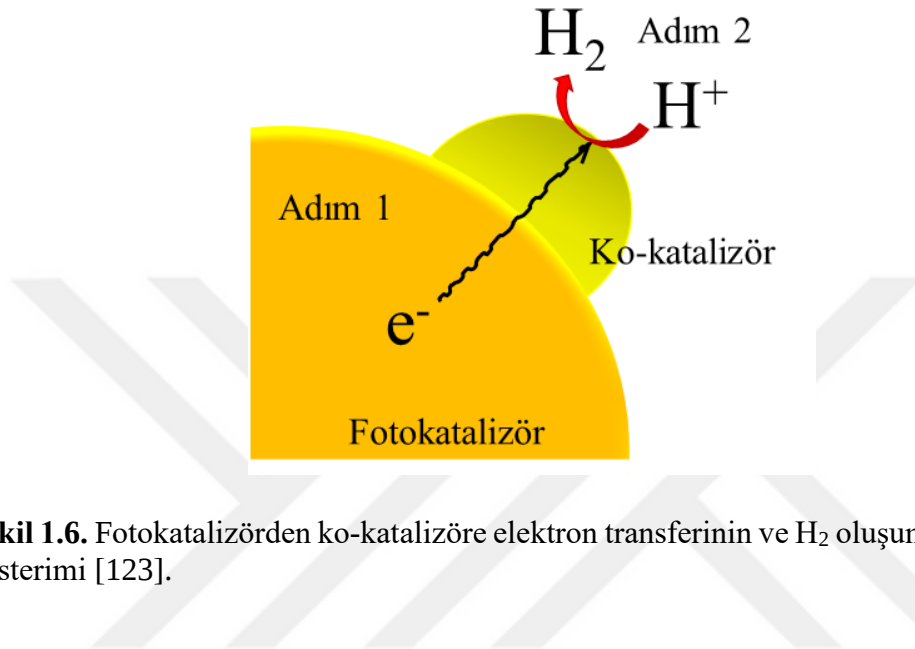
Heterojen katalizördeki bu kinetik faktörler verimi oldukça etkilemektedir. Pratik kullanım için bu faktörler minimize edilmeli veya fotokatalitik prosesin optimizasyonu yapılarak etkin bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir [85].

1.3.1.4. Fotokatalitik su ayrışmasında ko-katalizörlerin genel rolü

Fotokatalitik performansın artırılmasına yönelik önerilen yaklaşımlardan ko-katalizör yüklemesi, hidrojen üretim hızı, kuantum verimi (QE), yük ayrımı ve kararlılık gibi parametreleri önemli ölçüde etkilediğinden yeni fotokatalizörlerin sentezi için etkin bir stratejidir.

Yarıiletkenlerin çoğu kurban elektron vericilerin varlığında bile ko-katalizör olmaksızın yüksek H_2 üretim aktivitesine ulaşamaz. Bunun sebeplerinden biri, elektron-boşluk çiftlerinin yüzeye transferinden önce rekombinasyonun gerçekleşmesidir. Diğer ana sebep ise yüzey reaksiyonunun yükleri tüketecek kadar yavaş gerçekleşmesidir. Genel olarak, yüzeye elektronları çıkarmak için Pt gibi metal ko-katalizörler kullanılmaktadır. Soy metaller sadece elektron yerleri olarak değil aynı zamanda etkin proton indirgenme yerleri olarak da hizmet etmektedir. Bu sayede proton indirgenme reaksiyonları kolaylaşmaktadır [122].

Şekil 1.6, ko-katalizörlerle yüklenen bir fotokatalizörün genel şemasını göstermektedir. Fotokatalizördeki ko-katalizörler adım 1'deki fotokatalizörde uyarılan elektronları almakta ve adım 2' de gaz oluşturmak için aktif yerlerde konumlanmaktadır. Bundan dolayı, fotokatalitik sistemde verilen toplam verimlilik yüklenen ko-katalizöre de bağlıdır.



Şekil 1.6. Fotokatalizörden ko-katalizöre elektron transferinin ve H₂ oluşumunun şematik gösterimi [123].

R.Sasikala ve ark. fotokatalitik aktiveyi arttırmak amacıyla Cd_{0,5}Zn_{0,5}S fotokatalizörünü çift ko-katalizör (Pt-RuS₂) ile yüklemiş ve fotouyarımlı yük taşıyıcıların ayrımını hızlandırarak katalizörün yüzeyine elektron transferini hızlandırmışlardır [124]. Changwen Hu ve ark. Cd_{0,5}Zn_{0,5}S fotokatalizörünü g-C₃N₄ ile yükleyerek görünür ışık altında çalışan yüksek kararlılık ve yüksek hidrojen üretim performansına ulaşmışlardır [125]. Fotokatalizörlerin ko-katalizörlerle yüklenmesinin fotokatalitik performans, fotokorozyon gibi fotokatalitik parametrelere etkisi açıktır. Bu amaçla tez kapsamında Cd_(1-x)Zn_xS katalizörü, rutenyum (Ru), rodyum (Rh), platin (Pt) gibi platin grup elementlerle yüklenmiştir. Ekonomik yoldan PCHER için Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörleri molibden (Mo), nikel (Ni) ve bakır (Cu) gibi geçiş metalleri ile yüklenmiştir.

1.3.1.5. Fotokatalizörün katkılanması

Görünür ışıkta çalışan fotokatalizörlerin eldesi için sıklıkla başvuru yapılan yaklaşımlardan biri de fotokatalizörün farklı atomlarla katkılanmasıdır. Katkılama ile malzemenin kafes kristal yapısındaki atomlardan birinin yabancı bir atomla yer değiştirmesi söz konusudur.

Örneğin, TiO_2 en çok katkılanan malzemelerden biridir ve beyaz toz olmasına rağmen geçiş metal katyonları ile katkılandırıldığında renklenmektedir. Genellikle de, katkılanan fotokatalizörler bant aralığında uyarılmış olsa bile foto uyarımlı elektron ve boşluk çiftleri arasındaki rekombinasyon merkezlerinin oluşumundan dolayı fotokatalitik aktiviteleri azalır. Fakat fotokatalizörlerin geçiş metalleri ile katkılanması eğer uygun katkı yapılırsa görünür ışıktaki çalışan fotokatalizör elde etmek için iyi bir stratejidir [126-133]. $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ türevli fotokatalizörlerin kontrol edilebilir bant yapısı, PC performansının yanı sıra düşük fotokatalitik aktivite, düşük foto kararlılık ve verimlilik gibi olumsuz yanlara sahiptir. Bu olumsuzlukların üstesinden gelmek amacıyla fotokatalizörün katkılanması önemli bir stratejidir. Grafen bağlı malzemelerin; elektronik iletkenliği, yüzey alanı ve fotokatalitik kararlılık gibi parametreler üzerine katkısı iyi bilinmektedir [101, 134, 135]. Grafen ve türevleri fotokatalizörün agregasyonu ve elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızının azalmasında etkilidir [136]. Bunun yanı sıra grafen ve türevleri fotokatalizörün fotokorozyonun azalmasına da önemli katkı sağlamaktadır. Ayrıca GO'nun indirgenmesine bağlı olarak bazı oksijen içeren fonksiyonel grupların azalması ile bant aralığının azalması ve iletkenliğin arttığı rapor edilmiştir [109]. Bu amaçla $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ katalizörü GO ve RGO gibi grafen türevleri ile modifiye edilmiştir. RGO, farklı heteroatomlarla (bor (B), azot (N) ve fosfor (P)) katkılanarak fotokatalizörün bant aralığının görünür bölgeye kayması ve fotokatalitik aktivitenin artması amaçlanmıştır. Ayrıca RGO içeren $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ katalizörü Mo, Ni ve Cu gibi heteroatomlarla katkılanmış ve heteroatomun PC ve PEC performansına etkisi araştırılmıştır.

1.3.1.6. Fotokatalitik su ayrışmasında elektrolitin rolü

Saf suda fotokatalizör kullanarak hidrojen üretimi için suyun ayrışmasını gerçekleştirmek e^-/h^+ çiftlerinin hızlı rekombinasyonundan dolayı oldukça zordur. Bundan dolayı suyun indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için bileşiklerin fotokatalitik performansları elektron verici metanol, $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{S}$, KI, Na_2SO_3 gibi elektrolitlerde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon bir elektron verici varlığında yürütüldüğünde VB'deki boşluklarda suyun yerine elektron vericinin tersinmez olarak yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Böylece fotokatalizörün iletkenlik bandındaki elektronlar vasıtasıyla suyun indirgenmesi kolaylaşır. Elektron verici yerine elektron çekici varlığında fotokatalitik hidrojen üretimi gerçekleştirilseydi, iletkenlik bandındaki

fotouyarımlı elektronlar ile H^+ yerine elektron vericiler tersinmez olarak indirgenirdi [137, 138].

Elektron vericiler veya kurban reaktiflerin reaksiyona eklenmesi e^-/h^+ ayrımı için etkin bir yoldur ve kuantum veriminin artmasına katkı sağlar [139]. Fakat bu yaklaşımın dezavantajı fotokatalitik reaksiyon süresince elektrolitin reaksiyonda kullanılmasından dolayı tükenmesi ve yenilenmesinin gerekli olmasıdır. Bu dezavantajın üstesinden gelmek adına endüstriyel atık malzemelerin elektron verici elektrolit olarak kullanımı söz konusudur. Özellikle Na_2S/Na_2SO_3 , elektron verici elektrolit olarak iyi bilinmektedir [140]. Çoğu petrol ve kimya endüstrisinin sülfürlü atık yerleri iyileştirilebilir. Ayrıca suyun yerine elektron vericileri içeren kurban elektrolitlerin (Na_2S/Na_2SO_3) kullanımı değerlik bandındaki fotouyarımlı boşluklarda O_2 'ni meydana getirmeyeceğinden saf H_2 oluşumu sağlanmaktadır. Bundan dolayı bu tez kapsamında saf hidrojen üretimi amacıyla hem fotokatalitik hem de fotoelektrokimyasal çalışmalarda kurban elektrolit olarak Na_2S/Na_2SO_3 sulu çözeltisi kullanılmıştır.

1.3.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

Son yıllarda güneş enerjisi dönüşüm veriminin düşük olması ve hidrojenin depolanması problemlerini çözmek adına fotoelektrokimyasal uygulamalar üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. İlk fotoelektrokimyasal deneyler 1839'da Becquerel [141] tarafından bir gümüş klorür ve yardımcı elektrodunun elektrolit çözeltisine batırılması ile bir voltaj ve elektrik akımı üretmeleri sonucu ışık elde etmişlerdir. Bu olay Becquerel etkisi olarak adlandırılmış, fakat modern fotoelektrokimya dönemini (1954) başlatan Brattain & Garrett'e kadar önemi anlaşılamamıştır [142]. 1970'lerde Honda ve arkadaşları [75, 143, 144] fotoelektrokimyasal sistemin potansiyel olarak uygulanabilirliğini ilk kez açıklamışlardır. Fujishima ve Honda [75], n-tipi yarıiletken TiO_2 'in yapısını aydınlatarak suyun standart redoks potansiyelinden daha negatif bir potansiyelde oksijene yükseltgenmesini gerçekleştirmişlerdir. Fujishima ve Honda [75], bu olayı fotoduyarlı elektrolitik yükseltgenme olarak adlandırmıştır. Bu proses bugün fotoelektroliz olarak bilinmektedir [143].

Güneş ışığı kullanarak suyun fotoelektrolizi aşağıdaki sebeplerden dolayı oldukça çekicidir.

- Hidrojen, elektrik ve ısıdan çok daha kolay depolanabildiğinden enerji depolama problemini azaltır.
- Hidrojen potansiyel yakıt ve enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen temiz, yenilenebilir, tükenmez ve başka enerji şekillerine dönüştürülebildiğinden esnektir [143].
- Hidrojen, amonyak sentezi ve petrol rafinerisi için geniş miktarda, temel kimyasal hammadde olarak kullanılmaktadır.

1.3.2.1. Fotoelektrokimyasal sistem

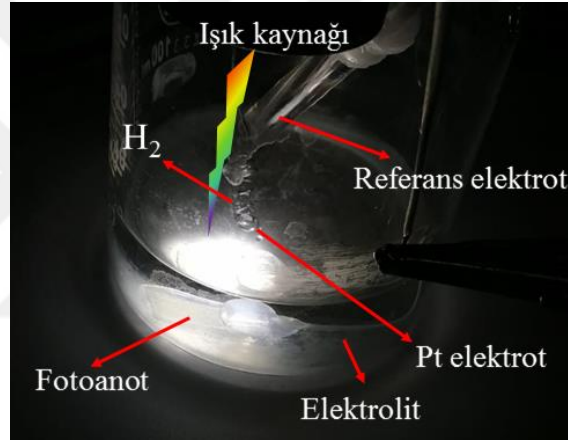
Geleneksel fotoelektrokimyasal su ayrışmasının temel prensibi Şekil 1.7' de gösterilmiştir. Işık aydınlatması altında çalışma elektrotunu oluşturan fotokatalizörün VB'deki elektronlar CB' ye uyarılır ve VB'de boşluklar oluşur. Ardından elektronlar dış devre yoluyla çalışma elektrotundan yardımcı elektroda transfer olur. Yardımcı elektroda transfer olan elektronlar ile hidrojen üretim yarı reaksiyonları sonucu hidrojen gazı oluşurken çalışma elektrotu yüzeyinde boşlukların varlığı ile oksijen üretim yarı reaksiyonu gerçekleşir [145, 146]. Çalışma elektrotuna sadece HER veya OER için dıştan küçük potansiyel uygulanması ile de toplam su ayrışması gerçekleştirilebilmektedir. PEC genel mekanizmasına göre verimli bir şekilde su ayrışma reaksiyonu ile H₂ üretiminde, cihaz konfigürasyonu ve ışık absorplayıcıların seçimi oldukça önemlidir.

Genel olarak PEC cihazlarının performansı;

- Işığın verimli kullanılması,
- Foto-uyarımla oluşan yüklerin ayrımı ve taşınması,
- PEC sistemindeki kararlılık parametrelerine bağlıdır [147].

Nanoyapılı yarıiletkenler geniş yüzey alanı ve boyuta bağlı özelliklere (bant aralıklı enerjisi, etkin yük transferi gibi) sahip olduklarından dolayı PEC su ayrışmasında tercih edilmektedir. Bundan dolayı seçilen yarıiletkenin mimarisinin uygun olması gerekmektedir. VB pozisyonları suyun yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif olacak şekilde geliştirilen n-tipi yarıiletkenler (WO₃, Fe₂O₃, TiO₂, BiVO₄ gibi) fotoanot olarak yaygın kullanılmaktadır [148-152]. Fakat bu yarıiletkenler fotoanot olarak kullanıldıklarında çok sayıda yük yakalama yerine sahip olduğundan yük rekombinasyon hızı ile PEC performansları azalmaktadır. Bu sebeple son yıllarda farklı boyutlarda nanoyapılar sentezlenmektedir. Nanoteller [153], nanoçubuklar [154] ve nanotüpleri

[155] içeren 1 boyutlu nanomalzelerin ışığın verimli kullanılması ile yük transfer özelliklerini arttırdıkları bilinmektedir. Ayrıca 2 boyutlu (2D) malzemeler çeşitli fotokimyasal alanlarda ilginç özellikler göstermiştir [156, 157]. Özellikle 2D nanotabakalı metal oksitler ve kalkojenitler etkin yük ayrımı ve su ayrışmasındaki migrasyon için faydalı olan yüksek-spesifik yüzey alanı ve mükemmel kristal yapılarından dolayı eşsiz nanoyapılardır [158]. Son zamanlarda araştırmacılar 3 boyutlu (3D) yapılar ile yük transfer/ayırımı engellemeksizin ışığın verimli kullanımı ve yüzey alanının artırılması amacıyla 1D veya 2D yapılarını farklı fonksiyonel malzemeler ile birleştirmektedir [159-163]. Bu şekilde oluşturulan malzemeler, etkin bir şekilde suyun ayrışma reaksiyonunu gerçekleştirmek için daha geniş ışık absorpsiyonu, hızlı yük transferi ve yük ayrımı sağlamaktadır.



Şekil 1.7. Fotoelektrokimyasal sistem.

Bor katkılı Si [164], Cu₂O [165], CuInS₂ [166] ve GaInP₂ [167] gibi p-tipi yarıiletkenler dar bant aralığına sahiptir ve görünür ışıktan yüksek oranda faydalanırlar. Fakat p-tipi malzemeler; PEC su ayrışmasında çalıştırıldıklarında yüksek aşırı gerilim, kararsızlık, düşük absorpsiyon katsayısı gibi dezavantajlar göstermektedir [168]. Bundan dolayı p-tipi yarıiletkenler, n-tipi yarıiletkenler ile birleştirilerek veya uygun koruma tabakası ile kaplama yapılarak foto kararlılığın artırılması için yeni stratejiler geliştirilmektedir [169]. Örneğin, n-TiO₂, p-tipi fotoelektrodun foto aktivitesi ve foto kararlılığını arttırmak amacıyla koruyucu tabaka olarak kullanılmıştır [170]. Farklı fotoanot ve fotokatot tabakalarının birleşimi yaklaşımı PEC su ayrışım sistemi için oldukça önemlidir.

1.3.2.2. Fotoelektrokimyasal (PEC) verimini etkileyen faktörler

PEC su ayrışması verimliliği ve performansı sentezlenen malzemenin düzenliliği, homojenliği ve morfolojisine bağlıdır. Ayrıca, malzemenin boyutunun kontrol edilebilmesi ve yapısı suyun ayrışma mekanizmasında önemli rol oynamaktadır [171].

Kristal yapısı

Yüksek kristal yapısına sahip olan malzemeler amorf malzemelere göre daha yüksek performans göstermektedir. Örneğin, tavllanmış/kristal TiO_2 nanotüp amorf TiO_2 nanotüpe göre daha yüksek fotoakım göstermektedir [172]. Daha düzgün yapılı olan TiO_2 'in PEC su ayrışmasında daha yüksek miktarda hidrojen ürettiği bildirilmiştir. Düzenli anodik TiO_2 nanotüp, normal TiO_2 nanotüpe göre 2,2 kat daha fazla fotoakım yoğunluğu göstermiştir. Malzemenin kristalitesi arttıkça yapıdaki kusurların sayısının artmasına bağlı olarak elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon olasılığı azalmaktadır [171].

Boyutluluk

Nanomalzemesler; sıfır, bir, iki ve üç boyutlu (0D,1D,2D ve 3D) olarak sınıflandırılabilir. Bir boyutlu nanoyapılar nano çubuk (ZnO , TiO_2 , WO_3 gibi) [173-176], nano teller (ZnO , SiC gibi) ve nano tüpleri (karbon nanotüp (CNT)) [177] içermektedir. 1D nanoyapılar tek bir yönde hızlı difüzyon sağlar ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon olasılığını azaltır. İki boyutlu nanoyapılar (MoS_2 nanotabakaları, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotabakaları gibi) [178, 179] PEC'de suyun yükseltgenme reaksiyonu için kullanılır. Geniş yüzey alanlarından dolayı UV ışığı etkin bir şekilde kullanır ve hidrojen üretim performansını artırır. Üç boyutlu nano yapılar (dallanmış $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi) yüksek fotoaktivite göstermektedir [180]. Sıfır boyutlu nanoyapıların (kuantum noktalar (QD) gibi) görünür ışık absorpsiyonu oldukça yüksektir ve fotokatalitik aktiviteleri çok iyidir [181].

Sıcaklık ve basınç

Sıcaklık, PEC veriminin artmasında önemli bir rol oynamaktadır. Genellikle deneyler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Fakat düşük sıcaklıklarda verimin daha fazla artırıldığı bildirilmiştir [182]. Araştırmacılar, çalışma basıncının artması ile bant aralığının arttığını belirtmişlerdir [183].

Boyut

İdeal bir fotokatalizör tasarlamamanın yollarından biri PEC veriminin artması için ko-katalizörün boyutunu ayarlamaktır. Geniş tanecikler bant eğimi özelliğine sahip olduğundan elektrotun ara yüzeyine yükün geçmesini artırır. Bundan dolayı geniş boyuttaki ko-katalizörler PEC performansı için daha uygundur [184].

Bant aralığı

Nano malzemelerin en önemli avantajlarından biri bant aralıklarının ayarlanabilir olmasıdır. Bant aralığı genişledikçe suyun ayrışması için gereken ışık enerjisinin şiddeti yetmemektedir. PEC su ayrışması reaksiyonu için uygun bant aralığı 1,6-2,2 eV'dur. Dar bant aralığı yarıiletken alıcı-verici katkılanması ile sağlanmaktadır [171].

pH'a bağlılık

PEC hücreleri çeşitli pH şartlarında çalıştırılmaktadır. Sert ve korozif elektrolit şartlarında elektrotun fotokorozyonu verimi azaltmaktadır. Elektrolit çözeltisi tamponlandığı zaman fotokatalitik özellik ve kararlılık artmaktadır [185, 186].

Işık

Işık kaynağı ve ışık şiddeti belirlenmiş (1000 W/m^2) olmalıdır.

Bu faktörlerin dışında nanomalzemenin morfolojisi, katkılama etkisi, kafes yapısındaki safsızlıklar, su absorpsiyon/desorpsiyon kinetiğine bağlı delik yapısı, yarıiletken/yarıiletken veya yarıiletken/metal arayüzey karakteristikleri de PEC verimini etkilemektedir [187].

1.4. Karakterizasyon teknikleri

1.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örneğin yüzeyinde çeşitli sinyaller oluşturmak amacıyla yüksek enerjili elektronların bir demeti gönderilerek kullanılır. Geri saçılan elektronların sinyalleri toplanıp analiz edilerek katalizörün yüzey morfolojisi, kristal yapısı, kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilir.

1.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), elektron demetinin ultra ince bir örnekten geçirilip etkileşiminin incelendiği bir tekniktir. Etkileşim süresince bilginin toplanması ile görüntü oluşur ve malzemenin kimyasal bileşimi, kimyasal bağlanması ve morfolojisinin yanı sıra kristalografik yapısı hakkında bilgi edinilir.

1.4.3. X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını toz difraksiyonu (XRD) kristal yapıları malzemeler için oldukça faydalı bir tekniktir. Bu teknik ile malzemenin faz bileşimi, kristal boyutu ve fazı hakkında bilgi edinilir. Bir X-ışının karakteristik dalga boyu ($\sim 0,1-100 \text{ \AA}$), kristaldeki iç atomik mesafeye yakın olduğu için X-ışını ile malzemenin kristal yapısı belirlenebilmektedir. X-ışını malzemeye gönderildiğinde ışın ya malzemedan geçmekte ya da malzemedeki atomların elektronları yoluyla saçılmaktadır. Kristal içerisindeki atomların iki komşu düzleminden iki paralel düzlemine saçılma olduğu zaman fazlara bağlı olarak yapıcı veya yıkıcı girişimler söz konusu olmaktadır. Bir kristalin bölümleri Şekil 1.8’de gösterilmiştir. A, B, C, D... şeklindeki d’ mesafe uzaklıktaki paralel düzlemlere atomlar konumlanmıştır. Dalga boyunun (λ) x-ışını, monokromatik ışını θ açısıyla kristali uyarır. Bu açı özellikle bu şartlardaki kristal düzlemi ve gelen ışın arasında ölçülür ve Bragg açısı olarak isimlendirilir. Kırılan bir ışın bir başka yöne kuvvetli bir şekilde saçılan çok sayıda yollardan ibaret olarak tanımlanabilir. Bundan dolayı difraksiyon temelde bir saçılma olayıdır ve x-ışını ile atomlar arasındaki etkileşimin yeni bir çeşidi değildir.

Şekil 1.8’deki 1 ve 1a ile isimlendirilen yönlerde gelen ışınlar 1. düzlemdeki K ve P atomlarına çarpıp her yöne doğru saçılmıştır. Fakat sadece 1’ ve 1a’ yönlerinde saçılan ışınlar tamamen fazdadır. 1 ve 2 numaralı ışınlar K ve L atomları tarafından saçılmıştır ve ışınlar için farklı yollar ($1K1'$ ve $2L2'$) aşağıdaki gibi denklem (1.5) ile ifade edilir.

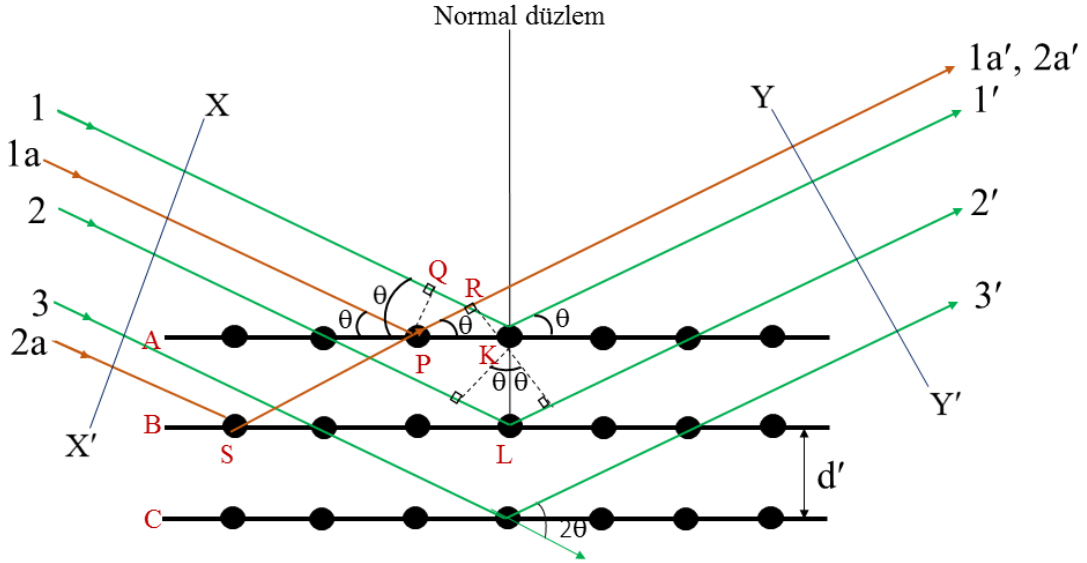
$$ML + LN = d'\sin\theta + d'\sin\theta \quad (1.5)$$

S ve P atomları tarafından saçılan ışınların üst üste gelmesi de yolu farklılaştırır ve bundan dolayı S ve L veya P ve K tarafından saçılan ışınlar arasında yol ayrımı yoktur. Eğer bu yol ayrımı dalga boyunun n tamsayısına eşdeğer ise saçılan ışınlar (1’ ve 2’) tamamen fazda gerçekleşecektir.

$$n\lambda = 2 d' \sin\theta \quad (1.6)$$

bu denklem (1.3) ilk kez W.L Bragg tarafından formüle edilmiştir ve Bragg kanunu olarak bilinmektedir. n , yansıma değeridir ve $n=1,2,3\dots$

Bir kristalin bilinen d mesafesinin düzlemi ile θ ölçümü ve belirli dalga boyundaki ışının kullanılması x-ışını spektroskopisidir.

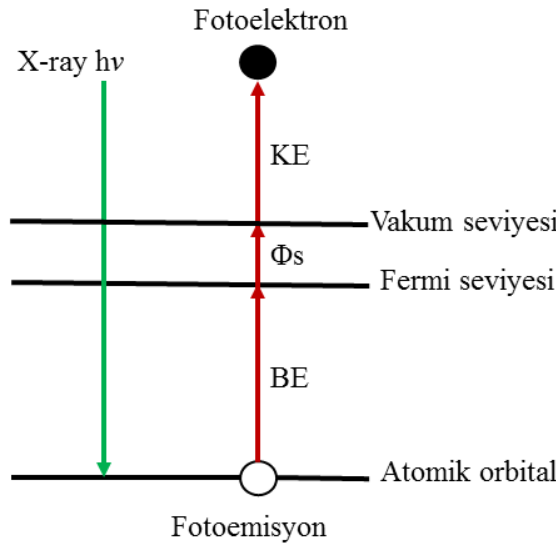


Şekil 1.8. Bir kristaldeki x-ışını difraksiyonu.

1.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), atomlarda çekirdek seviyesinden elektron çıkarabilen x-ışını, elektromanyetik ışını ile bir yüzeyin derinlemesine araştırılmasını sağlamaktadır. Bir malzemenin mevcut elektronik durumunu ve kimyasal kompozisyonunu değerlendirmede fotoelektronların kinetik enerjilerine göre analiz edilir. XPS tekniği, malzemedeki elementin varlığını gösteren karakteristik bağ enerjisine göre belirlendiğinden, element tipine göre hassas bir tekniktir. XPS aynı zamanda fermi seviyesine yakın değerlik bandındaki elektronların enerjisini tanımlayarak numunedeki dolu değerlik bandının elektronik bant yapısını araştırmak için kullanılır. Bir örnek, atomun orbitallerindeki elektronların bağ enerjisinden daha yüksek bir enerjide seçilen dalga boyundaki ışın ile aydınlatıldığı zaman fotoelektronlar yayılır (Şekil 1.9).

Şekil 1.9’da KE, salınan fotoelektronların kinetik enerjisi; $h\nu$, gelen fotonların enerjisi; BE, çıkan fotoelektronlardan atomik orbitallerin bağ enerjisi ve Φ_s , her cihaz için kalibre edilebilen spektrometre çalışma fonksiyonudur. XPS analizi için $MgK\alpha$ (1253,6 eV, 0,989 nm) ve $Al K\alpha$ (1486,3 eV, 0,834 nm) yaygın kullanılan x-ışını kaynaklarıdır. XPS spektrasında pik belirmesi 1s, 2s, 2p gibi çıkan elektronlardan kabuğun bağ enerjisine karşılık gelmektedir. Bağ enerjisindeki kayma elektronlardan çekirdeğin gölgeleme etkisinden kaynaklanabilmektedir. Eğer metal pozitif yükseltgenme durumunda (örneğin; Pd^{2+}) ise o zaman çekirdek sıfır değerlikli metale (Pd^0) göre elektronları daha kuvvetli çekecektir. Bu sonuç daha yüksek bağ enerjisi ile sonuçlanır ve ilgili metallerin iki yükseltgenme durumu arasında daha yüksek potansiyel ayrımı ile sonuçlanır. Bazı durumlarda bağ enerjisindeki fark yükseltgenme durumları arasındaki farktan daha küçüktür.

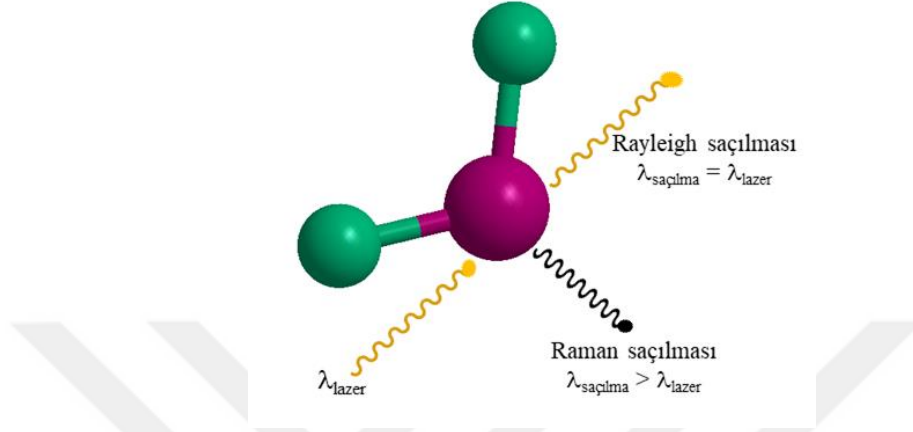


Şekil 1.9. Bir fotonun absorpsiyonu yoluyla fotoemisyonun şematik gösterimi.

1.4.5. Raman spektroskopisi (RS)

Raman spektroskopisi (RS), kimyasal yapı, faz, kristal yapı ve moleküler etkileşimler hakkında bilgi sağlayan yıkıcı olmayan kimyasal analiz tekniğidir. Malzeme içerisindeki kimyasal bağlar ile ışığın etkileşimine bağlıdır. Raman yüksek şiddetteki lazer ışık kaynağından gelen ışığın molekülden yayılması ile gerçekleşen bir ışık saçılma tekniğidir. Saçılan ışığın çoğu lazer kaynağı ile aynı dalga boyunda olduğunda bu Rayleigh saçılmasıdır ve istenilen bilgiye ulaşamaz (Şekil 1.10). Fakat ışığın az bir

miktarı ($\sim \% 0,0000001$) farklı dalga boyunda saçılır ve bu analitin kimyasal yapısına bağlı olan Raman saçılmasıdır [188]. RS, genellikle yarıiletken malzemenin kristal yapısını çok hassas olarak karakterize ederek, XRD analizini destekleyici teknik olarak kullanılır.



Şekil 1.10. Raman prensibi [188].

Gelen foton molekül sistemine çarpar ve temel enerji düzeyinden sanal düzeye uyarılır. Sanal düzey, herhangi bir dönmeli, titreşimsel veya elektronik modlara karşılık gelecek gerçek bir enerji düzeyi değildir ve bundan dolayı kuantum mekaniğine göre yasaklı düzeydir. Molekül sisteminin sanal düzeyinden bir fotonun salınmasıyla temel düzeyin herhangi bir yerine hemen geçer.

Eğer başlangıç ve son durum aynı ise, başlangıç ve saçılan foton aynı enerjiye sahip olacağından Rayleigh saçılması meydana gelir. Molekül temel halinden daha yüksek enerji düzeyine salınırsa molekül enerji kazandığından salınan foton stokes kaymasına sebep olur. Eğer temel düzeyden daha düşük bir düzeye salınırsa molekül enerji kaybetmiştir ve saçılan foton anti-stokes kaymasına sebep olur (Şekil 1.11).

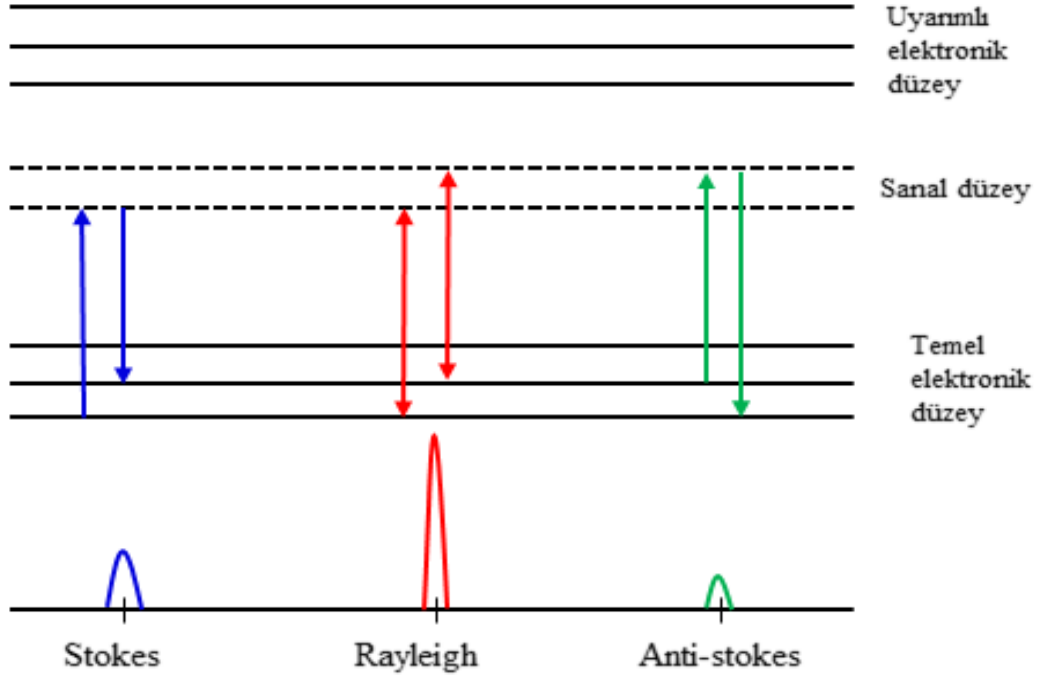
Titreşim enerjisinin yoğunluğu Boltzman dağılımı ile hesaplanmaktadır. Boltzman kanunu, ΔE enerjisi ile ayrılan iki seviye arasındaki yoğunluk ilişkisini vermektedir.

$$\frac{N_{\text{düşük}}}{N_{\text{yüksek}}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.7)$$

N , enerji düzeyinin yoğunluğu, T , Kelvin sıcaklığı ve k , Boltzman sabitidir. Stokes ve anti-stokes arasındaki fark aşağıdaki denklemler ile ifade edilmektedir.

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-stokes}} = \frac{(v_0 - v_{titreşim})^4}{(v_0 + v_{titreşim})^4} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.8)$$

Normal sıcaklıkta bu oran çok geniştir ve bundan dolayı anti-stokes saçılması stokes Raman saçılması ile kıyaslandığında çok daha zayıftır. Yüksek sıcaklıklarda bu oran azalır ve anti-raman saçılması güçlü bir şekilde büyür [189].



Şekil 1.11. Rayleigh ve Raman saçılması.

1.4.6. UV-VIS-NIR difüz reflektans spektroskopisi (DRS)

UV-vis difüz reflektans spektroskopisi (DRS), bir örnek yoluyla UV (190-380 nm), Vis (380-750 nm), ve yakın infrared (NIR) (750-1100) bölgesinde ışığın yansımaya bağlı olan bir spektroskopik tekniğidir. Tozun yüzeyine çarpan monokromatik ışığın bir kısmı absorplanır, bir kısmı ayna yansımalarına maruz kalır ve çoklu yansımalar yüzeye geri döndükten sonra saçılır. Yansıyan ışığın tamamını absorplamayan standartlarına (MgO, MgCO₃, CaF₂, NaF, BaSO₄) göre genellikle ölçülmektedir [190].

Bu teknik sentezlenen yarıiletken malzemelerin bant aralıklarını araştırmak amacıyla kullanılmıştır.

BÖLÜM 2- MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

Bu tez kapsamında deneysel çalışmalar yüksek saflıkta kimyasallarla gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan kimyasallardan kadmiyum asetat, çinko asetat, bakır(I)asetat, bakır(II)asetat, sodyum sülfid, sodyum sülfür, metil alkol, elementel kükürt, Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Bu kimyasallar fotokatalizörlerin hazırlanmasında ve PCHER'de kullanılmıştır.

Çözücü olarak %99,5 saflıkta fluka marka dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Grafit tozu Alfa Aesar dan (Graphite flake, natural, -325 mesh, 99,8 % metal basis); potasyum permanganat (KMnO_4), sodyum nitrat (NaNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4) Merck'den; hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum azit (NaN_3) Sigma-Aldrich' den satın alınmıştır.

Rodyum(III)klorürheksahidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), rutenyum(III)klorürheksahidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dihidrojenheksakloraplatinat(IV)heksahidrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar), molibdenyum (Mo) (Aldrich), nikel(II)asetat (Aldrich), bakır(II)asetat (Aldrich) fotokatalizörlerin ko-katalizör olarak yüklenmelerinde kullanılmıştır.

İndirgenmiş grafen oksitin heteroatomlarla katkılanmasında, Merck firmasından satın alınan üre, fosforik asit ve borik asit kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliği kromik asit ve ultra saf su (≥ 18 M, Milli-Q, Millipore) kullanılarak yapılmıştır.

Analizlerde indiyum kalay oksit kaplı iletken kuvars cam (ITO) çalışma elektrotu, spiral platin tel yardımcı elektrotu ve gümüş, gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

2.2. Fotokatalizörlerin hazırlanması

2.2.1. Grafen oksidin hazırlanışı

Grafen oksit (GO) Hummers metodu [75] kullanılarak hazırlanmıştır. Kısaca, 1,0 g grafit tozu, 23,0 mL derişik H_2SO_4 içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak dağıtılmıştır. Ardından 3,0 g KMnO_4 dikkatli ve yavaş bir şekilde buz banyosu içerisindeki karışıma eklenmiştir. Karışım kum banyosuna alınıp 30 dakika 40°C ' de karıştırılmıştır. Karışıma

50 mL saf su eklenmiş ve sıcaklık 98 °C’de tutulmuştur. 15 dakika sonra 167 mL saf su ve 5 mL %30’luk H₂O₂ karışıma ilave edilmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Sonrasında, karışım filtrelenmiş ve %10’luk HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Sonuç olarak 50 °C’de 12 saat kurutmadan sonra koyu kahve renkli grafen oksit tozu elde edilmiştir.

2.2.2. Hidrazin ile GO’nun indirgenmesi

Genel prosedüründe, 200 mg GO ve 200 mL ultra saf su bir balonda karıştırılmıştır. Bu karışımdaki tanecikler gözle görülmeyene kadar ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından, karışıma 2 mL %35’lik hidrazin hidrat eklenmiş ve çözelti 24 saat su soğutmalı soğutucu altında 100 °C’de ısıtılıp GO’nun, RGO’ ya dönüşümü sağlanmıştır. Oluşan ürün filtrelenmiş ve 250 mL su / 250 mL metanol ile yıkanmıştır. Ürün oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.2.3. Solvothermal metot ile GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS kompozitlerin sentezi

GO ve RGO içeren Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, solvothermal yöntem ile hazırlanmıştır. Farklı oranlarda (%0,5, %1 ve %3) GO ve RGO içeren Cd_(1-x)Zn_xS sentezlemek için farklı oranlarda Cd (Ac)₂. 2H₂O (%99, Merck) ve Zn (Ac)₂. 2H₂O (%99,5, Merck) 320 mL DMSO’da yarım saat boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından, homojen çözelti 500 mL’lik 3 boyunlu balona aktarılmıştır ve manyetik karıştırma ile su soğutmalı soğutucu altında 12 saat boyunca 180 °C’de ısıtılmıştır. Son olarak, çözelti santrifüj edilmiş ve aseton, etanol ile DMSO kalıntıları uzaklaştırılmıştır. İki saat süresince 70 °C’de etüvde kurutulmuştur. Bu şekilde GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS nanokompozitleri elde edilmiştir.

2.2.4. Solvothermal metot ile ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü RGO-Cd_(1-x)Zn_xS kompozitlerinin sentezi

Ko-katalizör yüklü fotokatalizör, fotodepozisyon metodu ile hazırlanmıştır. Solvothermal metotla (DMSO ile çöktürme) sentezlenen RGO-Cd_(1-x)Zn_xS nanokompozitinin optimum miktarı 50 mL 0,35 M Na₂S.9H₂O ve 0,25 M Na₂SO₃ sulu çözeltisinde manyetik karıştırıcı ile dağıtılmıştır. Ardından heksakloroplatinik asidin (H₂PtCl₆.6H₂O) belirlenen miktarı (%0,1, %0,5, %2,5, %5,0 ve %10,0) UV ışık (420 nm ≥) (Max-303 Xenon Light Source 300 W) altında 2 saat süresince fotokatalizörün yüzeyine yüklenmiştir. Bu çözelti doğrudan fotokatalitik reaktörde kullanılmıştır. Benzer prosedür rodyum (Rh) ve

rutenyum (Ru) yüklemek içinde kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozitler $\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S-(\%a)Pt}$, $\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S-(\%b)Ru}$ ve $\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S-(\%c)Rh}$ olarak karakterize edilmiştir.

2.2.5. Solvothermal metot ile heteroatom katkılı $\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ kompozitlerinin sentezi

100 mg GO ve 100 mg B_2O_3 kullanılarak 100 mL ultra saf su içerisinde ultrasonik banyo kullanılarak dağıtılmıştır. 120°C ısıtıcı üzerinde pasta haline gelene kadar ısıtılmıştır. Elde edilen karışım 70°C etüvde kurutulmuştur. N-RGO ve B-RGO sentezi L.K. Putri ve ark. tarafından uygulanan sentez prosedüründen faydalanılarak gerçekleştirilmiştir [191]. L.K. Putri ve ark. N-RGO için 600°C ve B-RGO için 1000°C tavlama sıcaklıklarında en yüksek fotokatalitik performans elde ettiklerini bildirmiştir. Bundan dolayı 1000°C Ar atmosferinde 2 saat süresince tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışım, 2,0 M NaOH çözeltisi ile birkaç kez yıkanarak 60°C 'de kurutulmuştur. Benzer prosedür N-RGO eldesi için kullanılır, fakat B_2O_3 yerine üre kullanılmış ve tavlama işlemi 600°C 'de gerçekleştirilmiştir. Kompozit, HCl ile yıkanmış ve kurutulmuştur. P-RGO için fosforik asit kullanılmış ve 500°C 'de tavlama işlemi gerçekleştirilerek benzer prosedür uygulanmıştır.

Fotokatalizörler solvothermal metot ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde, kükürt kaynağı olarak DMSO kullanılmıştır. Ağırlıkça %1'lik B-RGO, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ maddelerinin optimum miktarları ile 320 mL DMSO ortamında üç boyunlu balon içerisinde yarım saat ultrasonik banyoda dağılımları sağlanmıştır. Reflux sistemde 12 saat boyunca 180°C 'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizör aseton ve etanolle 5 kez yıkanmış ve 70°C 'de kurutulmuştur. Aynı prosedür uygulanarak, P-RGO ve N-RGO içeren $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ katalizörlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.6. Termal sülfürizasyon metodu ile $\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ kompozitlerinin sentezi

$\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ sentezi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak; $\text{RGO-Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ kompozitinin üretimi, bu amaçla optimum RGO miktarında Cd ve Zn kaynağı olarak Cd (Ac)₂. 2H₂O ve Zn (Ac)₂. 2H₂O karışımı farklı oranlarda (0,3:0,7, 0,5:0,5, 0,7:0,3) kullanılmıştır. İkinci adım olarak; metal oksitleri elde etmek amacıyla kuvars tüp fırında Ar atmosferinde 3 saat süresince 500°C 'de oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Metal

oksitler elde edildikten sonra, kükürt kaynağı olarak elementel kükürt kullanılarak 6 saat boyunca 700 °C’de metal oksitlerin sülfürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, RGO-Cd_(1-x)Zn_xS kompozitleri elde edilmiştir [192].

2.2.6.1. Sülfürizasyon-fotodepozisyon teknikleri yoluyla katalizörlerin sentezi (A)

Termal sülfürizasyon metodu ile sentezlenen RGO-Cd_(1-x)Zn_xS nanokompoziti heteroatomlar (Mo, Ni ve Cu) ile fotodepozisyon tekniği ile yüklenmiştir. Bu amaçla, RGO-Cd_(1-x)Zn_xS nanokompoziti 25 mL %10’luk metanol çözeltisinde ultrasonik banyoda 10 dk süresince dağıtılmıştır. Karışıma UV ışık altında damla damla farklı oranlarda (%0,1; %0,5; %1,0 ve %1,5) heteroatom yüklenmiştir. 2 saat süresince manyetik karıştırıcıda UV ışık altında karıştırılmıştır. Elde edilen kompozit santrifüj edilmiş ve 70 °C’de etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen katalizör grubu “A” olarak etiketlenmiş ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%x Mo (A), RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%x Ni (A) ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%x Cu (A) olarak gösterilmiştir.

2.2.6.2. Solvotermal-fotodepozisyon teknikleri yoluyla katalizörlerin sentezi (B)

Solvotermal metot ile sentezlenen RGO-Cd_(1-x)Zn_xS nanokompoziti Mo, Ni ve Cu heteroatomları ile fotodepozisyon tekniği kullanılarak yüklenmiştir. Fotodepozisyon ile heteroatomların yüklenmesi işlemi grup A’nın yüklenmesi ile aynı prosedürde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin grubu “B” olarak etiketlenmiş ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%x Mo (B), RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%x Ni (B) ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%x Cu (B) olarak gösterilmiştir.

2.2.6.3. Solvotermal-kimyasal katkılama yoluyla katalizörlerin sentezi (C)

RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xMo_yS, RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xNi_yS ve RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xCu_yS kompozitleri bir adımda heteroatomların kimyasal olarak katkılanması sonucu solvotermal metot ile 180 °C’de sentezlenmiştir. Farklı oranlarda Cd:Zn:X (heteroatomlar X ile gösterilmiştir.) bileşimine sahip kompozitler sentezlenmiştir. Sentez sonrası işlemler solvotermal metot ile RGO-Cd_(1-x)Zn_xS nanokompozitinin sentez prosedürüyle benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin grubu “C” olarak etiketlenmiş ve RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xMo_yS (C), RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xNi_yS (C) ve RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xCu_yS (C) olarak gösterilmiştir.

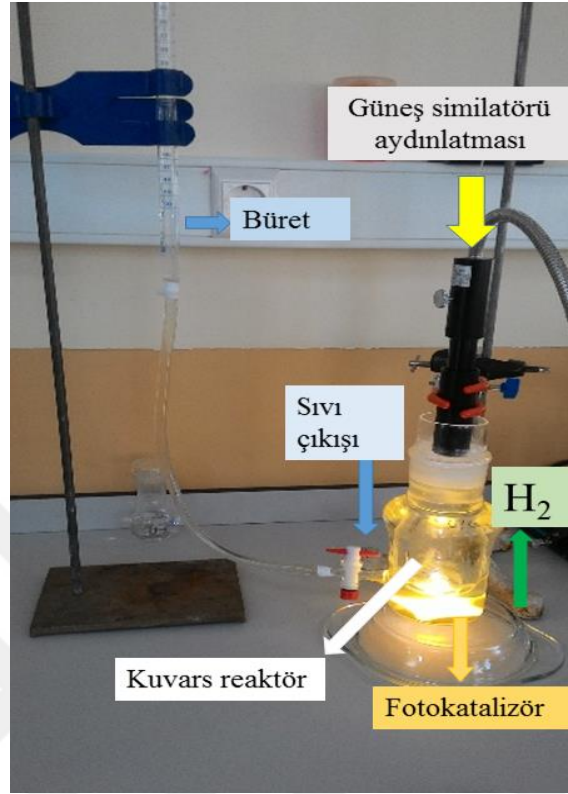
2.3. Fotokatalizörlerin karakterizasyonları

Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonları X-ışını difraksiyon (XRD, Bruker D2-Phaser) ile $\text{CuK}\alpha$ (1,54184 Å) ışınım altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin parçacık boyutu ve morfolojisi; geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (HRTEM, JEOL 2100 JEM HRTEM) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM FEI Sirion XL 30) ile incelenmiştir. Ultraviyole-görünür (UV-vis) difüz reflektans spektrası (DRS, PG Instrument T92+ UV/vis spectrophotometer), 240-800 nm dalgaboyu aralığında referans olarak BaSO_4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin elementel bileşimi enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir. Örneklerin yapısal karakterizasyonları ışık kaynağı olarak 532 nm argon-iyon lazeri kullanılarak Raman spektroskopisi (RS, STEX-100 Compact Confocal Raman Spectrometer) ile gerçekleştirilmiştir. Fotoluminesans (PL) ölçümleri Ocean Optics QE6500 spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Fotokatalizörlerin PEC analizleri Reference 1000B Potentiostat/Galvanostat/ZRA (GAMRY Instruments) ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Fotokatalitik ölçümler

Fotokatalitik reaksiyonların gerçekleştirilmesi için kullanılacak olan fotokatalitik reaktörler tasarlanmış ve tasarlanan bu reaktörlerin cam atölyelerinde üretimleri sağlanmıştır. Bu amaçla içten aydınlatmalı ve iki değişik hacimlerde iki tip reaktör üretilmiştir. Dizayn edilen reaktörler fotokatalitik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Fotokatalizörün de içinde bulunduğu fotokatalitik reaktör tamamıyla 0,350 M Na_2S ve 0,250 M Na_2SO_3 kurban elektrolit ile doldurulmuştur. Sistemin dengeye gelmesi için kurulan reaktör 12 saat bekletilmiştir. Asahi Spectra HAL-320 Xenon Solar simülatör ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Işık kaynağı bir güneş enerjisi aydınlatmasına karşılık gelecek şekilde ışık şiddeti ölçer kullanılarak ayarlanmış ve reaktördeki katalizöre odaklandırılmıştır. Çıkan H_2 gazının hacmi, su üstünde gaz toplama yöntemiyle ve yer değiştiren suyun bir bürette toplanması ve büret içindeki sıvı seviyesi farkı ile belirlenmiştir. Reaktörden toplanan gaz, gaz kromatografi (GC) ile analiz edilmiştir (Şekil 2.1). Fotokatalizörlerin verim hesabı (Apparent Quantum Efficiency (AQE)) (denklem (2.1)), Max-303 Xenon Light Source 300 W (≤ 420 nm) ışık kaynağı ile farklı dalga boylarında filtreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$AQE [\%] = \frac{\text{reaksiyona giren elektron sayısı}}{\text{uyarılan fotonların sayısı}} \times 100 = \frac{H_2 \text{ moleküllerin sayısı} \times 2}{\text{uyarılan fotonların sayısı}} \times 100 \quad (2.1)$$



Şekil 2. 1. Fotokatalitik hidrojen üretim sistemi.

2.5. Fotoelektrokimyasal ölçümler

Fotoelektrokimyasal ölçümler Max-303 Xenon Light Source 300 W (≤ 420 nm) ışık kaynağı ile 1000 Wm^{-2} aydınlatma şiddetinde gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu fotoelektrokimyasal hücrede yardımcı elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve çalışma elektrotu olarak indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO) üzerine modifiye edilen fotokatalizör kullanılırken, elektrolit olarak 0,35 M $\text{Na}_2\text{S}/0,25$ M Na_2SO_3 , pH:13,0 kullanılmıştır. Ag/AgCl referans elektroda göre kaydedilen potansiyeller denklem 2.2 kullanılarak tersinir hidrojen elektrot (RHE)'e dönüştürülmüştür.

$$E_{(RHE)} = E_{Ag/AgCl} + 0.059pH + E_{Ag/AgCl}^{\circ} \quad (2.2)$$

$E_{Ag/AgCl}$, Ag/AgCl referans elektrotuna göre çalışma elektrotunun potansiyeli; $E_{Ag/AgCl}^{\circ} = 0,1967 \text{ V}$, 25°C 'de ve elektrolitin pH:13,0 iken kaydedilen potansiyeldir.

Fotoelektrotların fotoelektrokimyasal verim hesabı bias voltaj uygulamalı foton-akım verimliliği (applied bias photon-to-current efficiency (ABPE)) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [193, 194].

$$ABPE = \left[\frac{j_{ph}(mA/cm^2) \times (1.23 - |V_b|)(V)}{P_{Toplam}(mW/cm^2)} \right] \quad (2.3)$$

Denklemden (2.3)'teki J_{ph} , fotoakım yoğunluğu; V_b , çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında ölçülen bias voltajı; P_{toplam} , gelen ışığın şiddetidir (100 mWcm^{-2}). Denklemden “J” LSV’de belirlenen uygulanan voltaj (V_{app}) altında elde edilen fotoakım yoğunluğudur. Bias potansiyeli (V_{bias}), $V_{bias} = V_{app} - V_{OC}$ denklemi ile hesaplanmıştır.

2.5.1. Fotoelektrotların hazırlanması

Elektrot modifikasyonu için döndürerek kaplama (spin coating) (Spincoater Model p6700 serisi) yöntemi uygulanmıştır. Fotokatalizörler, optimize edilen 20 mg/mL etanol çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk boyunca dağıtılmıştır. Hazırlanan karışım, otomatik pipetle damla şeklinde ($20 \mu\text{L}$) damlatılmış ve döndürerek kaplama işlemi her bir yüzeye 1 dk süreyle ve 4000 rpm dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Her kaplama işleminden sonra 150°C 'de 5 dk süresince ısıtma işlemi yapılmıştır. Farklı kaplama kalınlıklarında ($5, 15, 20, 25, 30$ ve 35 kat) filmler elde edilmiş olup fotoelektrokimyasal performanslarına göre RGO- $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ fotokatalizörü için optimum kaplama kalınlığı 25 kat olarak belirlenmiştir. Diğer fotokatalizörler için de gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda kalınlık değişmemiştir. Fotokatalizörlerin, ITO yüzeyine döndürerek kaplama ile modifikasyonundan sonra $450, 550$ ve 650°C 'de 1 saat boyunca fırın ($6000 \text{ Furnace Burnstead Thermolyne}$) içerisinde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmlerin fırın içerisinde oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. ITO elektrotların $0,8 \times 1,0 \text{ cm}^2$ yüzey alanı fotokatalizör ile kaplanmıştır. Fotokatalizörle kaplı ITO camdan iletkenlik bağlantısı amacıyla bakır tel gümüş iletken yapışkan ile ITO yüzeyine tutturulmuştur. Gümüş iletken yapışkan kuruduktan sonra elektrodun etrafı kısa devre oluşturacak herhangi bir etken olmayacak şekilde silikon ile kaplanmıştır. Hazırlanan bu fotoelektrotlar, çalışma elektrodu olarak üç elektrotlu fotoelektrokimyasal sistemde kullanılmıştır.

BÖLÜM 3 - BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Solvothermal metot ile sentezlenen GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörlerinin, karakterizasyonları ve fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları

Fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanmak üzere aktif fotokatalizörler sentezlemek için literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı bileşim oranlarında farklı sentez metotlarının kullanıldığı gözlenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmaların bazı örnekleri Tablo 3.1’ de listelenmiştir.

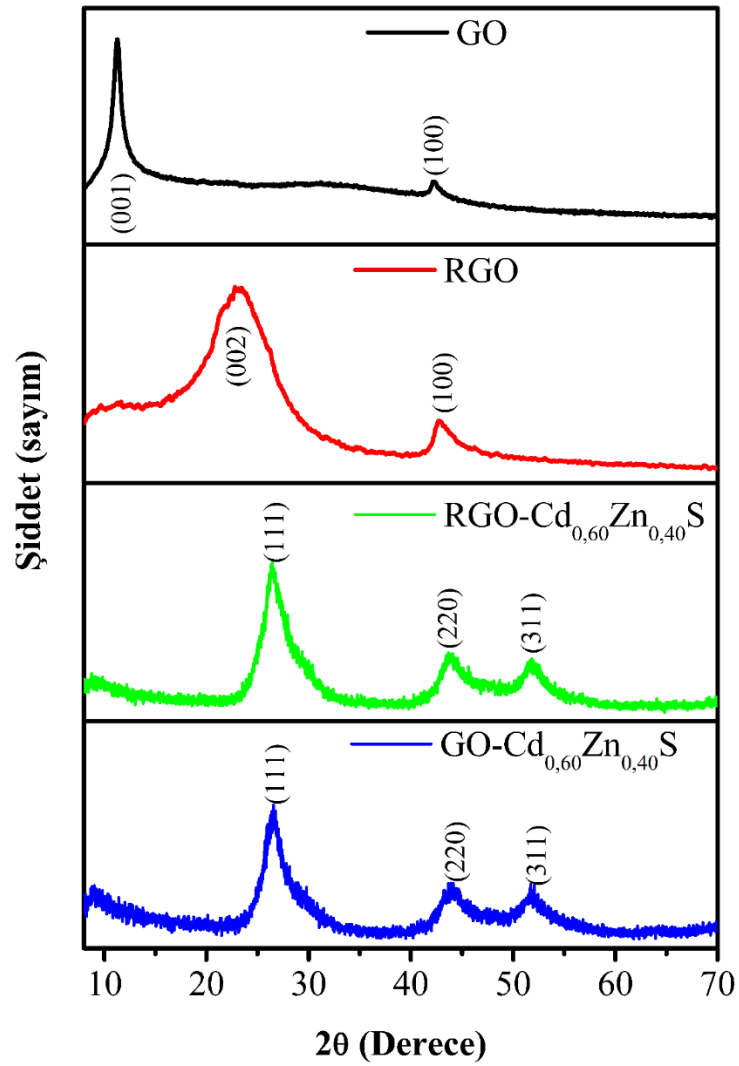
Genel olarak Tablo 3.1’den de görüldüğü üzere tiyoüre, sülfür gibi farklı sülfür kaynakları ve hidrotermal sentez metodu yaygın olarak kullanılmıştır [98, 103, 195]. Fakat çoğu metodun aksine solvothermal metot, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen daha ılımlı bir sentez metodudur [195-197]. Ayrıca, solvothermal metot düşük fiyat ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı en ideal endüstriyel uygulamalardan biridir. Bu tez kapsamında, hem sülfür kaynağı hem de çözücü olarak kullanılan DMSO’nun kontrollü bozunumu ile düşük sıcaklıkta solvothermal metot ile sentezler gerçekleştirilmiştir. Saf DMSO’nun atmosfer basıncı altında kaynama sıcaklığında yavaş bir şekilde bozunduğu iyi bilinmektedir [198]. Bozunan DMSO ortamında çözünen Cd²⁺ ve Zn²⁺ iyonları sentezlenmesi istenen kompoziti oluşturmak üzere reaksiyona girmiştir. Bu metot kullanılarak daha üstün fotokatalitik performans elde etmek adına kristal yapı, taneciklerin morfolojisi gibi gerekli olan parametrelerinin kontrol altına alınması amaçlanmıştır. Bu parametreler hazırlanan fotokatalizörlerin aktivitesini ve kararlılığını doğrudan etkilemektedir. Sentezlenen GO, RGO, GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt nanokompozitlerinin temel özelliklerini belirlemek için XRD, DRS, EDS, SEM, TEM ve HRTEM analizleri kullanılarak yapısal ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir.

Tablo 3. 1. Son yıllarda bildirilen fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim hızlarının özeti.

Fotokatalizör	Metot	Sülfür kaynağı	Kurban Elektrolit	Işık Kaynağı	Ko-katalizör	% AQE	H ₂ üretim hızı	Kararlılık (sa)	Ref.
rGO/Zn_xCd_{1-x}S	Hidrotermal	Tiyoüre	0,35 M Na ₂ S, 0,25 M Na ₂ SO ₃	140 mWcm ⁻²	-	19,8	1060 µmolg ⁻¹ sa ⁻¹	12	[199]
Zn_{0,20}Cd_{0,80}S	Kimyasal depozisyon proses	Tiyoasetamit	0,35 M Na ₂ S, 0,25 M Na ₂ SO ₃		MoS ₂	-	420 µmolg ⁻¹ sa ⁻¹	-	[200]
Zn_{0,30}Cd_{0,70}S	Hidrotermal	Sodyum sulfit	10 (hacimce) % laktik asit		MoS ₂	-	1196 µmolg ⁻¹ sa ⁻¹	6	[201]
CDs-CdS	Hidrotermal muamele	Kükürt	Saf su	300 W Xe-lamba	-	-	2,55 µmol sa ⁻¹	12	[202]
RGO-CdS			0,35 M Na ₂ S, 0,25 M Na ₂ SO ₃	300 W Xe-lamba	-	10,4	420 µmol sa ⁻¹	30	[203]
1G-CdS	Solvotermal	DMSO	Laktik asit	λ ≥ 420 nm (180 mW cm ⁻²)	Pt	22,5	1,12 µmol sa ⁻¹	-	[101]
GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S					-	-	53 µmol sa ⁻¹		
GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S -Pt			0,35 M Na ₂ S, 0,25 M Na ₂ SO ₃	Güneş simülatörü (100 mW cm ⁻²)	Pt	-	108 µmol sa ⁻¹	120	Bu çalışma
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S					-	-	65 µmol sa ⁻¹		
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S -Pt					Pt	24,1 (460 nm'de)	184 µmol sa⁻¹		

3.1.1. XRD karakterizasyonları

Fotokatalizörlerin kristal boyutları ve kristal tipi, taneciklerin absorpladığı fotonların sayısı gibi önemli parametrelerin belirlenmesinde aktif bir rol oynamaktadır [204]. XRD yapıları, örneklerin kristal fazını belirlemek için elde edilmiştir. Şekil 3.1’de GO, RGO, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitlerinin XRD yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. DMSO ile çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilen fotokatalizörün XRD sonuçları.

Şekilde görüldüğü gibi GO’nun baskın piki 2θ=11°, ana pik RGO’ya dönüşüm sonrasında 2θ =22,79°’ ye kaymıştır. Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin XRD yapısının kübik faz ile

uyumlu olduğu difraksiyon piklerinin analizi sonucu öngörülmüştür. $\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{S}$ için kırınım pikleri, kübik yapılar için standart toz kırınım verileriyle uyumludur (Toz Kırılma Standartları (JCPDS) Kart No. 01-079-6257)). $26,97^\circ$, $43,7^\circ$ ve $52,1^\circ$ 'de bulunan $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ 'nin üç ana piki sırasıyla (1 1 1), (2 0 0) ve (3 1 1) fazlarına karşılık gelmiştir. RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ kompozitinin XRD yapısı incelenmiş ve RGO'nun karakteristik difraksiyon pikinin $22,79^\circ$ 'de (0 0 2), $26,94^\circ$ (1 1 1) $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ile örtüştüğü görülmüştür. Nanokompozitlerin kristal boyutları Debye-Scherrer denklemi kullanılarak XRD piklerinin analizinden hesaplanmıştır (Denklem (3.1)).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

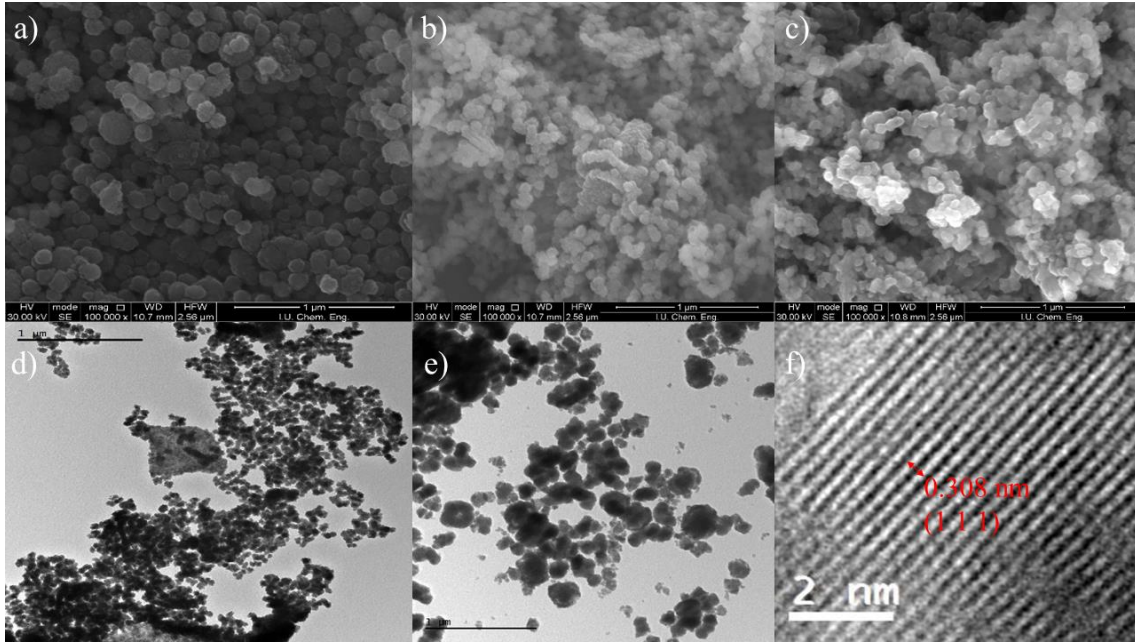
Formülde kullanılan D, nm cinsinden kristal boyutunu ifade etmektedir. K, kristalin şeklinin yaklaşık 0,9 olarak kabul edilmiş değeridir. λ : X ışının dalga boyu, β : X-ışını difraksiyon maksimum pikinin yarısının genişliği, θ : derece cinsinden Bragg açısıdır.

$\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$, GO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$, RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ve RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -Pt nanokompozitlerin kristal boyutları 20,7; 19,9; 20,8 ve 19,1 Å olarak sırasıyla belirlenmiştir. Kristalizasyon derecesinin artmasıyla fotokatalitik aktivitenin artmasının ilişkili olduğu düşünülmektedir [195, 196, 205], fakat GO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ve RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompozitlerin kristal boyutları yaklaşık aynı olmasına rağmen fotokatalitik aktiviteleri bu orantı ile ters düşmüştür. Bu durum kristal boyutunun dışında başka faktörlerin de fotokatalitik aktiviteye etki ettiğini ortaya koymuştur.

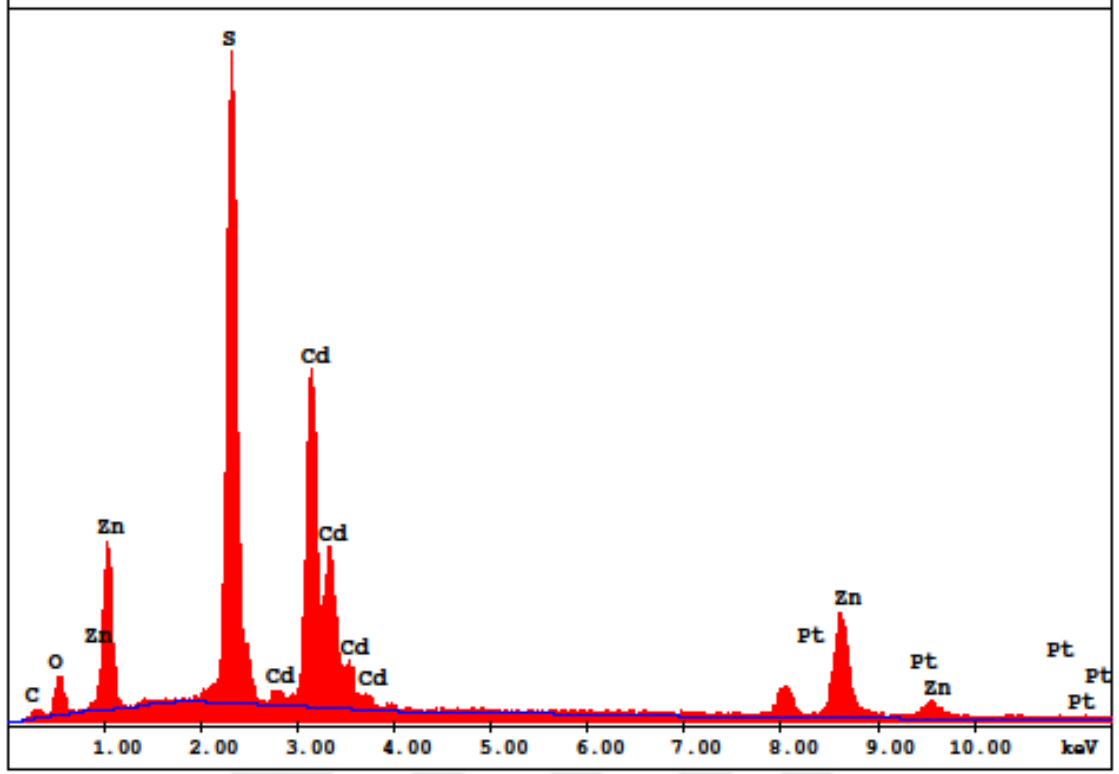
3.1.2. SEM, EDS, TEM ve HRTEM karakterizasyonları

Sentezlenen kompozitlerin tanecik özellikleri, bileşim yapısı SEM, EDS, TEM ve HRTEM analizleri ile incelenmiştir (Şekil 3.2). SEM mikrogafiklerinde (Şekil 3.2a), GO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompozitinin yaklaşık 40 nm tanecik boyutunda küresel yapılı olduğu görülmüştür. Taneciklerin RGO tabakasına kısmen yayıldığı ve gömüldüğü görülmüştür. RGO'nun $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ kompoziti ile etkileşmesi sonucu agregasyon eğiliminin azaldığı görülmüştür. Fotodepozisyon tekniği kullanılarak yüklenen Pt katalizörünün varlığı düşük oranda yükleme yapıldığından SEM görüntülerinden anlaşılmamaktadır. Bundan dolayı elementlerin varlığı ve bileşim oranı EDS analizi ile belirlenmiştir. EDS analizi sonucunda Cd, Zn, S, C, O ve Pt elementlerinin varlığı

aydınlatılmış ve Cd:Zn:S bileşim oranı 0,60:0,40:1,00 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.3). Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'ün RGO tabakalarında varlığını gösteren farklı mikroskop büyütme ölçeklerine sahip RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin TEM görüntüleri Şekil 3.2d ve e'de verilmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt nanokompozitinin HRTEM görüntüsü Şekil 3.2f'de verilmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt nanokompozitinin kafes boşlukları 0,308 nm olarak ölçülmüş ve bu değer kübik RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'ün (1 1 1) düzlemine karşılık gelmiştir. Malzemenin kafes parametresinin XRD sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 3.2. Fotokatalizörlerin SEM görüntüleri a) GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, b) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, c) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt ; TEM görüntüleri d) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, e) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt f) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt' nin HRTEM görüntüsü.



Şekil 3. 3. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt nanokompozitinin EDS analizi.

3.1.3. DRS sonuçları

Nanokompozitlerin DRS grafikleri Şekil 3.4’de verilmiştir. GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompoziti ile karşılaştırıldığında RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt nanokompozitlerinin % reflektans değerleri 575 nm’den 550 nm’ye kayarak azalmıştır (Şekil 3.4a). Bant aralıkları Kubelka-Munk denkleminin bir fonksiyonu olan Tauc grafiğinden hesaplanmıştır.

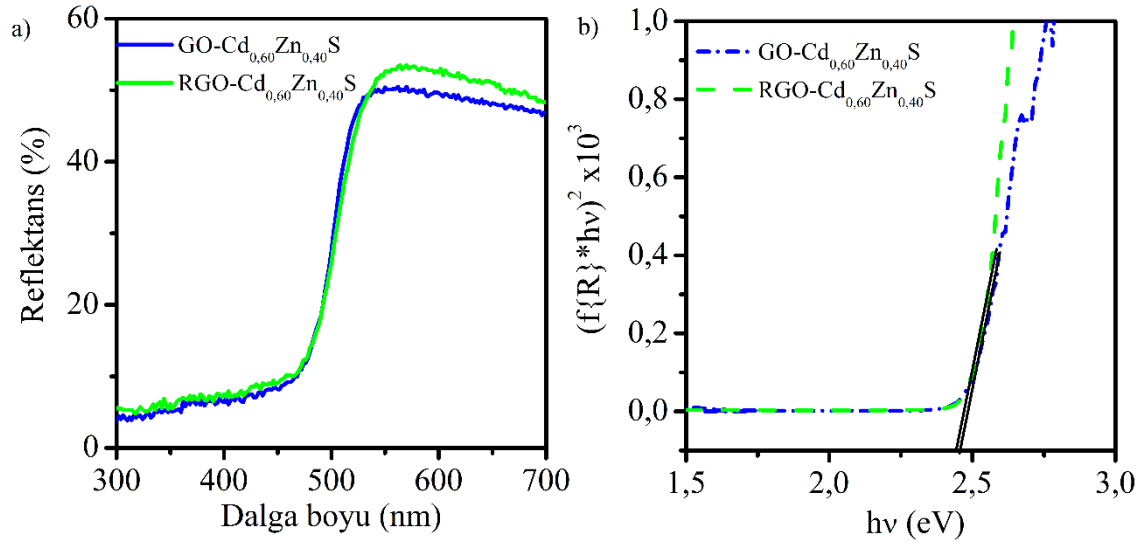
$$(h\nu F(R\alpha))^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

Denklemden kullanılan h:plank sabiti, ν : titreşimin frekansı, α :absorpsiyon katsayısı, E_g : bant aralığı, A: orantı sabiti, n kullanılan örneğin doğasına bağlı olan bir parametre ve izinli geçişlerden dolayı $n=1/2$ olarak alınmıştır. R: reflektans, F(R): sönümleme katsayısıyla (α) orantılıdır.

Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak, Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitlerinin bant aralıkları sırası ile 2,34; 2,46 ve 2,44 eV olarak

belirlenmiştir (Şekil 3.4b). Ko-katalizör olarak nanokompozite Pt yüklemesi bant aralığında önemli bir değişime neden olmamıştır.

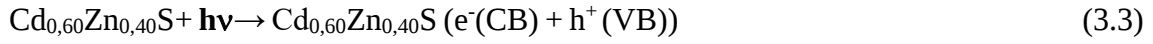
Önceki çalışmamızda, $\text{CdZnS}_2\text{-Pt}$ 'nin bant aralığı enerjisi 2,59 eV olarak hesaplanmıştır [198]. $\text{RGO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompoziti, RGO'nun iletkenliği ve kristal boyutunun azalmasından dolayı $\text{CdZnS}_2\text{-Pt}$ ile karşılaştırıldığında daha düşük bant aralığı sergilemiştir. RGO'nun $\pi\text{-}\pi^*$ elektronik geçişi ve $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ 'deki sülfür türlerinin $n\text{-}\pi^*$ geçişi arasında kompozitin iletkenliği artmıştır. Bu davranıştan dolayı, $\text{RGO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompozitinin % reflektans değeri RGO'nun varlığında görünür bölgede kademeli olarak azalmıştır.



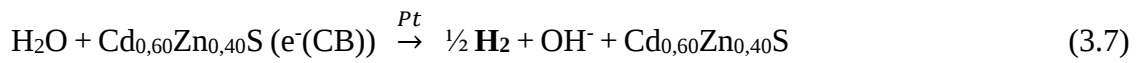
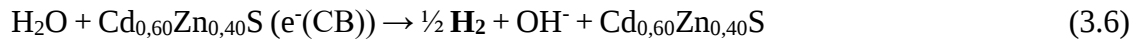
Şekil 3. 4. a) UV-Vis difüz reflektans spektrum, b) Fotokatalizörlerin Tauc-grafikleri.

3.1.4. Fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları

Fotokatalitik H_2 üretimi için Şekil 3.5'de mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre, $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ fotokatalizörü ışığı absorpladığında VB'deki elektronlar (e^-), CB'ye uyarılır. Bu prosesin sonucunda VB'de boşluklar oluşur, CB'deki elektronlar ise ko-katalizöre (Pt) ve RGO'ya transfer olur. Ardından H_2 'ni oluşturmak üzere hidrojen iyonları ile elektronlar etkileşime girer. Diğer yandan, VB'deki boşluklar $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ fotokatalizörünün yüzeyine göç eder ve kurban elektrolitin $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ türlerine yükseltgenmesine yardım eder. Fotokatalitik H_2 üretimi için kimyasal reaksiyon mekanizması aşağıdaki denklemlerde verilmiştir.



İndirgenme reaksiyonu



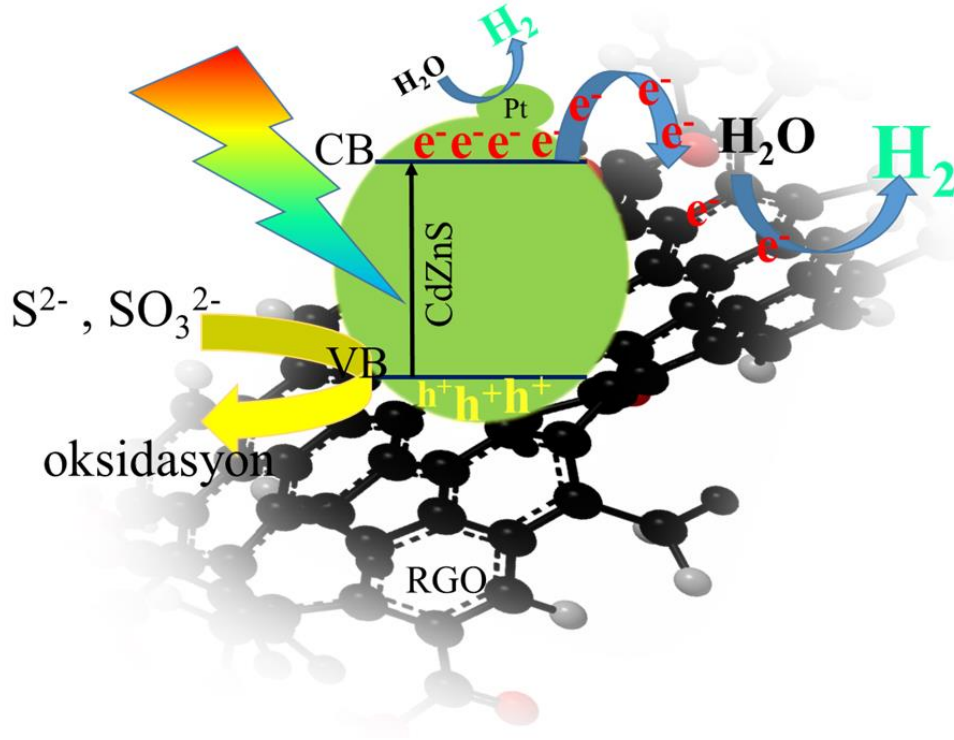
Yükseltgenme Reaksiyonu



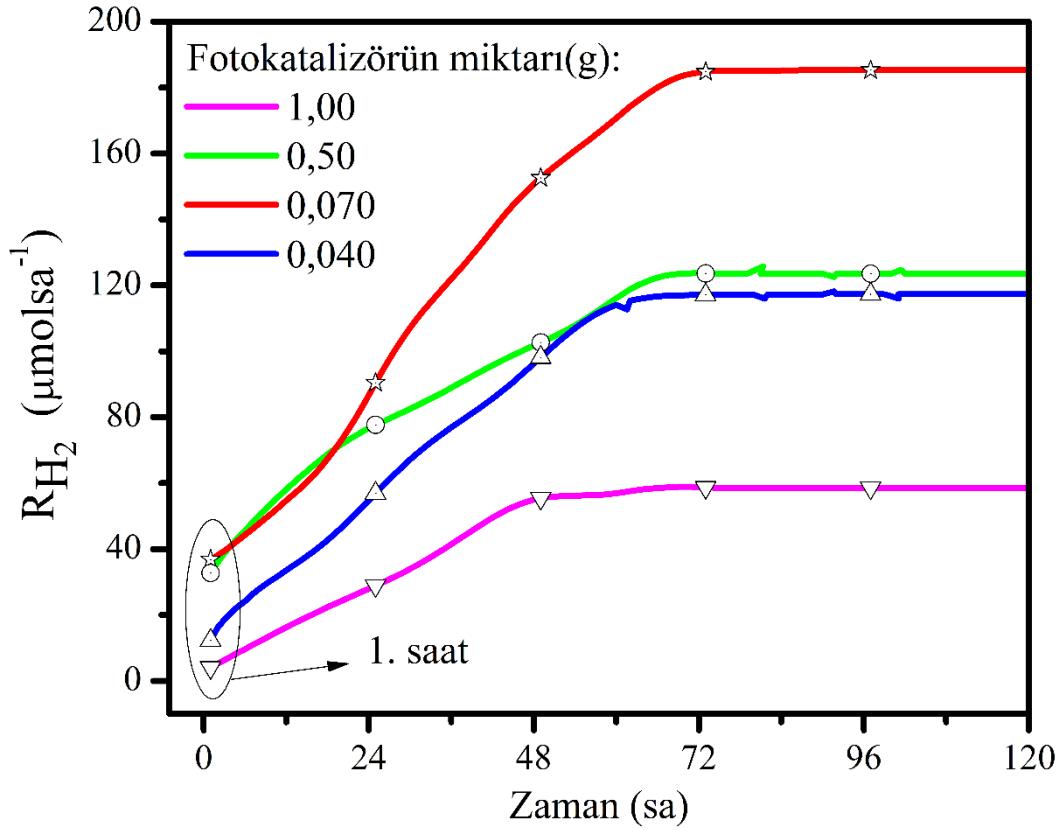
Hidrojen üretim hızını, kararlılığını ve verimini etkileyen faktörler iyi bilinmektedir. Fotokatalitik reaksiyonda performansı; fotokatalizörü oluşturan elementlerin tipi, elementlerin bileşim oranları, kristal yapısı, kristal boyutu ve taneciklerin morfolojik özelliklerinin yanı sıra başka faktörler de kayda değer ölçüde etkiler: i) ko-katalizör yüklenmesi, miktarı ve tipi, ii) elektrolitin miktarı, tipi, konsantrasyonu, pH, bileşimi, iii) reaktörün malzemesi ve tipi, iv) ışık kaynağının şiddeti, aydınlatma yolu, v) fotokatalizörün miktarı. HER hızı ve verimliliği açısından standart bir karşılaştırma yapmak oldukça zordur. Farklı çalışmalar ile kıyaslama yapmak adına bütün parametreler tam olarak açıklanmalıdır. Literatürle kıyaslandığında (Tablo 3.1’de görüldüğü gibi), RGO ile $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ etkileşimi sonrasında RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ’ün verimliliğinde ve istikrarlı davranışında artış gözlenmiştir. Bu değişim fotonla uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin yük transfer hızının artması ve bu yüklerin rekombinasyon olasılığının azalmasıdır [51].

Fotokatalizörlerin en yüksek hızda hidrojen üretim performansına ulaşabilmesi için ilk olarak ana parametreler optimize edilmiştir. Kurban elektrolitin konsantrasyonu 0,35 mol

$\text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{S}$ ve $0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_3$ olarak belirlenmiştir. $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ fotokatalizörleri arasında 0,6:0,4 oranında sentezlenen $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ fotokatalizörü en yüksek hidrojen üretim hızına ulaştığından GO, RGO, ko-katalizör yükleme prosedürleri bu oran üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretim hızı üzerine katalizör miktarının etkisi için gerçekleştirilen fotokatalizörlerin optimum miktar analizi Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



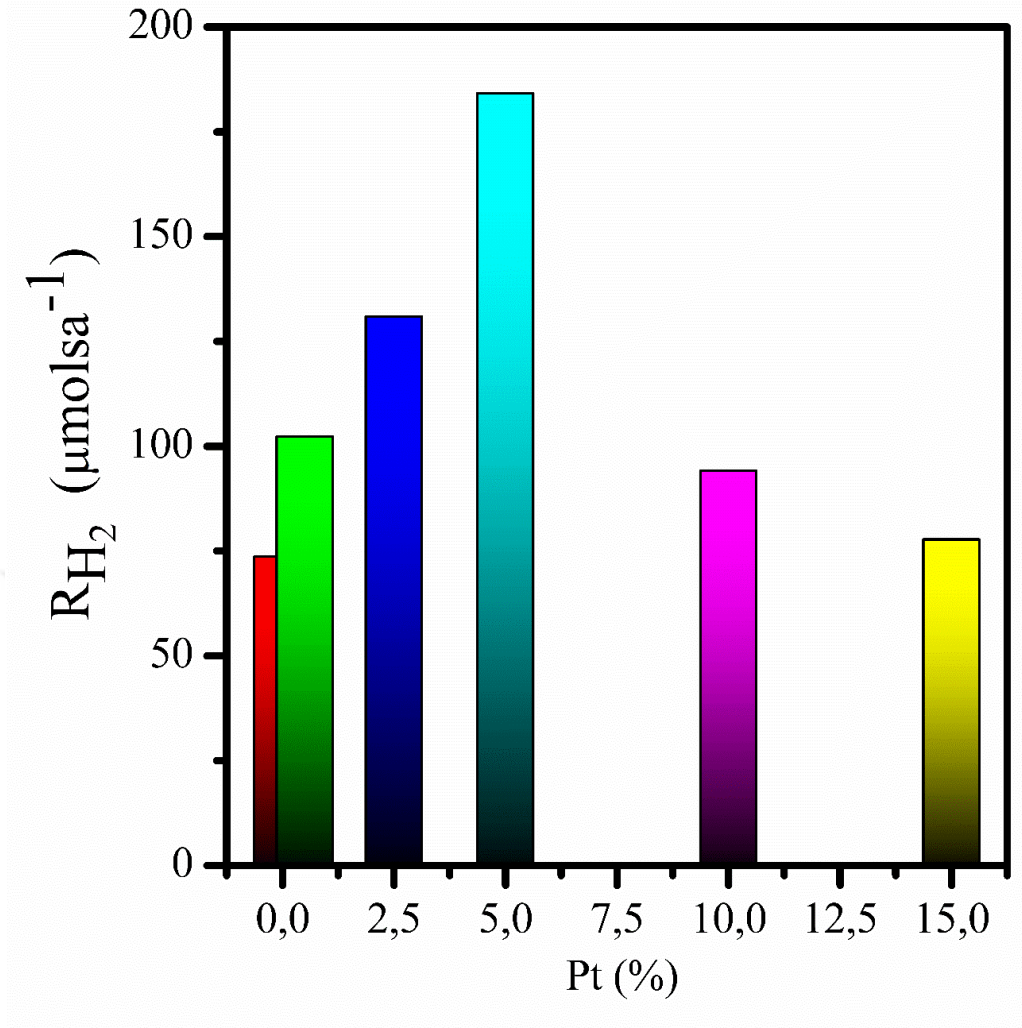
Şekil 3. 5. RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -Pt nanokompozitinin güneş ışığı altında yük ayırım ve yük transfer mekanizmasının şematik gösterimi.



Şekil 3. 6. Farklı miktarlarda RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt fotokatalizörünün zamana karşı hidrojen üretim hızları.

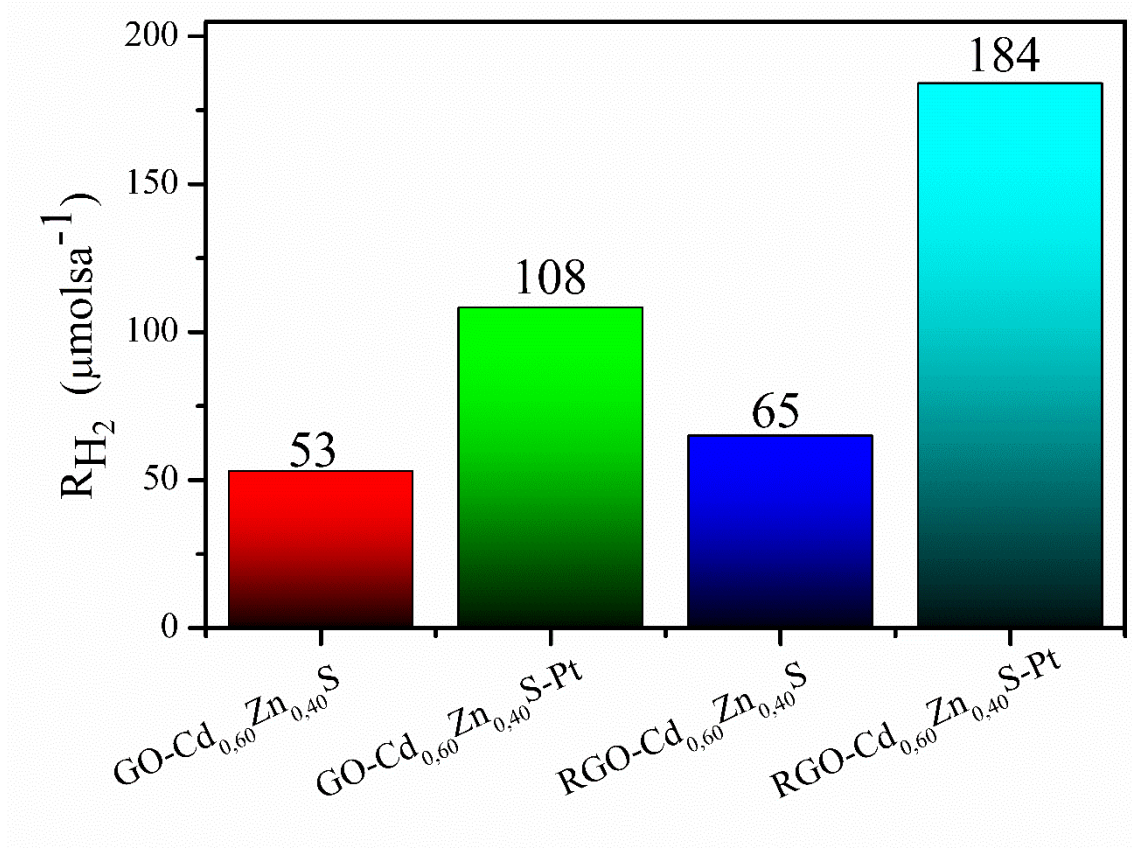
Şekil 3.6’da görüldüğü gibi artan katalizör miktarı ile HER hızı orantılı bir şekilde değişmemiştir. Optimum miktar en yüksek hidrojen üretim hızı ile 0,070 g (12,25 cm² reaktörün taban alanında) olarak tespit edilmiştir. Artan katalizör miktarı ile daha çok hidrojen üretim hızı ve daha iyi fotokatalitik performans gözlenmemiştir. Bu durum katalizörün tamamının ışığı absorblamaması sonucunda katalizördeki aktif yerlerin azalmasından kaynaklanmaktadır. Optimizasyon çalışması ile katalizörün kütlesi olmaksızın verimlilik hesaplamaları yapılmıştır. Hidrojen üretim hızı “μmol (fotokatalizörün reaktörde kullanılan gramı)⁻¹ sa⁻¹” yerine “μmol sa⁻¹” olarak verilmiştir.

RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt fotokatalizöründeki Pt miktarının optimizasyon grafiği Şekil 3.7’de verilmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörü farklı oranlarda Pt ile yüklenmiş ve en yüksek hidrojen üretim hızına %5 oranında Pt yüklemesi ile ulaşılmıştır.



Şekil 3. 7. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt fotokatalizörünün farklı oranlarda Pt' le yüklenmesi sonucu hidrojen üretim hızları.

Sonuç olarak, optimize edilen fotokatalizörler fotokatalitik hidrojen üretim sisteminde test edilmiş ve her fotokatalizörün zamana göre aktivitelerindeki değişim kaydedilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, GO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizöründen 1,06 kat daha fazla aktiviteye sahiptir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt maksimum hidrojen üretim hızına ($184 \mu\text{molsa}^{-1}$) ulaşmıştır.

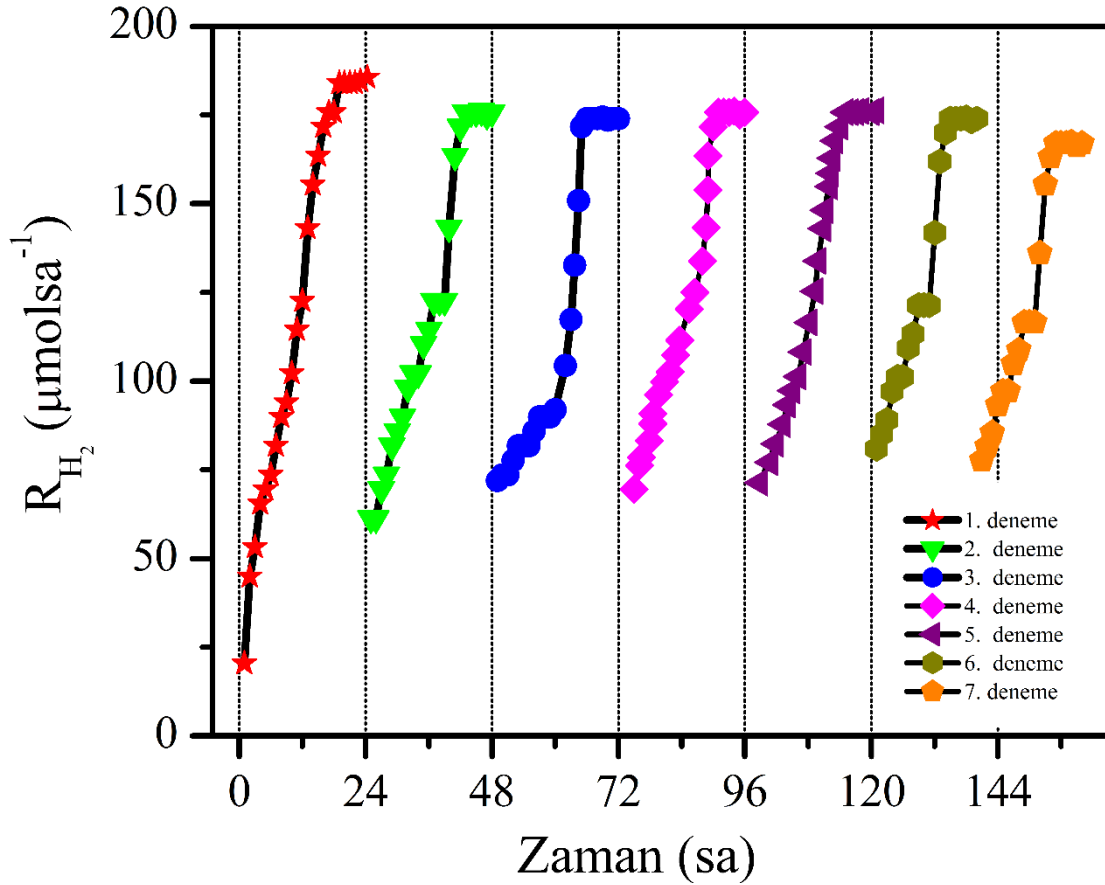


Şekil 3. 8. Güneş simülatörü aydınlatması altında fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.

Bu sonuçlar, Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün aktivitesinin artmasında RGO ve Pt'nin önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. İyi bir elektron alıcı olarak RGO, Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'den fotonla uyarılmış elektronları kabul edip hidrojen gazı üretmek üzere indirgenme reaksiyonu için su moleküllerine transfer etmektedir. Bundan dolayı foto-uyarılmış elektron-boşluk çiftleri arasındaki rekombinasyon olasılığı etkin bir şekilde azalmaktadır. Güneş ışığı altında daha fazla elektron transferi ve aktif yer sağlayan RGO varlığından dolayı fotokatalitik aktivite artmaktadır.

Yapılan kararlılık çalışması süresince her 24 saatte bir elektrolit yenilenerek 7 kez bu işlem tekrarlanmıştır (Şekil 3.9). Başlangıçta RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün ortalama hidrojen üretim hızı ilk 12 saat için 63 μmolsa^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ardından, zamanla hidrojen üretim hızı artarak maksimum hız 184 μmolsa^{-1} gözlenmiş ve 20 saat sonrasında sabit bir hıza ulaşmıştır. Son 4 saat süresince kurban elektrolitin konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak hidrojen üretim hızı azalmıştır. Bundan

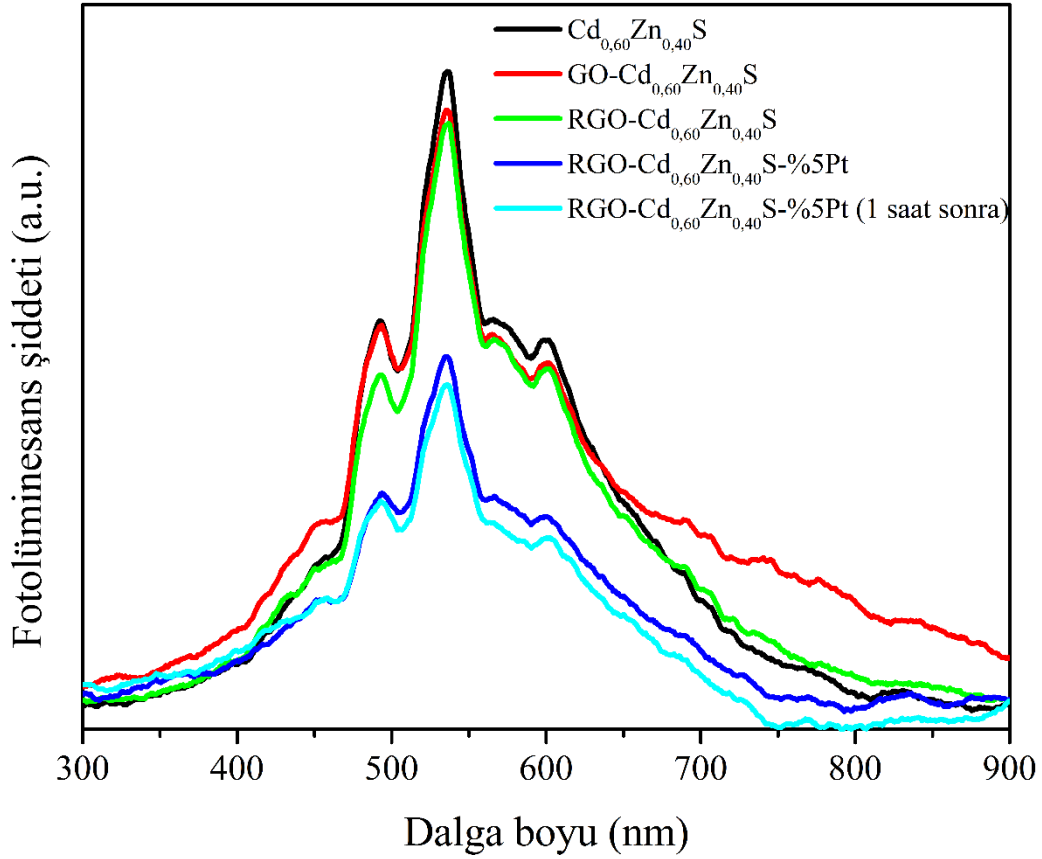
dolayı elektrolit her 24 saatte bir yenilenmiştir ve aynı katalizör, hidrojen üretim hızındaki %4,76 ve %7,02 kayıp ile çalışmaya devam etmiştir. 120 saat süren kararlılık çalışmaları süresince RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörü kararlı davranmıştır ve 120 saatten daha fazla sürede % 5,4 lük bir kayıp ile çalışmaya devam etmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün 460 nm dalga boyundaki (bu dalga boyunda absorpsiyon maksimumdur) kuantum verimi %24, 1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 9. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün kararlılık çalışması.

Fotokatalizörlerin fotouyarılmış yük taşıyıcılarının davranışlarının araştırılmasına yönelik, 350 nm filtre kullanılarak elde edilen fotolüminesans spektrumları Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bütün fotokatalizörler farklı şiddetlerde benzer lüminesans bantları vermiştir. Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün GO ve RGO ile modifikasyonu, ko-katalizör olarak Pt ile yüklenmesi yeniden fotouyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu etkin bir şekilde azaltmıştır. Ayrıca, RGO matriksi ve Pt nanopartikülleri elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını da hızlandırmıştır. RGO-

$\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -Pt fotokatalizörünün PL spektrumu 1 saat sonrasında da değişmemiştir. Bu sonuç, fotokatalizörün fotokorozyona dayanıklılığını göstermiştir.



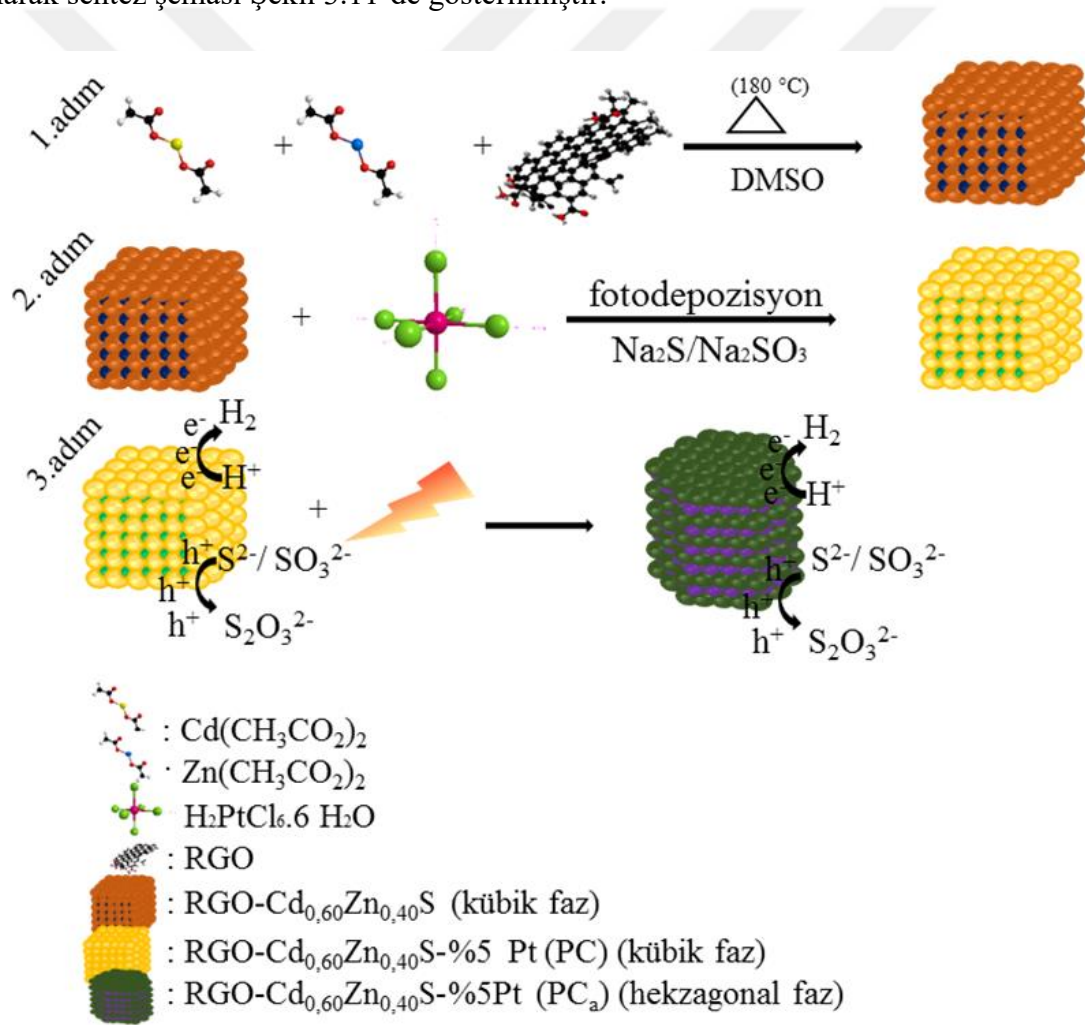
Şekil 3. 10. Nanokompozitlerin fotoluminesans spektrumları.

Sonuç olarak; bu çalışma kapsamında solvotermal metot ile sentezlenen $\text{GO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ve $\text{RGO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ fotokatalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler fotodepozisyon tekniği kullanılarak Pt ko-katalizörü ile yüklenmiştir. Yapılan karakterizasyonlar ile GO'nun RGO'dan farkı net olarak gözlenmiştir. SEM karakterizasyonları ile tanecik boyutu, DRS nanokompozitlerin bant aralıkları, XRD analizi ile faz bileşimi aydınlatılmıştır. Sentezlenen fotokatalizörler fotokatalitik sistemde test edilmiş ve hidrojen üretim hızları belirlenmiştir. $\text{GO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ve $\text{RGO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ fotokatalizörlerinin hidrojen üretim hızları karşılaştırıldığında RGO'nun elektron transfer hızına bağlı olarak daha aktif olduğu gözlenmiştir. Ko-katalizör olarak Pt'nin kullanılması ile maksimum seviyede fotokatalitik performansa ulaşılmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında özellikle $\text{RGO-Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%5Pt fotokatalizörü önemli ölçüde yüksek performans sergilemiştir. Yapılan PEC çalışmaları

sonucu fotokatalizörlerin PEC sisteminde fotoelektrot olarak kullanılma potansiyeline sahip oldukları görülmüştür.

3.2. Solvothermal metot ile sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün faz değişimi sonucu, karakterizasyonu, fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları üzerine etkisi

Solvothermal metot ile sentezlenip karakterizasyonu ve fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonunda (PCHER) testleri gerçekleştirilen kübik yapılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün oda sıcaklığında güneş similatörü aydınlatması altında hekzagonal yapılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörüne dönüşümü araştırılmıştır. Sistematik olarak sentez şeması Şekil 3.11’de gösterilmiştir.

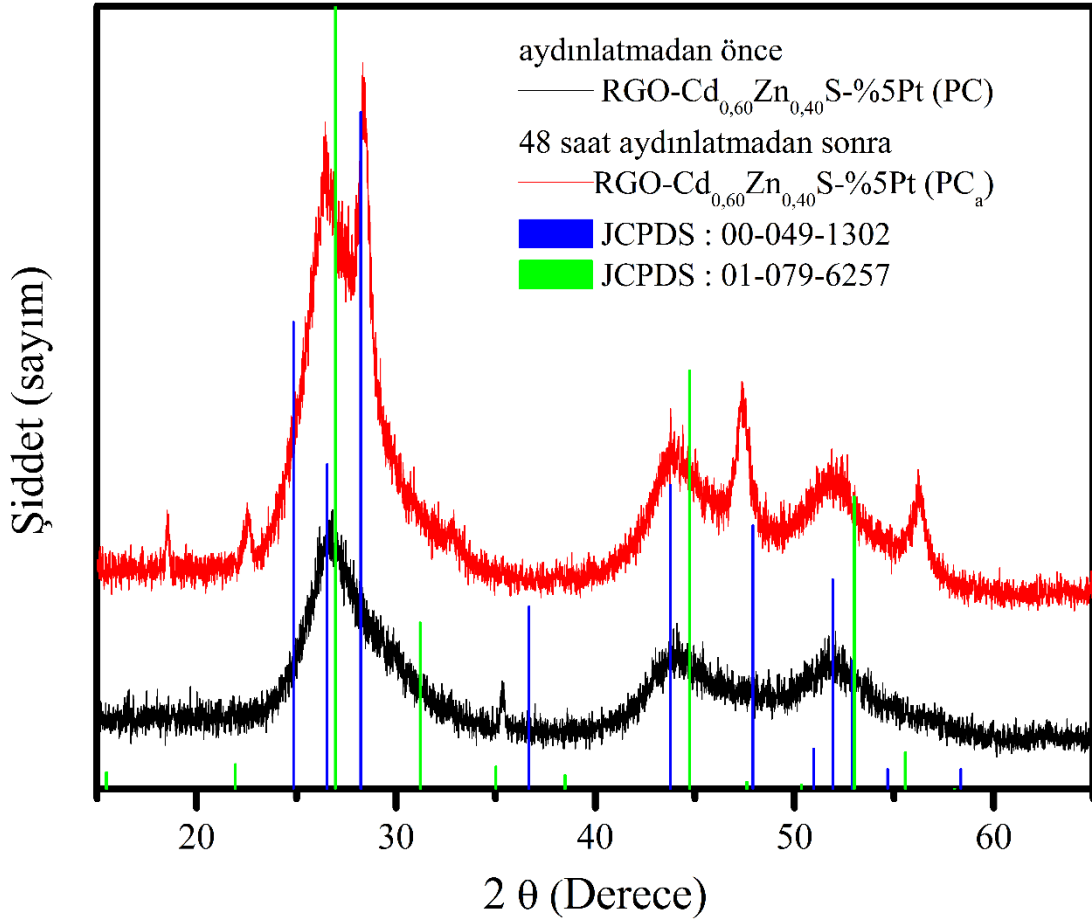


Şekil 3. 11. Sentez mekanizmasının şematik gösterimi.

Şekilde gösterildiği gibi 1. adımda DMSO'nun çözücü ve sülfür kaynağı olarak kullanılmasıyla düşük sıcaklıkta RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompoziti sentezlenmiştir. 2.adımda Pt nanopartikülleri kübik yapılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitine fotodepozisyon tekniği ile modifiye edilmiş ve kübik fazlı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC) nanokompoziti elde edilmiştir. 3. Adımda PC, güneş similatörü aydınlatması altında PCHER reaksiyonunda aktif fotokatalizör olarak test edilmiş ve hekzagonal fazlı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC_a) sentezlenmiştir. PCHER öncesi ve sonrasında RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörü üzerinde foto uyarımlı faz değişimi (photo-induced phase transition, PIPT) reaksiyonun etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla DRS, XRD, RS ve XPS karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası XRD karakterizasyonu

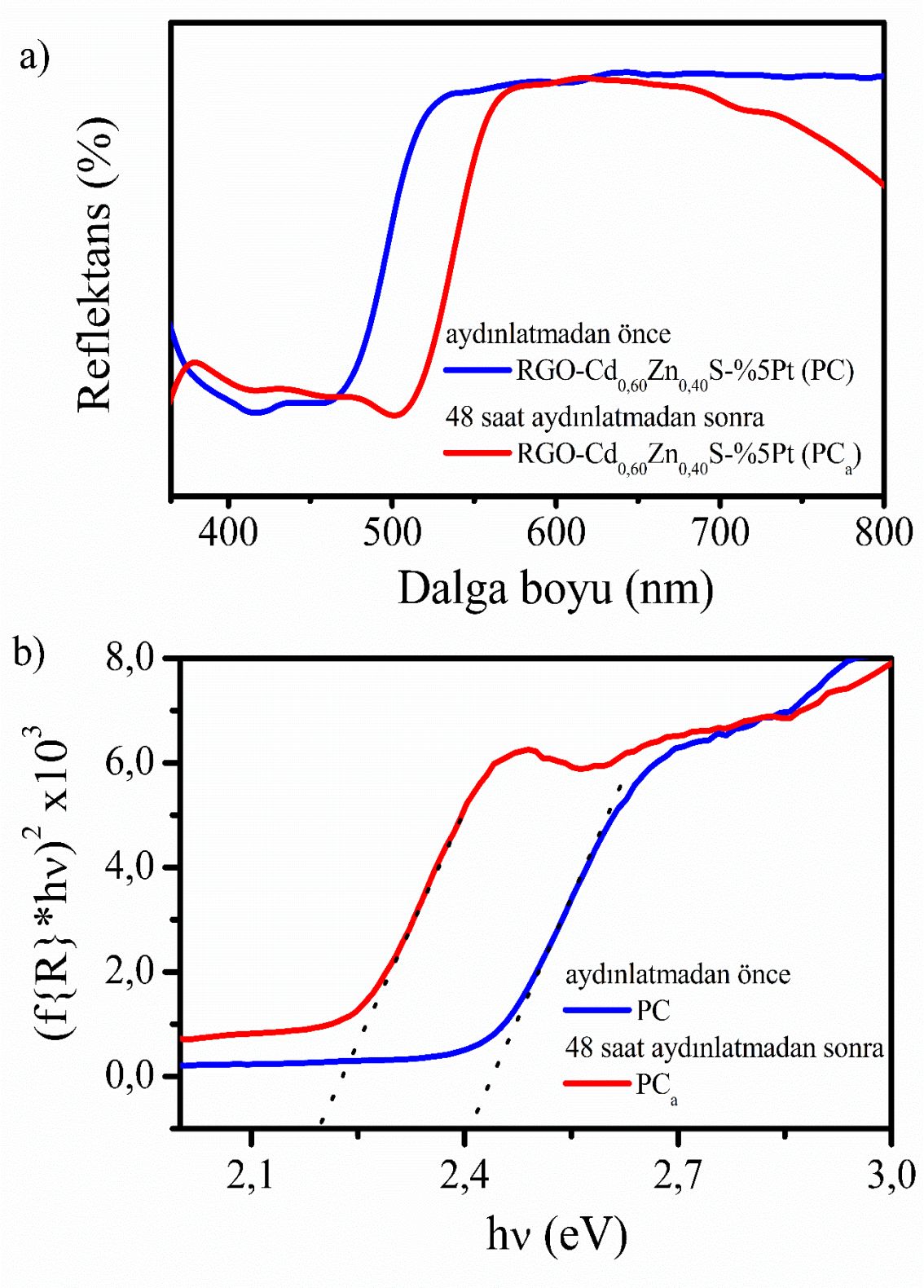
PCHER öncesi RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC) fotokatalizörü ve PCHER sonrası reaktörden alınan RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC_a) fotokatalizörü ile PIPT reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamaya yönelik XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12). PC fotokatalizörünün XRD yapısının kübik fazla uyumlu olduğu literatür ile desteklenmiştir [26]. Şekil 3.12, Cd_{0,60}Zn_{0,40}S varlığını açık bir şekilde göstermiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün difraksiyon piklerinin pozisyonu kübik faz yapısı ile uyumludur (JCPDS Kart No: 01-079-6257). Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) fotokatalizörünün 26,97°, 43,7° ve 52,1° 'de bulunan ve (1 1 1), (2 0 0) ve (3 1 1) fazlarına karşılık gelen 3 baskın piki, PCHER sonrası 27,28°, 45,37° ve 52,19° 'de sırasıyla (1 0 1), (1 1 0) ve (2 0 1) olarak değişmiştir. PCHER sonrası PC_a fotokatalizörünün pikleri genişlemiş ve yeni piklerin varlığı gözlenmiştir. Yeni spektrum, JCPDS Kart No: 00-049-1302' ya sahip hekzagonal fazlı yapının Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörü ile uyumlu olduğunu onaylamıştır [206]. Ayrıca Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyutu değerleri (PC için 19,8 Å, 21,8 Å ve 18,5 Å), PIPT reaksiyonu sonucunda 9,5 Å, 15,6 Å ve 16,9 Å olarak değişmiştir. XRD analizi PCHER süresince fotokatalizörün kübik fazdan hekzagonal faza geçişini açıkça göstermiştir.



Şekil 3. 12. PC ve PC_a nanokompozitlerin XRD yapıları.

3.2.2. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası DRS karakterizasyonu

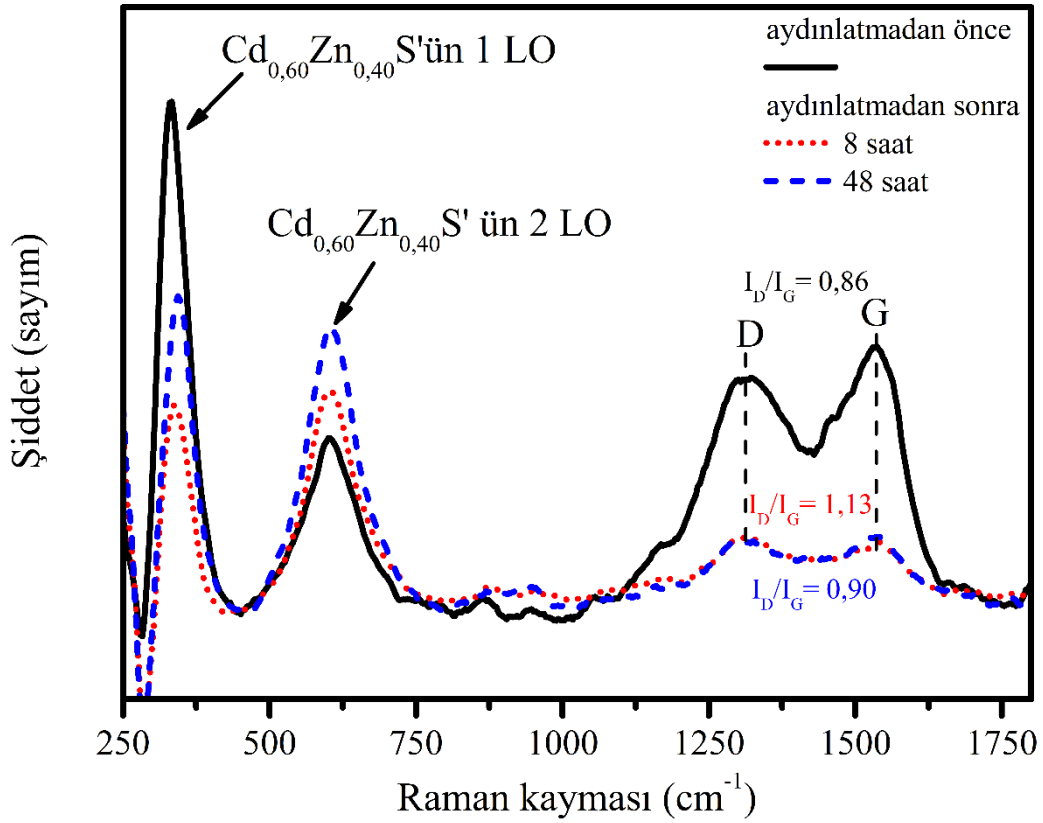
PC ve PC_a fotokatalizörlerinin optik özellikleri DRS analizi ile belirlenmiştir (Şekil 3.13). PC ve PC_a fotokatalizörlerinin reflektans-dalga boyu grafiği incelendiğinde PC_a, PC'ye göre kırmızı spektruma kaymıştır (Şekil 3.13a). Bu değişim fazın değişimi ve tanecik boyutundan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.13b fotokatalizörlerin Tauc grafiklerini göstermektedir. PCHER'den sonra bant aralığının 2,42'den 2,19 eV'ye azaldığı kaydedilmiştir. Malzemenin kompozisyonu değişmeksizin bant aralığının azalması ile kübik fazdan hekzagonal faza geçiş termodinamik itme kuvveti olarak düşünülen PIPT'i desteklemiştir. Ayrıca fotokatalizörün bant aralığı azaldığından ve spektrumu görünür bölgeye kaydığından daha fazla hidrojen üretmesi beklenmektedir.



Şekil 3. 13. PC ve PC_a nanokompozitlerin a) DRS b) Tauc grafiği.

3.2.3. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası RS karakterizasyonu

RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün PIPT mekanizması RS ile desteklenmiştir (Şekil 3.14). Raman analizi nanokristal yapıli yarıiletkenlerin yapısal karakterizasyonu için hassas bir tekniktir. RS, boylamsal optik (Longitudinal optical, LO) fononlar tarafından saçılma sonucu oluşan piklerin genişliğı ve pik pozisyonları, taneciklerin boyutu, nanokompozitin yapısal değışimi hakkında bilgi vermektedir [207, 208]. Bu sebeple fotokatalizörlerin RS analizi, PCHER öncesi ve sonrasında kübik fazlı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün, hekzagonal fazlı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörüne dönüşümünü göstermek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14' de PC fotokatalizörünün 331 cm⁻¹ (Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'e ait 1LO piki) ve 602 cm⁻¹ (Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'e ait 2LO piki)'de olmak üzere iki baskın pike sahip olduğı görülmüştür. Ayrıca RGO'ya ait iki karakteristik bant (D ve G bantları), 1332 cm⁻¹ ve 1536 cm⁻¹'de gözlenmiştir. PC'den PC_a'ya geçiş gerçekleşirken (PIPT esnasında) 1LO pikinin şiddeti 331 cm⁻¹'den 344 cm⁻¹'e Raman kayması ile azalırken, 2LO pikinin şiddeti herhangi bir kayma olmaksızın artmıştır. Ayrıca, RGO'nun D ve G bantlarının oranının değışimi ile şiddetleri azalmıştır. PC ve PC_a karşılaştırıldığında pozisyon değışimlerinin yanı sıra saçılma sonucu oluşan piklerin genişliğinin değışimi, PC_a'nın kristal boyutunun daha küçük olduğunu göstermiştir. PIPT'in 48. saat sonrasında kaydedilen spektrumu hekzagonal CdZnS türevlerinin spektrumu ile uyumludur.

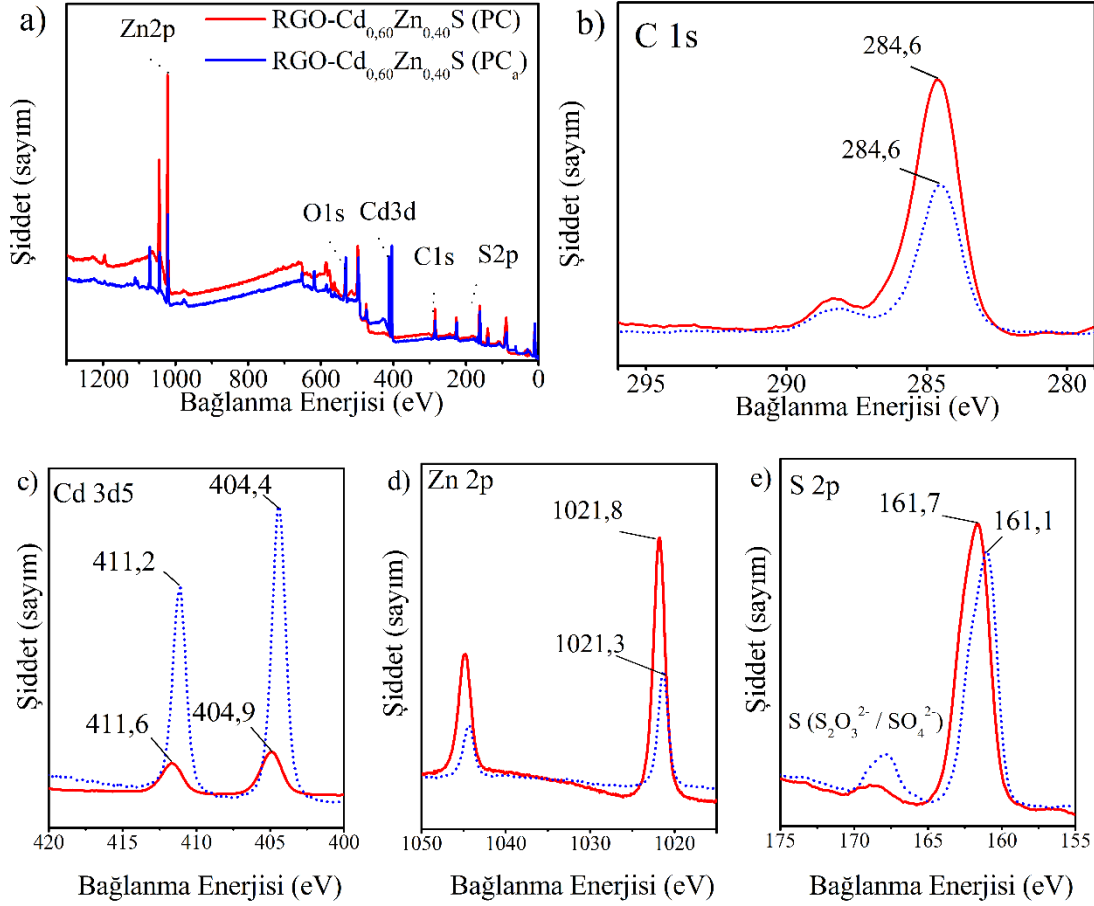


Şekil 3. 14. PC ve PC_a nanokompozitlerin RS grafiği.

3.2.4. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası XPS karakterizasyonu

XPS analizi Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve RGO bileşiği arasındaki etkileşimi aydınlatmak ve PIPT etkisini gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.15). Şekil 3.15a'da RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitinin PCHER öncesi ve sonrasının XPS spektrumu verilmiş ve Cd, Zn, S, C ve O elementlerinin karakteristik pikleri gözlenmiştir. Şekil 3.15b'e göre C1s in pik şiddeti 120 saat aydınlatma sürecinden sonra azalmıştır. Bu değişimin RGO üzerinde indirgenmemiş (hidroksil, epoksi gibi) türlerin indirgenmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Cd 3d_{5/2} ve Cd 3d_{3/2}' nin pikleri 404,9 ve 411,6 eV bant enerjilerine sahiptir (Şekil 3.15c) 1021,8 ve 1044,9 eV' da ortaya çıkan şiddetli piklerin Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} seviyelerine karşılık geldiği bilinmektedir (Şekil 3.15d). Şekil 3.15e'de gözlenen 161,7 eV'daki şiddetli pik, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitinin S 2p_{3/2} seviyesine karşılık gelmektedir. PCHER prosesinden sonra (Şekil 3.15c,d ve e), Cd 3d₅, Zn 2p ve S 2p XPS

piklerinin bağlanma enerjilerinde yaklaşık 0,5 eV'lık bir kayma gözlenmiştir. Bu kaymanın PIPT etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. 15. a) RGO- Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) ve RGO- Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a)' ün XPS geniş spektrumu, b) C 1s' in XPS spektrumu, c) Cd 3d₅' in XPS spektrumu, d) Zn 2p' in XPS spektrumu, e) S 2p' in XPS spektrumu.

3.2.5. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörünün PCHER öncesi ve sonrası fotokatalitik hidrojen üretimi üzerine etkisi

Şekil 3.6, fotokatalizörlerin zamana karşı hidrojen üretim hızlarını veren grafiği incelediğimizde zamanla hidrojen üretim hızında artış gözlemlenmiştir. Yaklaşık 48 saatlik PCHER süresince PIPT etkisi ile kübik fazdan hekzagonal faza değişiminin gerçekleştiği düşünülmektedir. Sonrasında istikrarlı bir şekilde hidrojen üretiminin devam ettiği gözlenmiştir. Bu istikrarın kübik faza göre daha kararlı olan hekzagonal fazın etkisinden kaynaklandığı öngörülmektedir.

PCHER üzerine farklı parametrelerin etkisini araştırmak amacıyla kurban elektrolitin değiştirilmesi (su, metanol kullanılması) ve Pt yüklemesi olmaksızın yapılan çalışmalar sonucunda PIPT etkisi sadece RGO varlığında ve kurban elektrolit ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$) ortamında gerçekleşmiştir.

Bu çalışma önceki çalışmanın (Bölüm 3.1) devamı niteliğinde gerçekleştirilmiştir. Önceki çalışmadaki karakterizasyonlar fotokatalitik reaksiyon öncesinde kaydedilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon sonrasında fotokatalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilince faz değişimi gözlenmiş ve bu farklı durumun sebepleri araştırılmıştır. Bu amaçla XRD, DRS, XPS ve RS analizleri hem fotokatalitik reaksiyon öncesinde hem de sonrasında kaydedilmiştir. Kaydedilen analiz sonuçları faz değişimini desteklemiştir. Faz değişiminin sebepleri araştırılmış ve bu amaçla farklı elektrolit ortamında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Fakat faz değişimi sadece $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ elektrolit ortamında ve RGO varlığında gerçekleşmiştir. Literatürde termal yöntemlerle faz değişimi söz konusudur fakat herhangi bir ısı işlem uygulamaksızın ışık aydınlatması altında RGO'nun etkisiyle kurban elektrolit ortamında faz değişimine rastlanılmamıştır. Faz değişiminin fotokatalitik reaksiyona etkisi de fotokatalitik performansın artmasına katkı sağlamıştır.

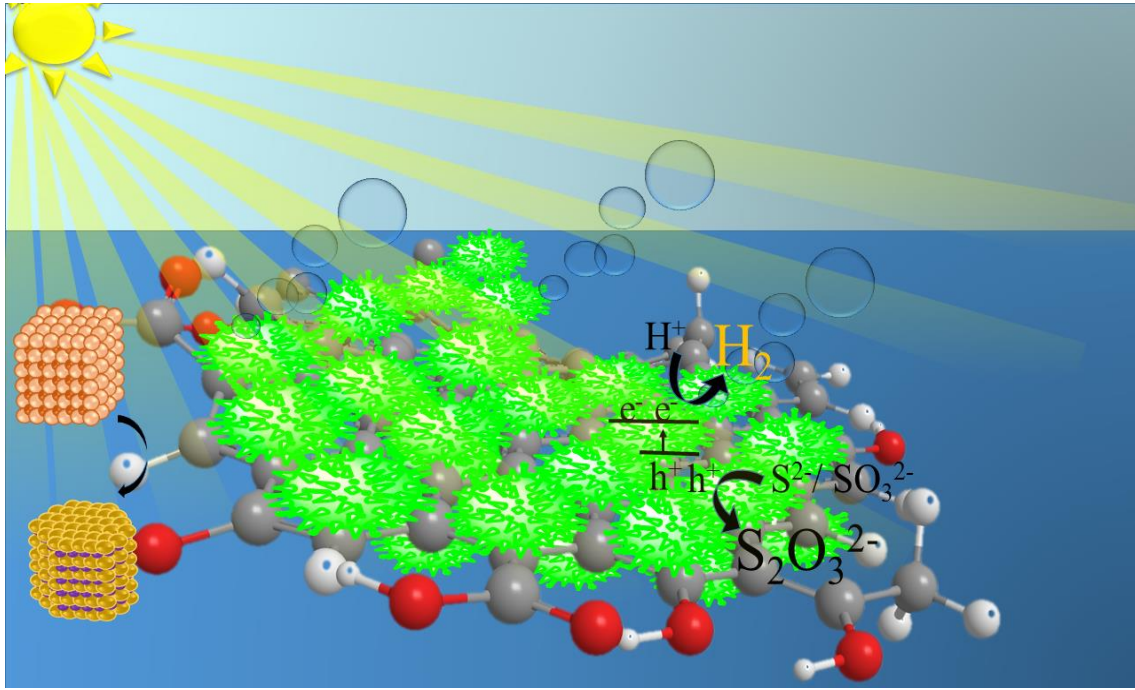
3.3. Solvothermal metot ile sentezlenen ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü $\text{RGO}-\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ fotokatalizörlerinin, karakterizasyonları, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları

Solvothermal metot ile sentezlenen $\text{RGO}-\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompoziti, fotodepozisyon tekniği kullanılarak Ru ve Rh ko-katalizörleri ile yüklenmiştir. Pt yüklü $\text{RGO}-\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompozitine alternatif olarak Ru ve Rh ko-katalizörleri ile yükleme yapılarak Pt'e göre maliyetin azaltılması ve fotokatalitik aktivitenin artırılması amaçlanmıştır. Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonları XRD, DRS, EDS, SEM, TEM, HRTEM, RS, ve PL analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. $\text{RGO}-\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}-(\text{Pt}, \text{Ru} \text{ ve } \text{Rh})$ nanokompozitleri PC ve PEC sistemlerinde kullanılmak üzere temel parametreleri optimize edilmiştir.

Fotokatalizörlerin, fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Bu prosese göre nanokompozit, ışığı absorpladığında nanokompozitin üzerinde yük ayrımı gerçekleşir ve ardından değerlik bandında S^{2-} türleri S_2^{2-} türlerine dönüşür. İletkenlik bandında ise H^+ 'dan H_2 indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Bu

mekanizmada Ru, Rh ve Pt ko-katalizörleri üzerinde de H₂ üretimi gerçekleşir. Kullanılan RGO, elektron transferini hızlandırarak ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon olasılığını azaltarak suyun H₂'na indirgenmesini kolaylaştırır.

PCHER öncesi ve sonrası yapılan karakterizasyonlar ile Pt dışındaki Ru ve Rh, ko-katalizörlerin de PIPT etkisi araştırılmıştır.



Şekil 3. 16. Güneş simülatörü aydınlatması altında RGO içeren nanokompozitteki yük transfer mekanizmasının şematik gösterimi.

3.3.1. XRD karakterizasyonları

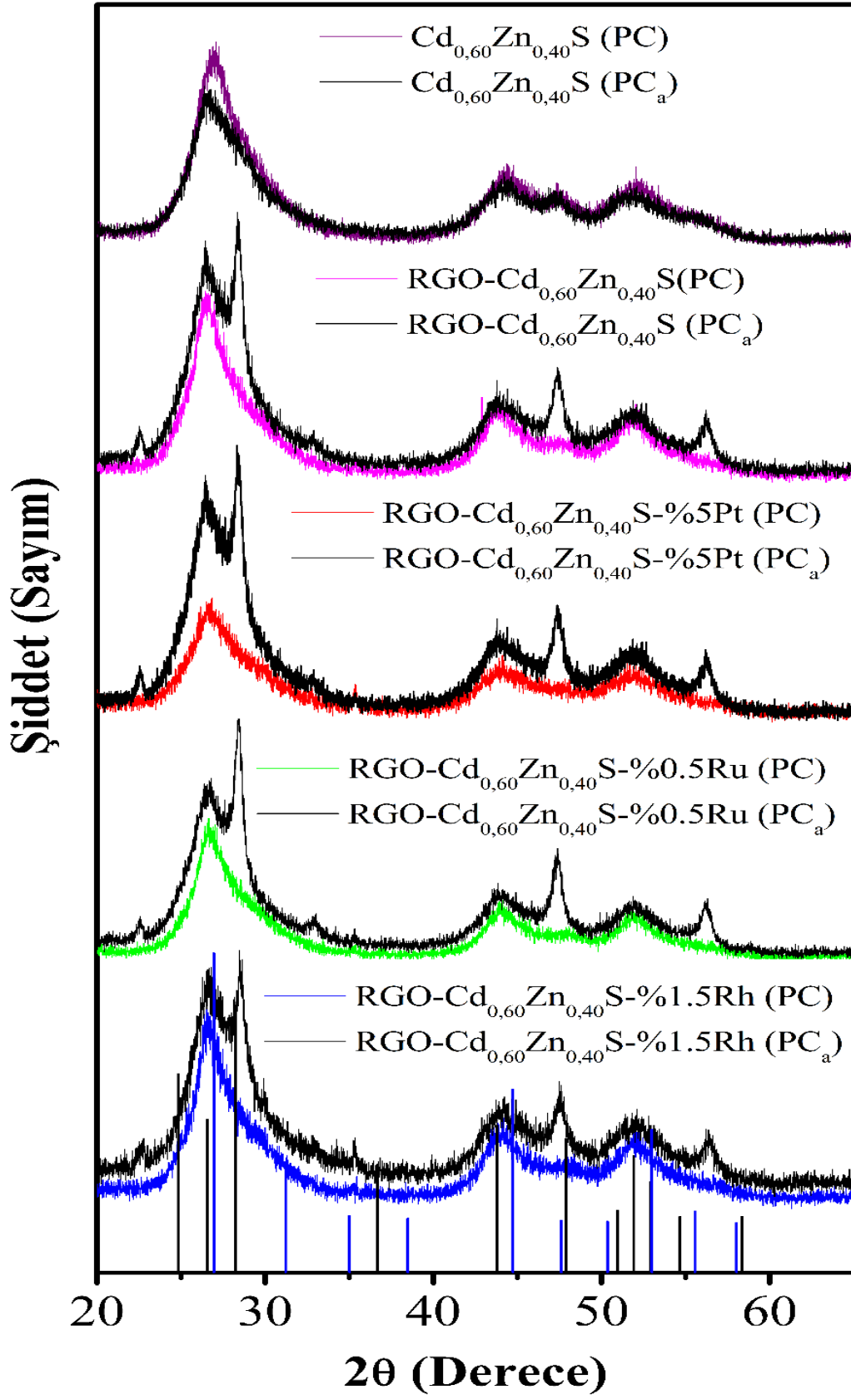
Malzemelerin kristal yapısı, boyutu ve morfolojisi, hazırlanan fotokatalizörün kararlılığını ve aktivitesini doğrudan etkilemektedir. Örneklerin kristal fazını belirlemek için XRD yapıları incelenmiştir. Şekil 3.17’de Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Ru ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Rh nanokompozitlerinin PCHER öncesi ve sonrasındaki XRD yapıları gösterilmiştir.

Şekil 3.17’ den açıkça kübik fazlı nanokompozitlerin PCHER sonrası alınan ölçümler sonrasında hekzagonal faza dönüştükleri görülmüştür. Fakat RGO içermeyen Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin PCHER öncesi ve sonrasındaki spektrumunda bir

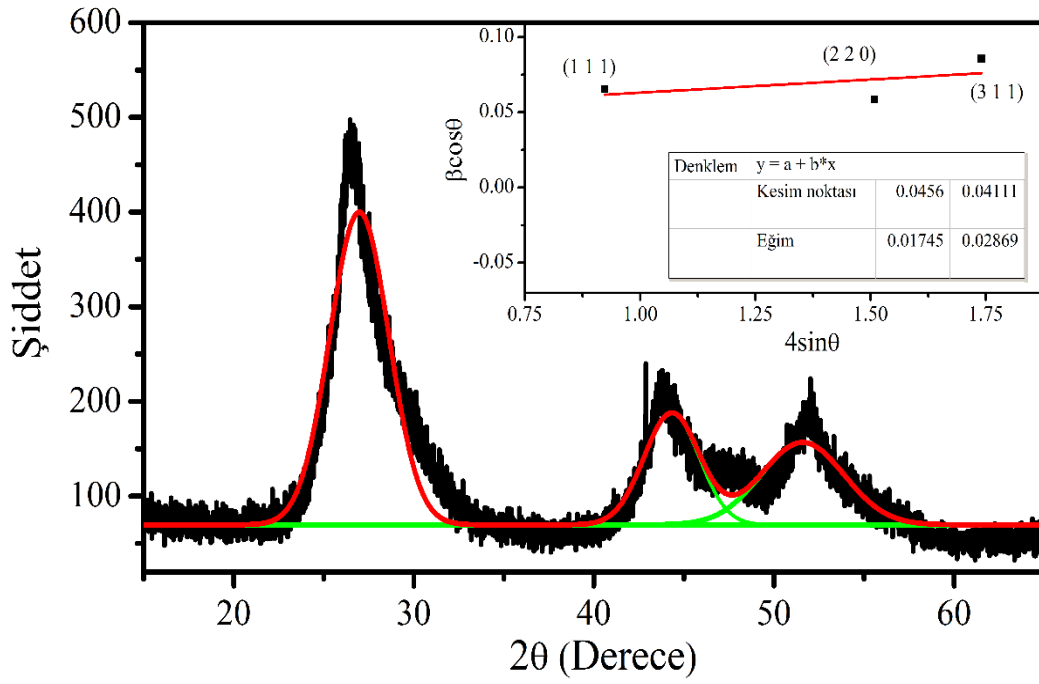
değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç, PIPT reaksiyonunun ko-katalizör etkisiyle değil RGO' nun varlığıyla ilişkili olduğunu göstermiştir. M.C. Warren ve ark. yapıdaki küçük gerginliklerin (strain) kübik fazdan ortorombik faza geçişi başlatabileceğini bildirmişlerdir [209]. Bu PIPT'i başlatıcı gerginliklerin RGO'nun fonksiyonel grupları (karboksil, epoksi vb.) ile kararsız kübik yapılu $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompoziti arasındaki etkileşimden dolayı meydana gelmiş olduğu düşünülmektedir. Bir örnek olarak RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompoziti üzerinde PCHER öncesi (PC) ve PCHER sonrası (PC_a) foto uyarımlı faz değişimi ayrıntılı olarak Şekil 3.18 ve 19' da gösterilmiştir.

Şekil 3.19' da gösterildiği gibi RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ (PC), $26,97^\circ$; $44,32^\circ$ ve $51,59^\circ$ de (1 1 1), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelen üç baskın difraksiyon piki vermiştir. Nanokompozitlerin kristal boyutları Debye-Scherrer ve Williamson-Hall (W-H) denklemlerine göre Tablo 3.2' de verilmiştir. Ayrıca W-H analizi PIPT etkisinin pik genişliğine ve yapıdaki gerginlikler üzerine etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

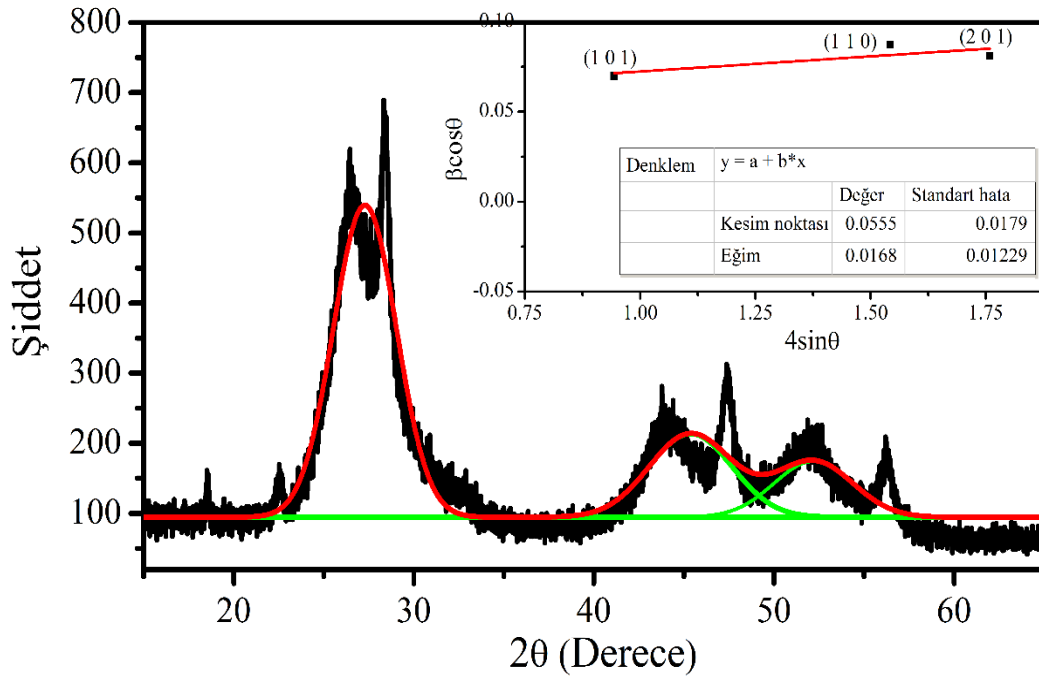
$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_v} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (3.11)$$



Şekil 3. 17. Fotokatalizörün XRD sonuçları.



Şekil 3. 18. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin XRD yapısı ve W-H grafiği (grafiğin içindeki).



Şekil 3. 19. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PCa) nanokompozitinin XRD yapısı ve W-H grafiği (grafiğin içindeki).

Tablo 3. 2. Fotokatalizörlerin kristal boyutları ve bant aralıkları.

Nanokompozitler	Debye-Sherrer	Williamson Hall	Bant aralıkları (eV)	FWHM		
	D (nm)	D(nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$	X ₁	X ₂	X ₃
Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC)	2,10	3,09	2,096	2,34	3,89	4,39
Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a)	2,00	2,96	1,900	2,34	4,10	4,40
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC)	2,08	2,99	1,745	2,44	3,86	3,61
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a)	1,98	2,49	1,682	2,42	4,12	5,42
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC)	1,98	1,99	1,765	2,42	4,13	3,86
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC_a)	1,95	1,96	0,108	2,19	4,22	5,42
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru (PC)	2,07	3,20	1,971	2,45	3,95	3,36
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru (PC_a)	2,00	2,51	1,770	2,43	4,08	5,57
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Rh (PC)	2,10	3,14	1,789	2,45	3,86	3,36
RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Rh (PC_a)	1,87	1,73	0,310	2,25	4,37	5,46

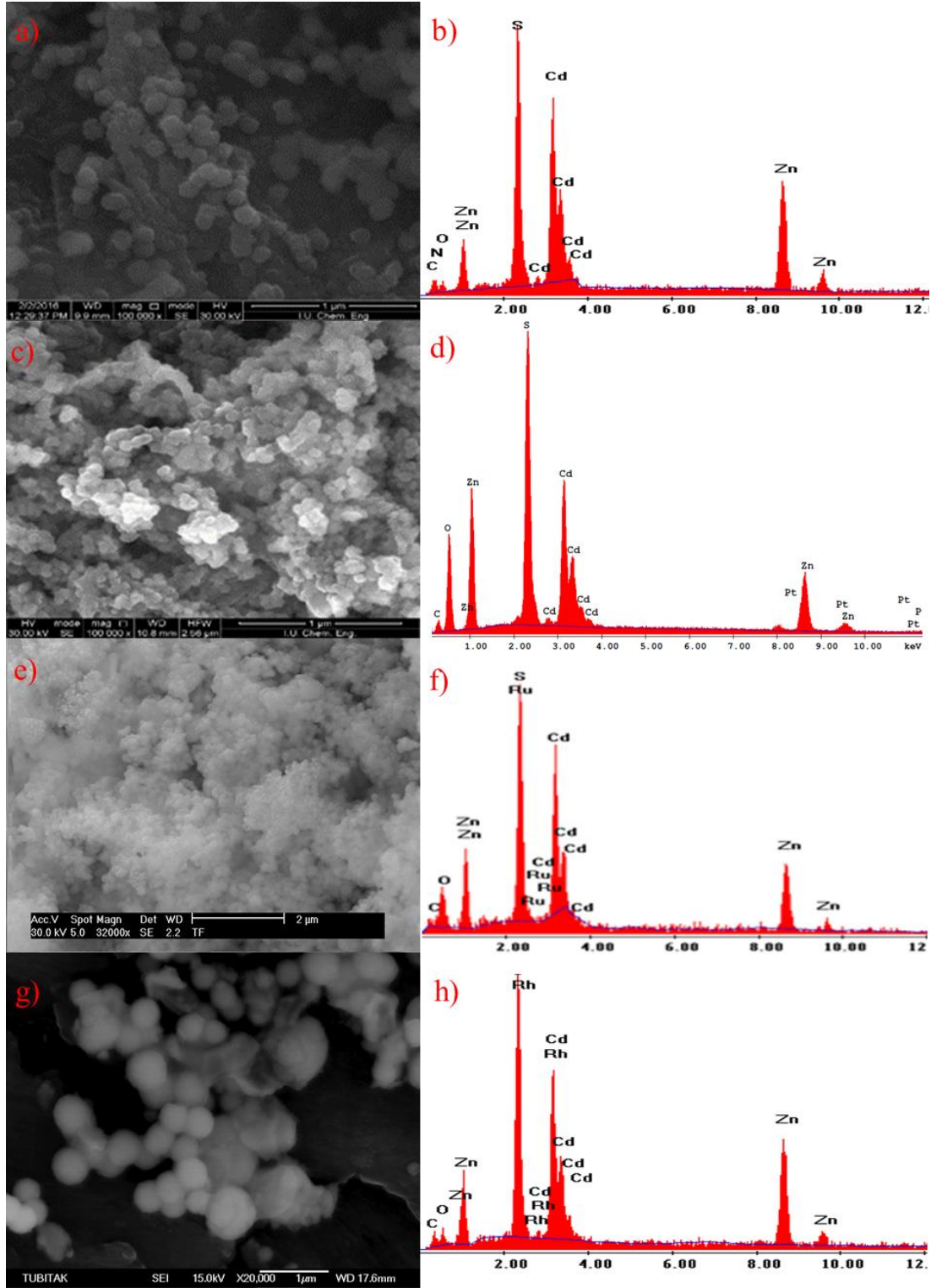
W-H grafiği X-ekseni boyunca $4 \sin \theta$ ve y-ekseni boyunca $\beta \cos \theta$ alınarak elde edilmiştir. W-H modelinde gerilim (ϵ) ve kristal boyutu (D_v), XRD grafiğinin doğrusal uyumlamasıyla, sırasıyla eğimden ve kesim noktasından hesaplanır. Şekil 3.18 ve 19’ da verilen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) nanokompozitinin W-H’ e göre hesaplanan gerilim ve kristal boyutu değerleri, sırasıyla $1,745 \times 10^{-2}$ ve 2,99 nm’dir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a) nanokompoziti 27,28°; 45,37° ve 52,19° de (1 0 1), (1 1 0) ve (2 0 1) düzlemlerine

karşılık gelen üç baskın difraksiyon piki vermiştir (Şekil 3.19). Ayrıca bu üç baskın pikin yanında yeni pikler vermiştir. Bu yeni XRD pikleri hekzagonal faz ile eşleşmektedir [206]. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a) nanokompozitinin gerilim ve kristal boyutu değerleri, sırasıyla $1,682 \times 10^{-2}$ ve 2,46 nm olarak hesaplanmıştır. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a) nanokompozitlerinin XRD sonuçlarının kaydedeğer ölçüde farklı olduğu görülmüştür. Difraksiyon piklerinde kayma, yeni piklerin çıkması, gerilim değerlerinin azalması, piklerin genişlemesi ve kristal boyutunda azalma PIPT etkisi ile kübik fazdan hekzagonal faza geçişi desteklemiştir.

3.3.2. SEM, EDS, TEM, HRTEM, SAED ve FFT ile karakterizasyonu

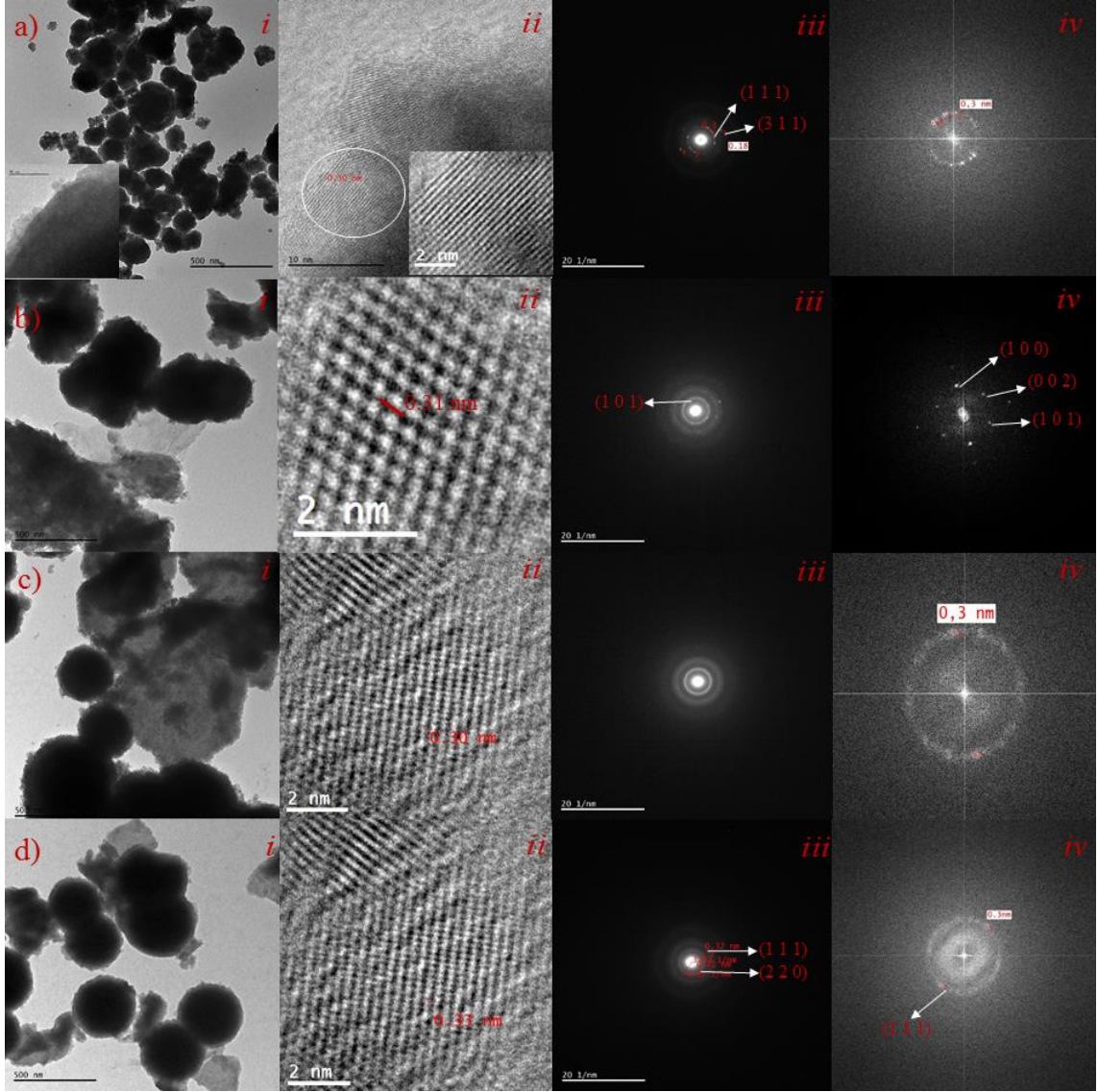
Sentezlenen kompozitlerin PCHER öncesi parçacık özellikleri, bileşim yapısı SEM, EDS, TEM ve HRTEM ölçümleri ile incelenmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Ru ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Rh nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.20a,c,e ve g’de verilmiştir. SEM mikrogafiklerinden ko-katalizör yüklenmesi ile katalizörlerin tanecik boyutunda büyüme olduğu gözlenmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin tanecik boyutu yaklaşık 45 nm iken ko-katalizör yüklenmesi ile tanecik boyutunun yaklaşık 100 ile 120 nm arasında olduğu gözlenmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitine ko-katalizörlerin başarılı bir şekilde yüklendiği EDS analizi ile ispatlanmıştır. Ayrıca düşük miktarlarda ko-katalizör yüklenmesi nedeniyle SEM görüntülerinde görüntülenemeyen Pt, Ru ve Rh’un varlığı EDS analizi ile belirlenmiştir.

Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin TEM, HRTEM görüntüleri ve SAED, FFT yapıları Şekil 3.21’de verilmiştir. Nanokompozitlerin yapılarının aydınlatılmasının yanı sıra PIPT etkisini araştırmaya yönelik PCHER sonrasındaki ürünün TEM, HRTEM görüntüleri ve SAED, FFT yapıları da verilmiştir (Şekil 3.21i,ii,iii,iv). Hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 3.21i’de verilmiştir. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin tanecik boyutlarının farklı olduğu TEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt (PC), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Pt (PC_a), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Ru (PC) ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-Rh(PC) nanokompozitlerinin HRTEM görüntüleri katalizörlerin kafes örgü (lattice fringes) yapılarının boyutlarını açıkça göstermektedir (Şekil 3.21ii).



Şekil 3. 20. Fotokatalizörlerin SEM görüntüleri a) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (100.000x), c) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt(100,000x) e) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru (32,000x) g) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5Rh(20,000x); Fotokatalizörlerin EDS spektrumları b) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, d) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt f) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru g) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5Rh.

Kübik $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ' e ait (1 1 1), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelen üç farklı kafes örgü yapısı Şekil 3.21a,c,dii'de gözlenirken Şekil 3.21aii'de hekzagonal $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ' e ait (1 0 1), (1 1 0) ve (2 0 1) düzlemlerinde kafes örgü yapısı gözlenmiştir. Kafes örgü yapısındaki düzlemler arası mesafe (1 1 1) düzlemindeki kübik yapı için 0,30 nm iken (1 0 1) düzlemindeki hekzagonal yapı için 0,31 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile de uyum içerisindedir. SAED yapı analizi, yapının tamamının değerlendirilmesi için gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.21iii). SAED sonucuna göre nanokompozitlerin kristal yapıları belirlenmiştir. Ayrıca, SAED sonuçları, 0,328 nm; 0,260 nm; 0,177 nm ve 0,187 nm, d-mesafe (d-spacing) (atomların paralel düzlemler arasındaki mesafesi) değerlerine karşılık gelen (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1) ve (3 1 0) düzlemleri PCHER öncesi kübik yapıları CdZnS varlığını da desteklemiştir (Şekil 3.21a,c,d iii). Nanokompozitlerin kristal yapılarını daha fazla desteklemek adına FFT analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.21iv). PCHER öncesi nanokompozitlerin SAED ve FFT karakterizasyonları birbirine benzer davranış gösterirken PIPT sonrasında önemli ölçüde d-mesafe değerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca XRD sonuçları, SAED ve FFT yapı analizleri ile desteklenmiştir.

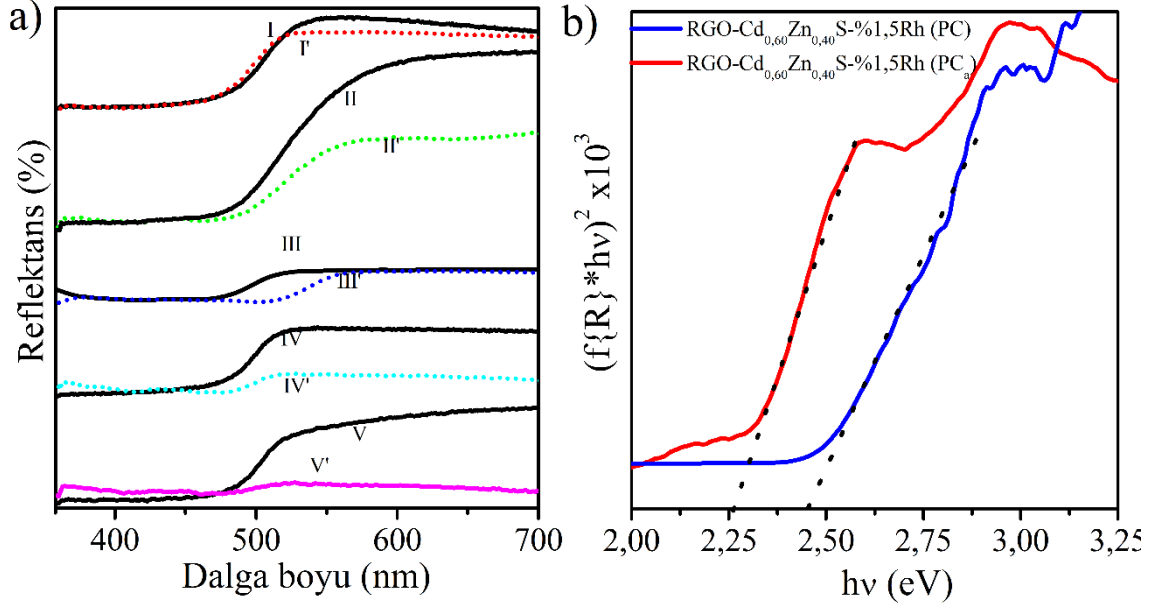


Şekil 3. 21. (i) TEM görüntüleri (500 nm), (ii) HRTEM görüntüleri (2 nm), (iii) SAED yapıları, (iv) FFT yapıları a) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt, b) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC_a), c) RGO- Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru, d) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5Rh.

3.3.3. Fotokatalizörlerin DRS karakterizasyonları

Nanokompozitlerin DRS analizi 300-800 nm arası kaydedilmiştir. Şekil 3.22a’da gösterildiği gibi nanokompozitlerin reflektans spektrumları PCHER öncesinde ve sonrasında kaydedilmiştir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin PCHER sonrasında reflektans spektrumunda güneş spektrumunun mavi bölgesine doğru kayma olduğu gözlenmiştir Nanokompozitlerin bant aralıkları, DRS grafiğinden türetilen verilerin Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak hesaplanması ile Tauc grafiğinden belirlenmiş olup Tablo 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.22b, Rh yüklü nanokompozitin bant aralığının

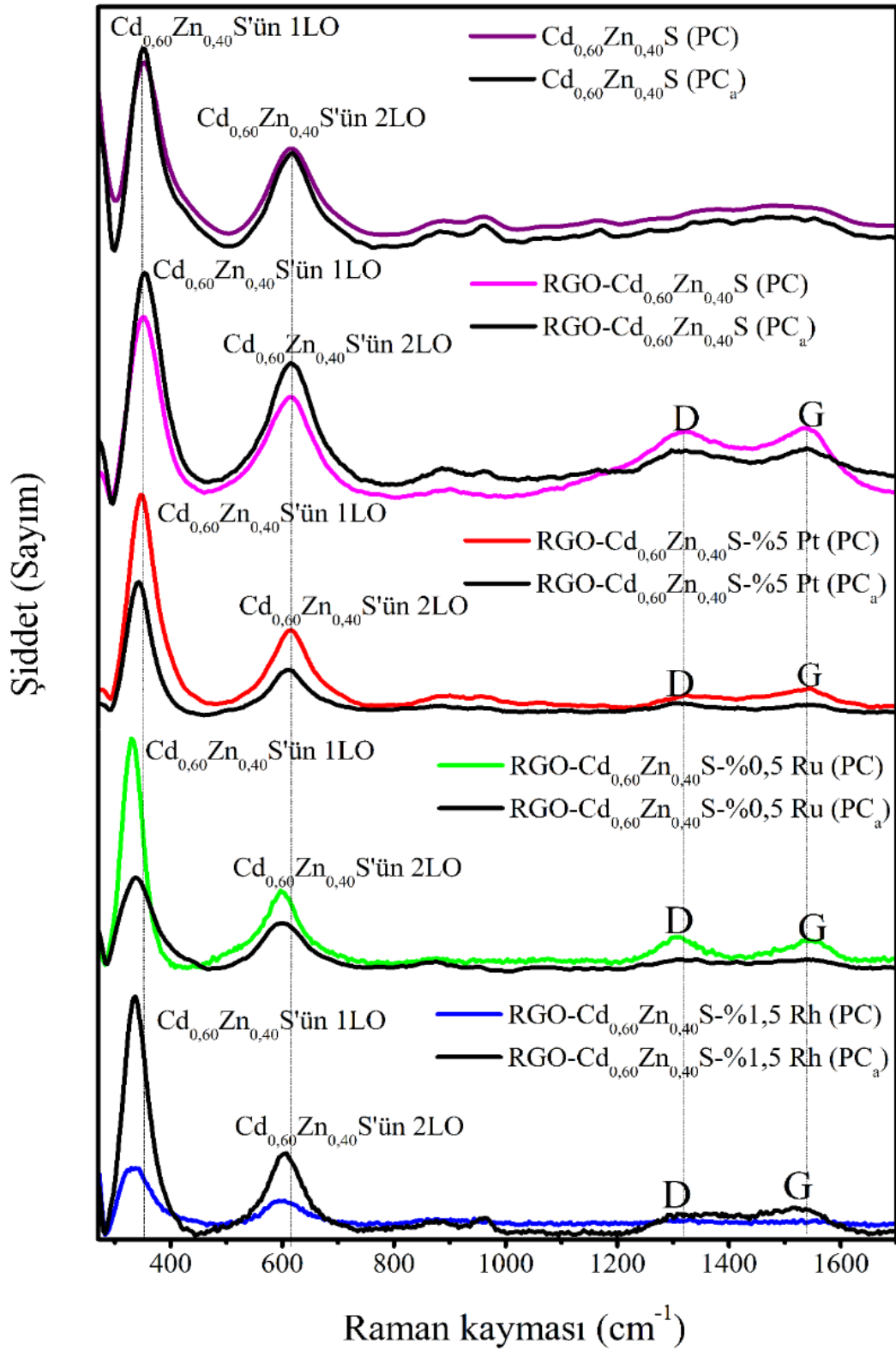
PCHER'den önce ve sonrasında 2,45 eV'den 2,25 eV'ye değiştiğini net bir şekilde göstermiştir. Ko-katalizör yüklü RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitlerinin PCHER reaksiyonu öncesi ve sonrası bant aralıklarındaki değişim PIPT prosesini desteklemiş ve yapının kübik fazdan hekzagonal faza geçtiğini desteklemiştir.



Şekil 3. 22. a) Nanokompozitlerin DRS analizi; I: Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC), I': Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a), II: RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC), II': RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a), III: RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC), III': RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt (PC_a), IV: RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru (PC), IV': RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ru (PC_a), V: RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5Rh (PC), V': RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5Rh (PC_a), b) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5 Rh (PC) ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%1,5 Rh (PC_a) nanokompozitleri için Tauc grafiği.

3.3.4. Fotokatalizörlerin RS karakterizasyonları

Nanokompozitlerin Raman karakterizasyonları hem yapının aydınlatılması hem de PCHER süresince meydana gelen değişimleri gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.23). LO ışınları yoluyla fotokatalizörün pik pozisyonu ve genişliğinin belirlenmesi fotokatalizörlerin boyutu, yapının mükemmelliği ve yüzey şartları hakkında bilgi almak amacıyla kullanılmaktadır [207, 208]. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) için 349,27 ve 596,20 cm⁻¹ de iki tipik titreşim piki ve RGO' ya ait 1313,29 ve 1536,46 cm⁻¹ de D ve G bantları gözlenmiştir.

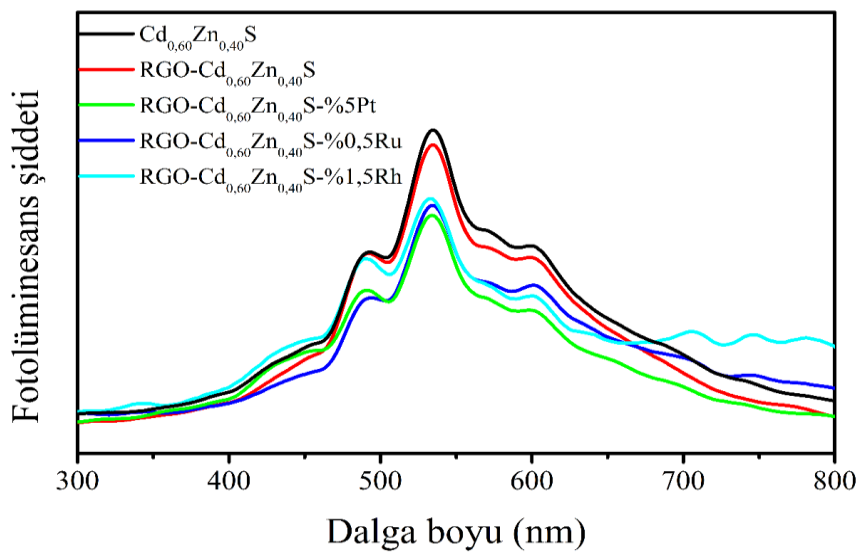


Şekil 3. 23. Nanokompozitlerin RS grafiği.

Ko-katalizör yüklü ve RGO içeren nanokompozitlerle $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ kıyaslandığında RGO'nun, Raman spektrumlarında kaymaya sebep olduğu gözlenmiştir. Ko-katalizörün molekül kütlesine ($M_{\text{Pt}} > M_{\text{Rh}} > M_{\text{Ru}}$) bağlı olarak da kaymanın derecesi değişiklik göstermiştir. PCHER sonrası Raman spektrumlarında 1 LO pikinin mavi bölgeye kayması ile birlikte şiddetinde azalma gözlenirken 2 LO piklerinde kayma olmaksızın şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca, PCHER sonrası RGO'ya ait bantların I_D/I_G oranının değişimi de RGO üzerinde indirgenmemiş türlerin ışığa maruz kaldığı sürece indirgenmediğini göstermektedir. Nanokompozitlerin Raman spektrumları PCHER süresince RGO'nun etkisiyle PIPT' in meydana geldiğini desteklemiştir.

3.3.5. Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü nanokompozitlerin PL karakterizasyonları

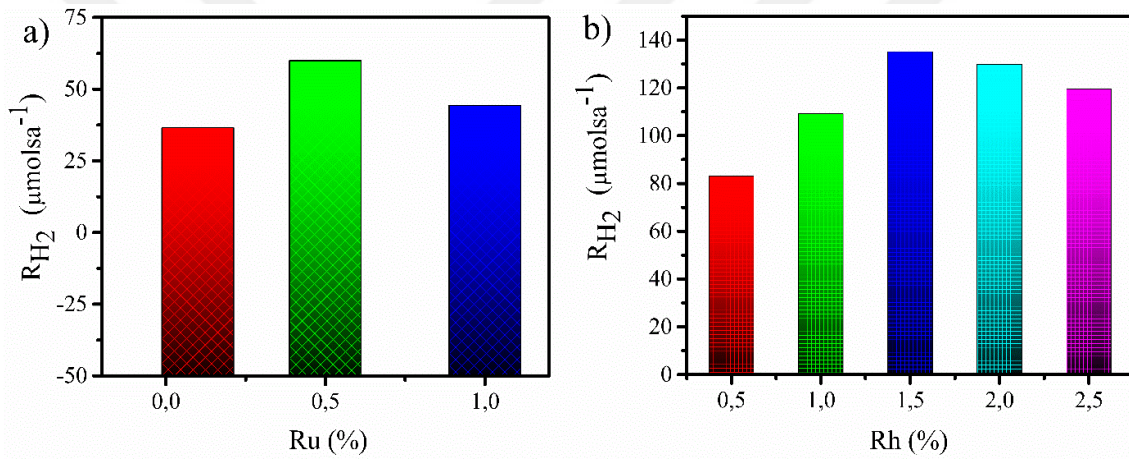
Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü nanokompozitlerin PL spektroskopileri, fotokatalizörün yapısındaki ışıkla uyarım sonucu oluşan yüklerin ve yük transferinin gözlemlenmesi için gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.24). Saf CdZnS 'ün aksine 400-700 nm dalga boyu aralığında nanokompozitlerin PL şiddeti küçük bir maviye kayma ile azalmıştır. Bu değişim ko-katalizörlerin ve RGO'nun uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin ayrımını ve taşınmasını kolaylaştırdığını göstermektedir. Özellikle, RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%5Pt ve RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%1,5Rh nanokompozitlerinin PL piklerinin şiddetinin azalması oluşan elektron ve boşlukların rekombinasyon hızının düştüğünü göstermiştir.



Şekil 3. 24. Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü nanokompozitlerin PL spektrumları.

3.3.6. Fotokatalizörlerin optimizasyonu ve fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları

Nanokompozite ko-katalizör yükleme yaklaşımı fotokatalitik hidrojen üretim performansını arttırmak için etkin bir yöntemdir. Çeşitli ko-katalizör yükleme tekniği arasında fotodepozisyon tekniği pratik, ucuz ve hızlı olmasından dolayı diğer tekniklere göre üstünlük sağlamaktadır. Ko-katalizör yüklemesi nanokompozit üzerinde H_2 üretim reaksiyonunun gerçekleşmesi için aktif yer sağlamaktadır [94, 210]. Fakat ko-katalizörün miktarının fazla yüklenmesi, PCHER performansının artmasının aksine fotokatalizörün absorpsiyon yeteneğini ve fotokatalitik aktivitenin azalmasını sağlamaktadır. Bu sebeple, güneş simülatörü aydınlatması altında PCHER süresince maksimum aktiviteye ulaşmak için nanokompozitlere yüklenen ko-katalizörlerin optimum miktarları belirlenmiştir.

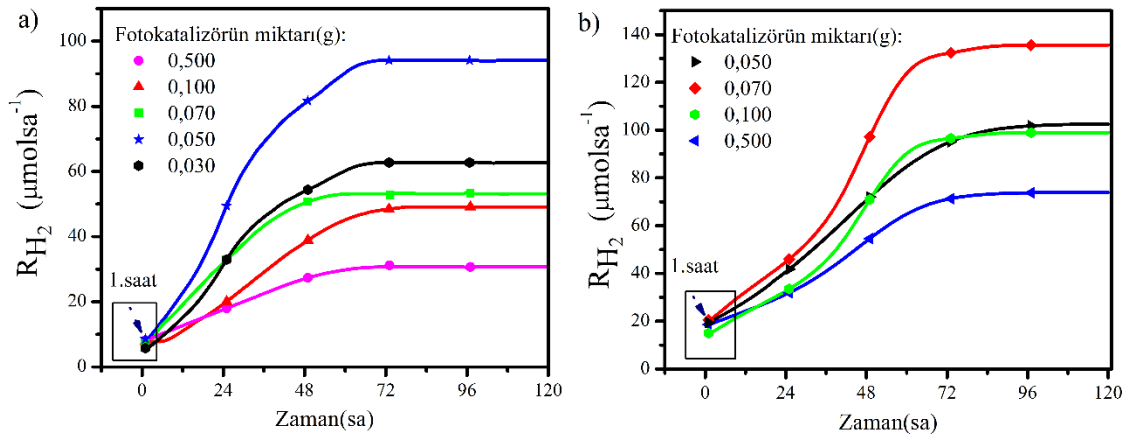


Şekil 3. 25. Farklı oranlarda ko-katalizör yüklü fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.

Şekil 3.25' te, RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ (0,070 g) nanokompozitinin pH:13,0'deki 0,350 M Na_2S ve 0,250 M Na_2SO_3 kurban elektrolit varlığında, Ru ve Rh ko-katalizörleri ile farklı oranlarda fotodepozisyon metodu kullanılarak yüklenmesi sonucu fotokatalitik hidrojen üretim performansları verilmiştir. Fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları sonucunda %0,5 Ru yüklü RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ ve %1,5 Rh yüklü RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ fotokatalizörleri ile maksimum verim elde edilmiştir (Şekil 3.25 a ve b).

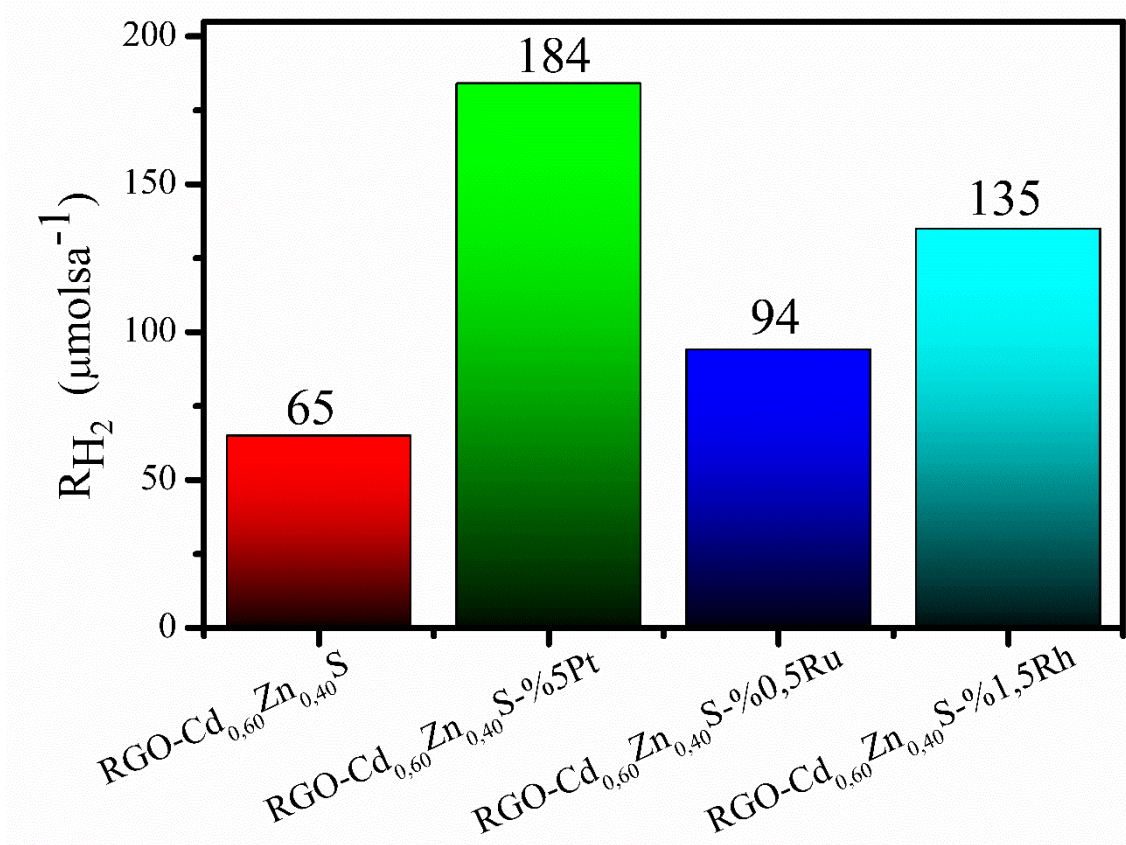
Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerinin reaktörde kullanılan maksimum hidrojen üretimini sağlayan optimum miktarının analizi 120 saatlik deney süresince belirlenmiştir (Şekil 3.26). pH:13'deki 0,350 M Na_2S ve 0,250 M Na_2SO_3 kurban elektrolitlerin varlığında RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ -%5Pt, RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ -%0,5Ru ve RGO- $Cd_{0,60}Zn_{0,40}S$ -

%1,5Rh katalizörlerinin optimum miktarları, sırasıyla 70 mg, 50 mg ve 70 mg olarak belirlenmiştir. Optimizasyon ve fotokatalitik reaksiyonlar süresince hidrojen üretimin zamana bağlı olarak giderek artması yaygın bir durum değildir. Normal şartlarda zaman ile fotokatalizörün fotokatalitik performansının azalıp kararlılığının kaybolması beklenir. Fakat bu fotokatalizörlerin zamana bağlı olarak fotokatalitik performansları sürekli artmış ve belirli bir süreden sonra sabit bir duruma gelmiştir. Bu durum fotokatalizörlerin kristal yapısının değişimine bağlı olarak kararsız kübik fazlı fotokatalizörlerin kararlı hekzagonal faza geçtiğinin göstergesidir.



Şekil 3. 26. Güneş similatör aydınlatması altında fotokatalizörlerin optimum miktar analizi.

Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin fotokatalitik hidrojen üretim hızları Şekil 3.27’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ fotokatalizörünün hidrojen üretim hızı %8,5 kuantum verimi ile $65 \mu\text{molsa}^{-1}$ iken RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%5Pt’nin %24,1 kuantum verimi ile $184 \mu\text{molsa}^{-1}$, RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%0,5Ru’ nun %22,2 kuantum verimi ile $94 \mu\text{molsa}^{-1}$ ve RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%1,5Rh’nin %23,3 kuantum verimi ile $135 \mu\text{molsa}^{-1}$ hidrojen üretim hızlarına ulaşmışlardır. Şekil 3.27’ de görüldüğü gibi sadece %1,5 oranında Rh ko-katalizörü ile yüklenmiş fotokatalizör, %5 Pt yüklü fotokatalizörden sonra en yüksek hidrojen üretim hızına sahiptir. Bu sonuç alternatif ko-katalizör olarak daha ekonomik olan Rh kullanılabileceğini göstermiştir.

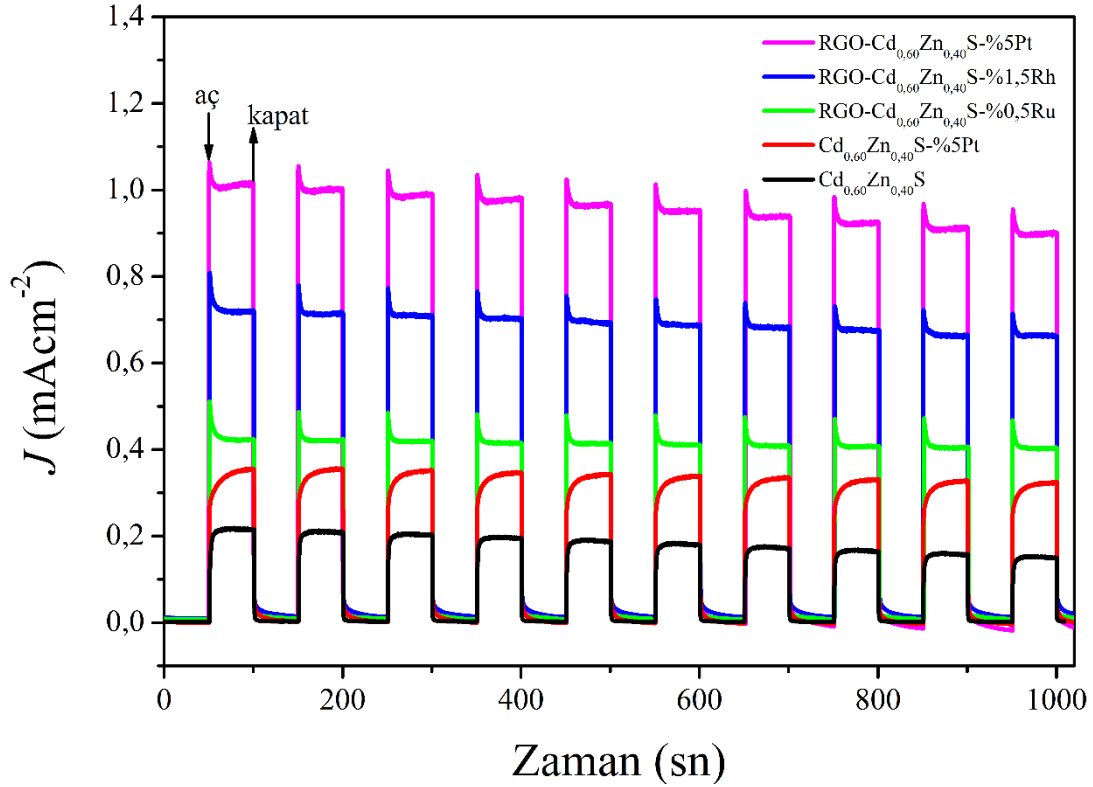


Şekil 3. 27. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin güneş simülatörü aydınlatması altında fotokatalitik hidrojen üretim hızları.

3.3.7. Fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları

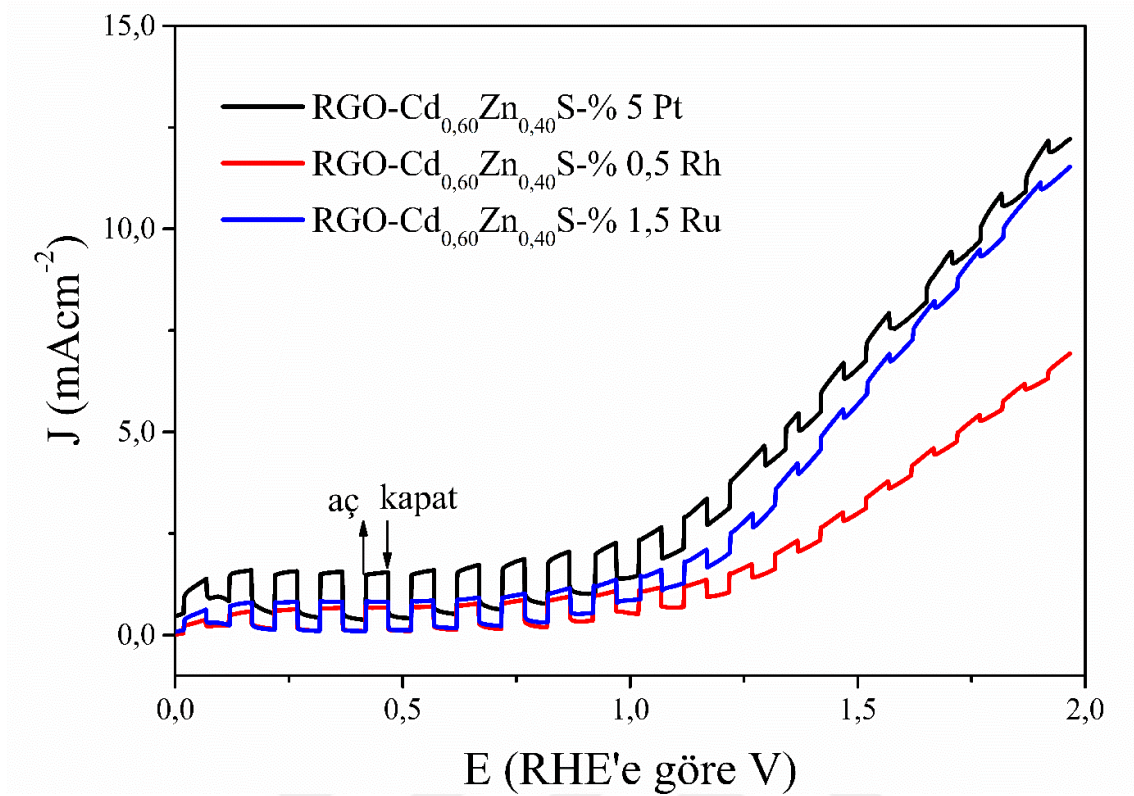
Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü nanokompozitlerin fotoelektrokimyasal karakterizasyonları kronoamperometri ve doğrusal tarama voltametresi kullanılarak aydınlatılmıştır. Şekil 3.28 ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin fotoelektrotlarının Na₂S/Na₂SO₃ elektrolit ortamında akım yoğunluğu-zaman grafiklerini göstermektedir. 50 saniye aralıklarla güneş simülatörünün tekrarlı olarak açılıp kapanması sonucu ölçümler kaydedilmiştir. Kullanılan elektrotlar arasında, ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt elektrot 1,06 mAcm⁻² akım yoğunluğu ile maksimum etki göstermiştir. ITO/RGO-Cd_{0,6}Zn_{0,4}S-%1,5Rh ve ITO/RGO-Cd_{0,6}Zn_{0,4}S-%0,5Ru elektrotlar 0,81 ve 0,50 mAcm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Fotoakımın, fotonla uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin difüzyonu ve yük taşıyıcılarının rekombinasyonu olmaksızın meydana geldiği iyi bilinmektedir [211, 212]. Şekil 3.28 incelendiğinde RGO' nun elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon olasılıkları üzerine etkisi net bir şekilde gözlenmektedir. RGO içeren

nanokompozitler, $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompoziti ile karşılaştırıldığında elektron transferinin hızına bağlı olarak akım yoğunluğunda artışa sebep olmuştur. Ayrıca, ışığın tekrarlı aç-kapat yapıldığında fotokatalizörlerin vermiş olduğu fotoakım kararlı olarak devam etmiştir. Bu sonuç fotokatalizörlerin mükemmel yapısal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Ko-katalizörlerin varlığı, daha etkin yük ayrımı ve yük taşınması sonucu daha fazla fotoakımın oluşmasına katkı sağlamıştır.



Şekil 3. 28. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin fotoelektrotlarının akım yoğunluğu-zaman grafiği.

Nanokompozitlerin fotoelektrotlarının doğrusal taramalı voltametri (LSV) sonuçları Şekil 3.29’ da verilmiştir. Görünür ışık altında belirli aralıklarla güneş simülatörünün ışığının aç-kapat yapılması sonucu RHE’e göre 0,00-2,00 V potansiyel aralığındaki akım değişimi belirlenmiştir. Grafiğe göre ITO/RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ -%5Pt elektrot diğerlerine göre daha fazla akım yoğunluğu ve düşük aşırı gerilim göstermiştir. Ayrıca fotoelektrotlar ışığı absorpladığında renk değişimi gözlenmiştir. Bu değişimin PIPT sürecinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. 29. Ko-katalizör yüklü nanokompozitlerin fotoelektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları.

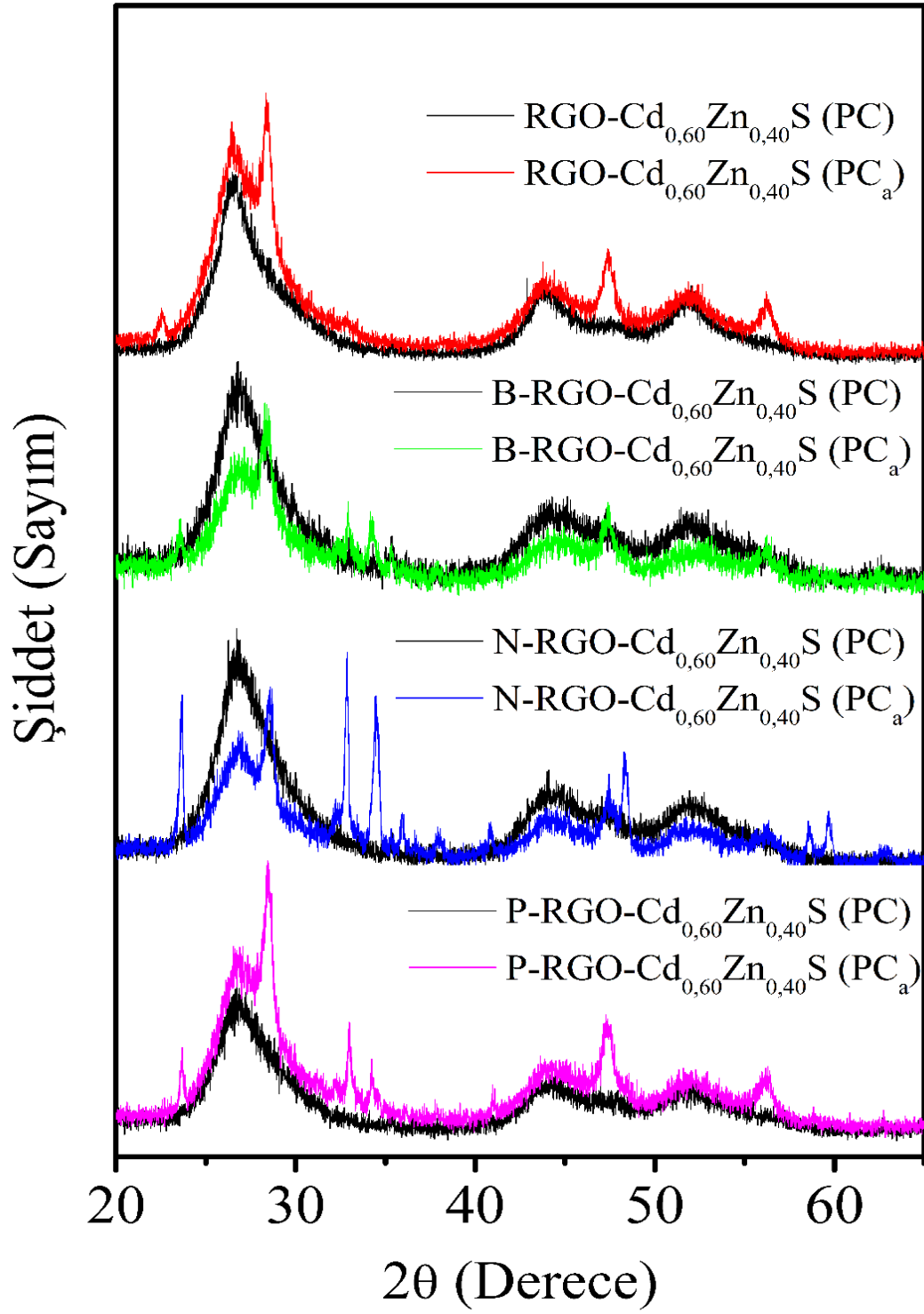
Sonuç olarak; bu çalışma önceki çalışmanın (Bölüm 3.2) devamı niteliğinde olup ko-katalizörün faz değişimi üzerine etkisi araştırılmış ve alternatif ko-katalizörlerin fotokatalitik performansları belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda faz değişimi üzerine ko-katalizörün (Pt, Ru ve Rh) etkisinin olmadığı görülmüştür. Foto uyarımlı faz değişiminin RGO ve elektrolite bağlı olduğu belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin fotokatalitik performansları incelendiği zaman özellikle Rh'un ko-katalizör olarak kullanıldığı fotokatalizörün Pt'e göre düşük oranda kullanılması, daha ekonomik olması, yüksek verim ve hidrojen üretim hızı sergilemesi alternatif ko-katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. PEC çalışmaları ko-katalizörlerin varlığının, daha etkin yük ayrımı, yük taşınması ve fotoakıma sebep olduğunu göstermiştir. Bu parametrelerdeki artış PEC sistemi ile yüksek hidrojen üretim hızlarına ulaşabileceğini göstermektedir.

3.4. Solvotermal metot ile sentezlenen heteroatom katkılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerinin, karakterizasyonları, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları

Heteroatomlarla (B,N ve P) katkılanan RGO içeren Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompoziti solvotermal metotla bir adımda sentezlenmiş olup XRD, RS, SEM, TEM, HRTEM, EDS, SAED, PL ve DRS teknikleri ile nanokompozitin yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

3.4.1. XRD karakterizasyonları

Nanokompozitlerin XRD spektrumları, CuK α radyasyonu altında $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ arasında kaydedilmiştir. PCHER öncesi (RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC), B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC), N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC)) ve PCHER sonrası (RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a), B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a), N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a) ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC_a)) nanokompozitlerin XRD analizi Şekil 3.30'da gösterilmiştir. Heteroatom katkılı nanokompozitler ile katkısız RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S (PC) karşılaştırıldığında nanokompozitlerin spektrumunda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum nanokompozitteki heteroatom katkılı RGO miktarının, XRD analiz sınırı altında kalmasından kaynaklanmaktadır. PIPT etkisiyle PCHER sonrası piklerde önemli ölçüde değişim gözlenmiştir. Fakat $32,85^\circ$ ve $34,19^\circ$ 'de yükselen piklerin heteroatom katkısının nanokompozitin kristal yapısına etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, PCHER öncesi kübik yapılı olan heteroatom katkılı nanokompozitler PCHER sonrasında PIPT etkisiyle hekzagonal fazlı nanokompozitlere dönüşmüşlerdir. Nanokompozitlerin kristal boyutları, gerilim ve pik genişliği (FWHM) değerleri Debye Scherrer [213] ve W-H [214] denklemleri kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.4'de tablolanmıştır. Rita John ve ark. [215] ZnS' e Mn²⁺ katkılادıklarında gerilim değerinde azalma gözleyerek ZnS:Mn²⁺ nanokompozitin emisyon şiddetinin artan tavlama sıcaklığı ile arttığını bildirmiştir. Tablo incelendiğinde hem W-H denkleminde hesaplanan göre elde edilen kristal boyutu ve gerilim değerlerindeki azalmanın heteroatomların RGO tabakası üzerinde meydana getirmiş oldukları bozuklukların etkisinden olduğu düşünülmektedir.



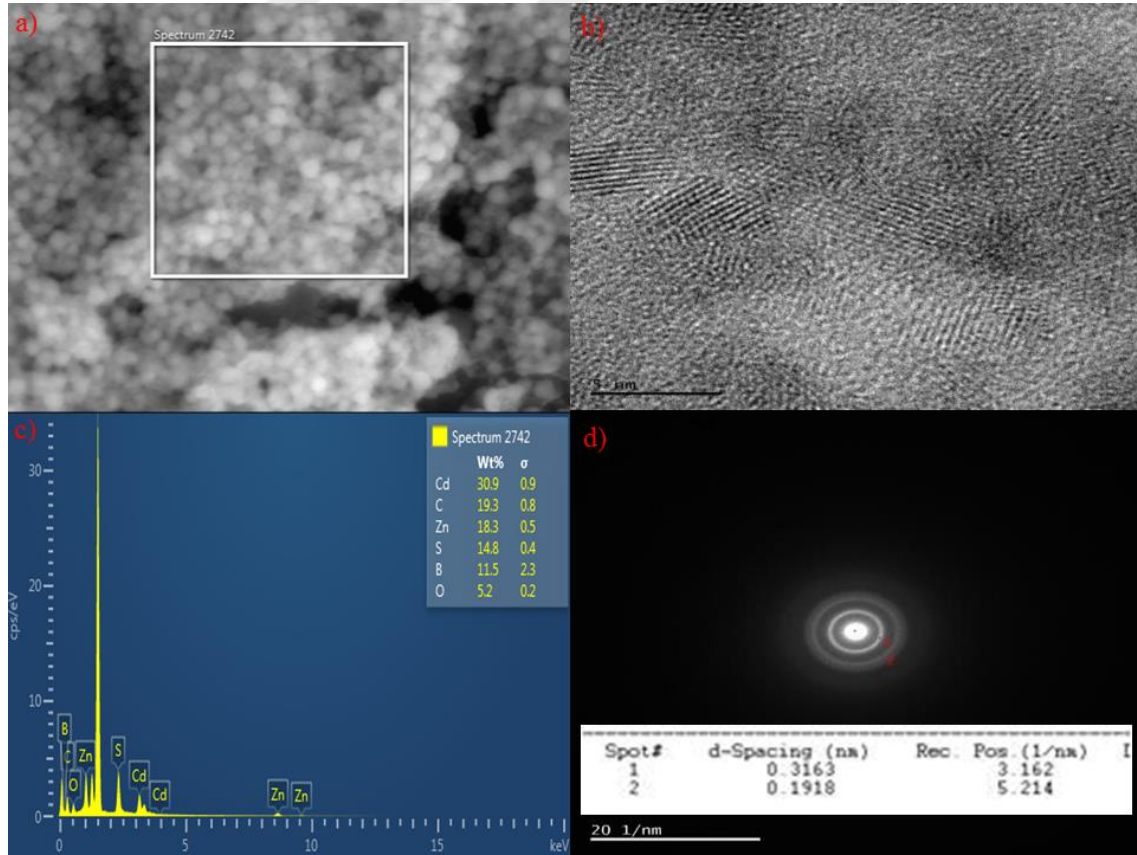
Şekil 3. 30. Heteroatom katkılı RGO-Cd_{0.60}Zn_{0.40}S katalizörlerin XRD sonuçları.

Tablo 3. 3. Literatürde bildirilen fotokatalizörlerin fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim hızlarının özeti.

				PC sistem parametreleri			PEC sistem parametreleri		
Fotokatalizörler	Metot	Elektrolit	Işık şiddeti (Wm ⁻²)	PC hidrojen üretim hızı (μmol sa ⁻¹)	Kararlılık (sa)	AQE (%)	Fotoakım	Elektrolit	Ref.
N-rGO600	Piroliz	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	500	0,96	6 sa		7 μAcm ⁻²	Na ₂ SO ₄	[191]
B-rGO1000	Piroliz	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	500	1,00	6 sa		12 μAcm ⁻²	Na ₂ SO ₄	[191]
P-katkılı grafen(Pt-(P)G-4)	Piroliz	Trietanola min, (TEA)	1,3	3,96	23 sa		-	-	[216]
C, P-katkılı g-C ₃ N ₄	Hidroter mal	Trietanola mine,TEO A	300	74,7	10 sa	2,14	9 μAcm ⁻²	Na ₂ SO ₄ TEOA	[217]
Grafen-Zn _{0,5} Cd _{0,5} S	Hidroter mal		1400	53	12 sa	19,8	0,08 mAcm ⁻²	Na ₂ SO ₄	[218]
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S		Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	1000	65	72 sa	8,50	0,35 mAcm ⁻²	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	[219]
B-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S				73		12,87	0,77 mAcm ⁻²		
N-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S				78		17,87	0,92 mAcm ⁻²		
P-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S				67		10,82	0,55 mAcm ⁻²		
	Solvoter mal								Bu çalışma

3.4.2. Fotokatalizörlerin SEM, EDS, HRTEM ve SAED ile karakterizasyonu

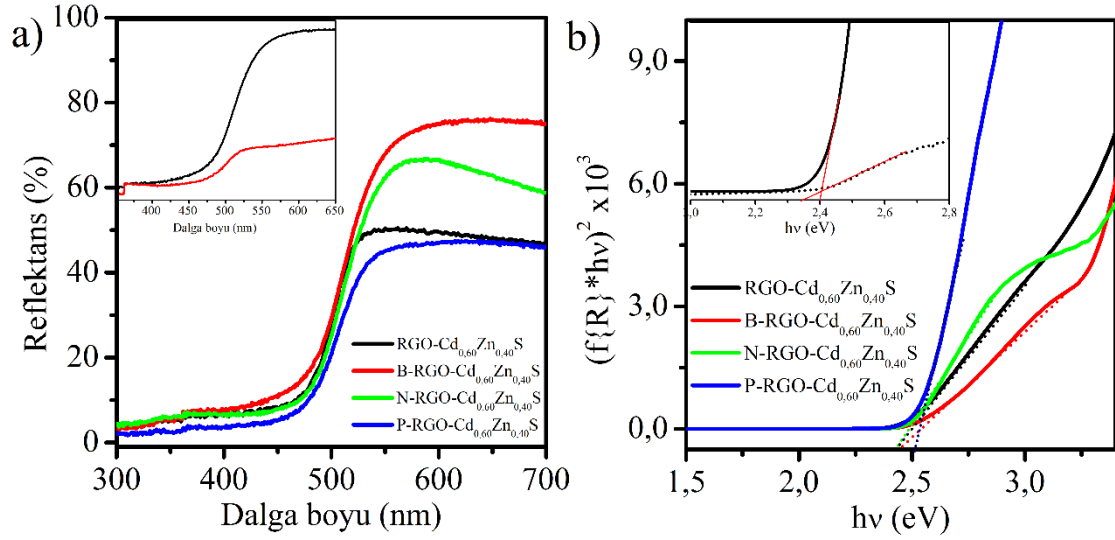
Nanokompozitlerin morfolojik yapısı SEM ve HRTEM ile kristal yapısı EDS ve SAED analizleri ile aydınlatılmıştır. Heteroatom katkılı nanokompozitler benzer morfolojik ve kristal yapıya sahip olduklarından bir örnek olarak B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin SEM, HRTEM, EDS ve SAED analiz sonuçları Şekil 3.31a' da verilmiştir. Bu incelemede tanecik boyutları yaklaşık ~30 nm boyutunda ve küresel taneciklerin homojen bir şekilde dağılmış olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.31b, B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin HRTEM görüntüsünü göstermektedir. B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin d-mesafesi 0,31 nm olarak ölçülmüştür ve bu değer kübik CdZnS'ün (1 1 1) düzlemine karşılık gelmektedir. EDS analiziyle C,O,Cd,Zn,S ve B elementlerinin varlığı ispatlanmıştır (Şekil 3.31c). B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin SAED yapısı kafesdeki düzlemler arası mesafe 0,316 nm ve 0,192 nm olarak (1 1 1) ve (2 2 0) düzlemlerine indekslenmiştir ve XRD analizi ile uyum içerisindedir (Şekil 3.31d).



Şekil 3. 31. a) B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin SEM görüntüsü, b) HRTEM görüntüsü (5 nm), c) EDS yapısı, d) SAED yapısı.

3.4.3. Heteroatom katkılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitlerinin DRS sonuçları

Nanokompozitlerin DRS analizi, heteroatom katkısının optik özellikler üzerine etkisi ve bant aralıklarını belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin reflektans spektrumları oda sıcaklığında 300-700 nm arasında çalışılmıştır. Şekil 3.32a nanokompozitlerin DRS spektrumlarını gösterir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ile karşılaştırıldığında görünür bölgede, B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitlerinin reflektans değerleri artmış iken P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin reflektans değeri azalmıştır. Şekil 3.32' nin içindeki grafik PCHER öncesi ve sonrası B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'ün reflektans spektrumlarını göstermektedir. PCHER'den sonra RGO içeren nanokompozitlerin reflektans spektrumları mavi bölgeye kayar iken Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'ün reflektans spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, heteroatom katkılı RGO'nun yük transferini kolaylaştırmasına atfedilebilir. B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitinin PCHER reaksiyonu öncesi ve sonrası bant aralıklarındaki değişim PIPT prosesini desteklemektedir. Nanokompozitlerin, Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak elde edilen Tauc grafiklerinden (Şekil 3.32) hesaplanan bant aralıkları (E_g) Tablo 3.4' de verilmiştir. Genel olarak heteroatom katkısı ile bant aralığında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 3.32' nin içindeki grafik PCHER öncesi ve sonrası B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S'ün bant aralığı enerjisinin değişimini göstermektedir. RGO'ya heteroatom katkılanması bant aralığı enerji değerinde önemli bir değişime sebep olmamıştır. Ayrıca RGO'ya heteroatom katkılanması PIPT reaksiyonunu etkilemeyip bant aralığının 2,45 eV'den 2,24 eV'ye azalmasını sağlamıştır. Ayrıca, Cd_{0,60}Zn_{0,40}S nanokompozitine heteroatom katkılı RGO'nun varlığı Debye Scherrer ve W-H denklemlerinden hesaplanan kristal boyutu ve gerilim değerlerinde genel olarak azalmaya sebep olmuştur. Bu azalma açıkça PIPT mekanizması desteklemektedir [220].



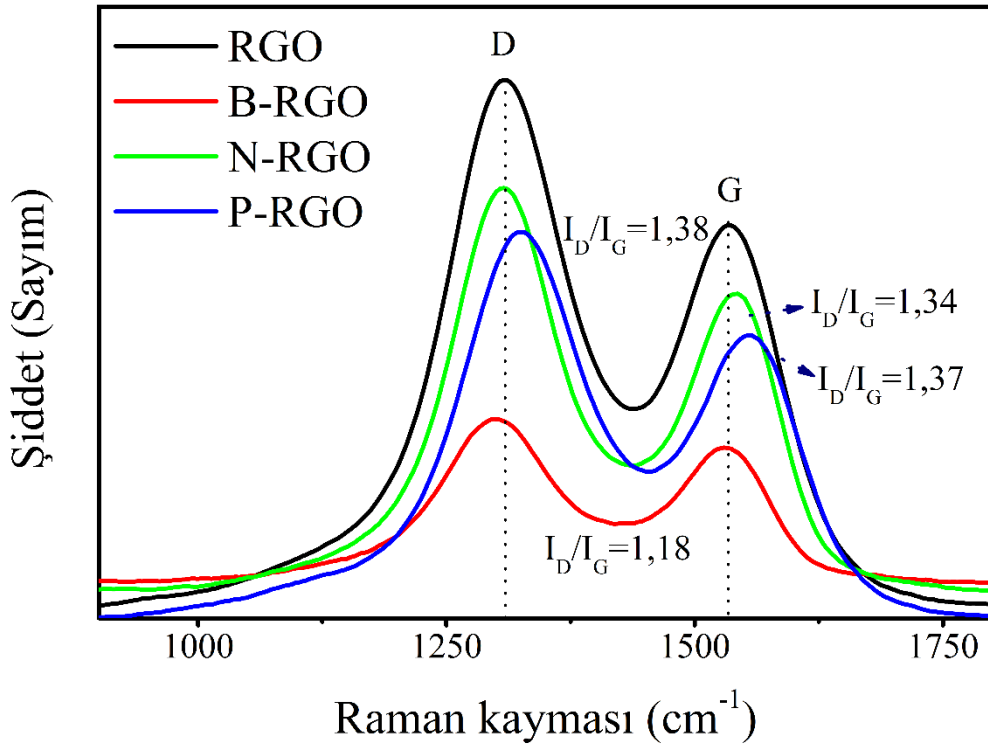
Şekil 3. 32. Nanokompozitlerin a) UV-vis difüz reflektans spektrumları ve b) Fotokatalizörlerin Tauc-grafikleri.

Tablo 3. 4. Nanokompozitlerin bant aralıkları.

Fotokatalizörler	Debye Sherrer	Williamson Hall	Bant aralıkları (eV)	FWHM
	D (nm)	D(nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$	X ₁ X ₂ X ₃
RGO- Cd _{0.60} Zn _{0.40} S	2,08	2,99	1,74	2,44 3,86 3,61 5,45
N-RGO- Cd _{0.60} Zn _{0.40} S	2,01	2,42	1,10	2,43 4,01 4,48 4,95
B-RGO- Cd _{0.60} Zn _{0.40} S	2,02	2,48	1,00	2,45 3,42 4,44 4,98
P-RGO- Cd _{0.60} Zn _{0.40} S	2,04	2,52	1,16	2,51 3,40 4,06 5,12

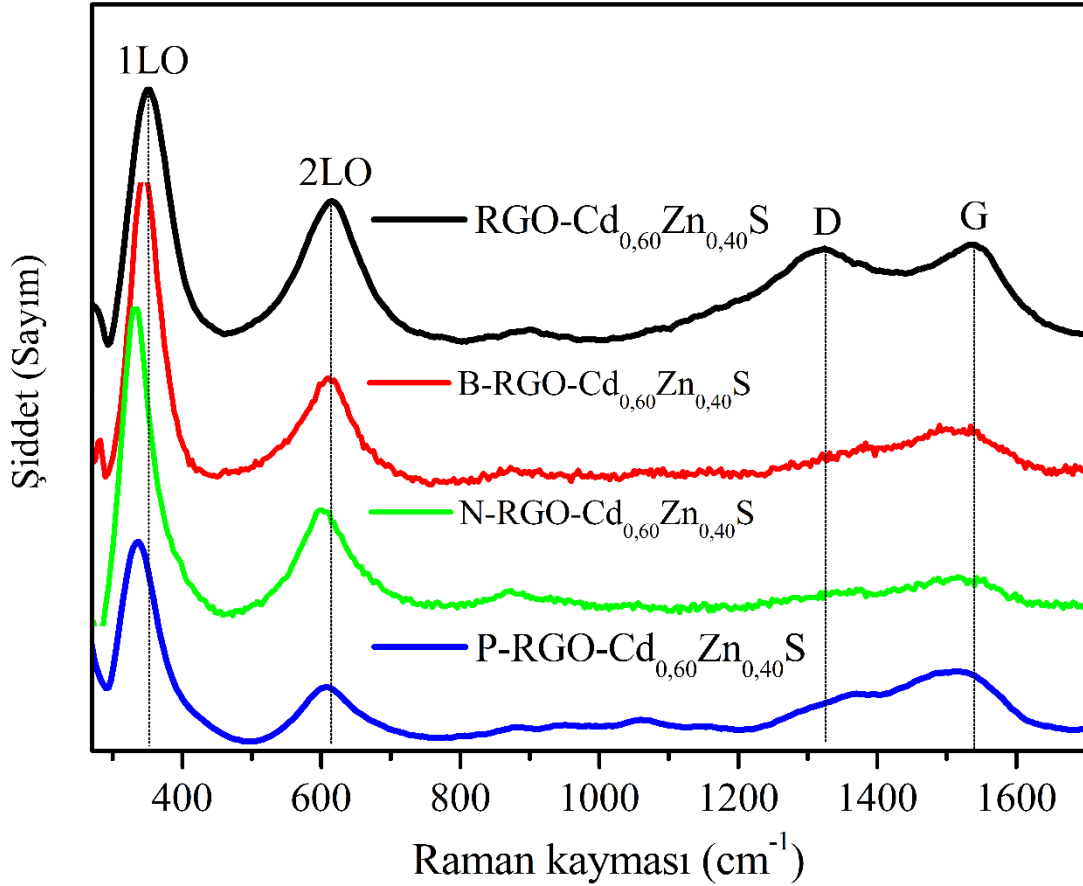
3.4.4. Heteroatom katkılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitlerin RS karakterizasyonları

Raman spektroskopisi analizi, nanokompozitteki sp^2 - sp^3 hibridizasyonu, kütle yoğunluğunun etkisi, katkılama, yapıdaki kusurlar ve kristal bozukluklar hakkında bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. RGO, N-RGO, B-RGO ve P-RGO için Raman spektrumları Şekil 3.33’de gösterilmiştir. RGO’nun karakteristik D ve G bantları 1310 ve 1534 cm^{-1} ’de oluşmuştur. G bandı, RGO’nun hekzagonal halkasındaki sp^2 karbon atomlarının gerilme-titreşim hareketlerine karşılık gelip aromatik bağların yüksek enerjisinden dolayı yüksek frekanslarda meydana gelmektedir [221]. D bandı, sp^2 hibritleşmiş karbon sistemindeki kusurların varlığından kaynaklanmaktadır [222]. Grafen oksitteki indirgenme derecesi ve kusurların miktarı D ve G bantlarının şiddetlerinin oranı (I_D/I_G) ile hesaplanmaktadır [223]. RGO’nun I_D/I_G oranı, RGO’nun fonksiyonel grupları ile heteroatomların etkileşimini gösteren heteroatom katkılanması ile azalır. Ayrıca G frekansının kayması da katkılamanın etkisini tanımlamak için kullanılmaktadır [223]. RGO’nun D ve G bantlarındaki spektrumun kırmızı bölgesine kayması heteroatomların varlığını desteklemektedir.



Şekil 3. 33. Heteroatom katkılı RGO’ların Raman spektrumları.

Heteroatom katkılı RGO içeren $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompozitlerin Raman karakterizasyonu Şekil 3.34’de gösterilmiştir. RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompoziti 1LO ve 2LO pikleri $343,41$ ve $610,48 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Heteroatomların molekül kütlesine bağlı olarak ($M_P > M_N > M_B$), RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ’ün 1LO pikinde maviye kayma gözlenmiştir.

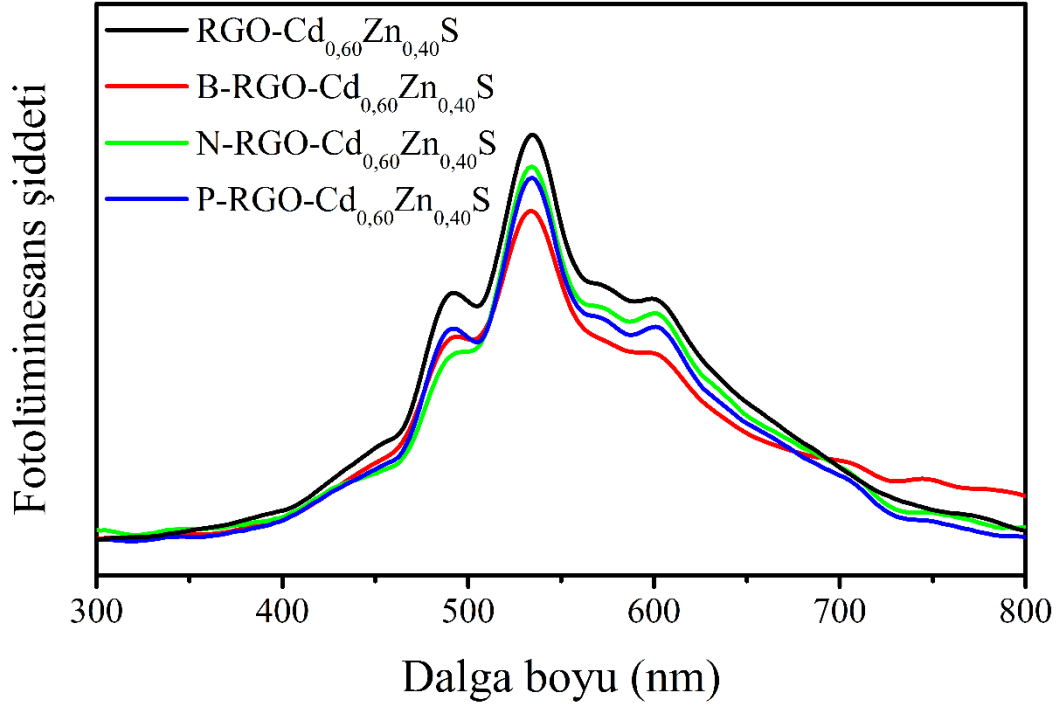


Şekil 3. 34. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin Raman spektrumları.

3.4.5. Heteroatom katkılı RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ kompozitlerin PL Karakterizasyonları

Nanokompozitlerin fotoluminesans spektrumları foto uyarımlı yük taşıyıcılarının fotofiziksel davranışlarının anlaşılabilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Heteroatom katkılı RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ nanokompozitlerinin PL spektrumları Şekil 3.35’de gösterilmiştir. Bütün nanokompozitler 490 ve 600 nm ’ de iki omuz ile 534 nm ’de PL bandı vermiştir. RGO- $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ’ ün PL şiddeti heteroatom katılanması ile azalma göstermiştir. Bu durum $\text{Cd}_{0,60}\text{Zn}_{0,40}\text{S}$ ve heteroatom katkılı RGO arasındaki etkileşim

farkından meydana gelmiştir. Bu farkın oluşumu arayüzeyde foto uyarımlı yük ayrımını hızlandırarak yüklerin rekombinasyon hızının azalmasına neden olmaktadır [224].

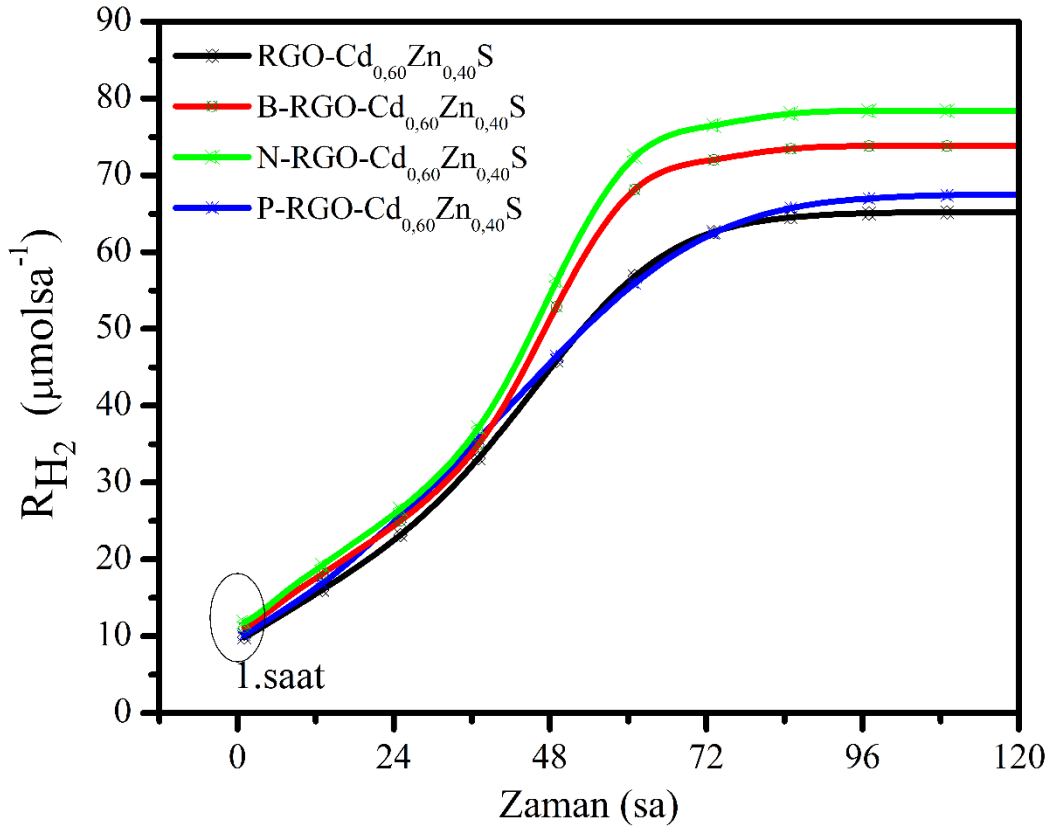


Şekil 3. 35. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin PL spektrumları.

3.4.6. Heteroatom katkılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitlerin fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları

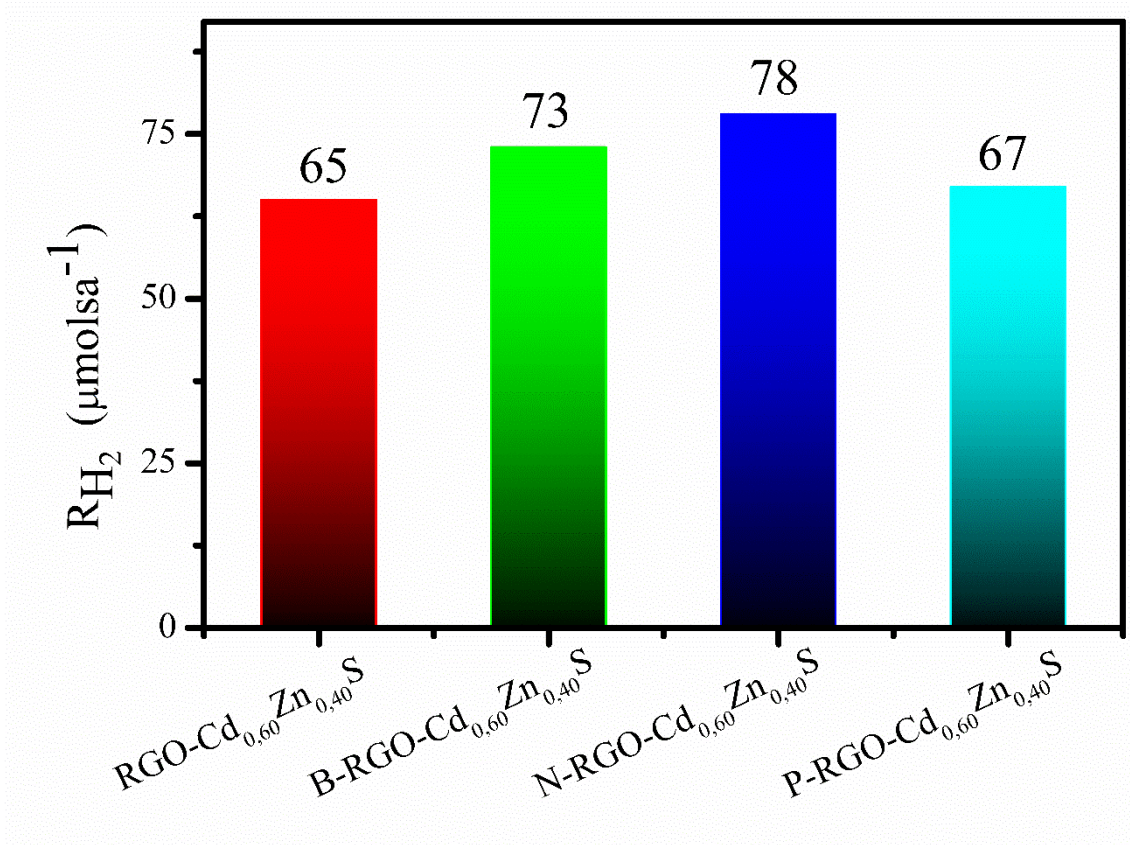
Heteroatom katkılı RGO içeren Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları, tasarımını gerçekleştirdiğimiz kuvars reaktörde Na₂S/Na₂SO₃ kurban elektrolitinde güneş simülatörü aydınlatması altında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörlerin PCHER hızları Şekil 3.36’da verilmiştir. Bütün katalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim hızları ilk 48 saat süresince yavaş bir şekilde artarken, B ve N katkılı RGO içeren fotokatalizörlerin 60 saat sonrasında, katkısız ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerin de 96 saat sonrasında maksimum hidrojen üretim hızına ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca PIPT süreci net bir şekilde gözlenmiştir. 120 saatlik fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları süresince N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerinin, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörüne göre hidrojen

üretim hızlarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Maksimum hidrojen üretim hızına ulaşan fotokatalizörlerin 60 saatten daha uzun süre boyunca kararlılıkları devam etmiştir.



Şekil 3. 36. Heteroatom katkılı RGO içeren Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerin güneş similatörü aydınlatması altında fotokatalitik hidrojen üretim hızları.

Şekil 3.37’de gösterildiği gibi N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörü, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S’e göre hidrojen üretim hızını 1,5 kat arttırarak en yüksek hidrojen üretim hızına (78 μmol sa⁻¹) ulaşmıştır. Ayrıca 460 nm monokromatik ışık aydınlatmasında gerçekleştirilen ölçümler sonucu fotokatalizörlerin kuantum verimi hesaplanmıştır. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörleri için kuantum verimi sırasıyla %8,50; %12,87; %17,87 ve %10,82’dir. N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün diğerlerine göre daha yüksek fotokatalitik hidrojen üretim performansı göstermesi, azotun diğerlerine göre daha düşük atom çapına sahip olması ve karbon atomları ile daha güçlü kovalent bağ yapmasından kaynaklanabilmektedir [225].



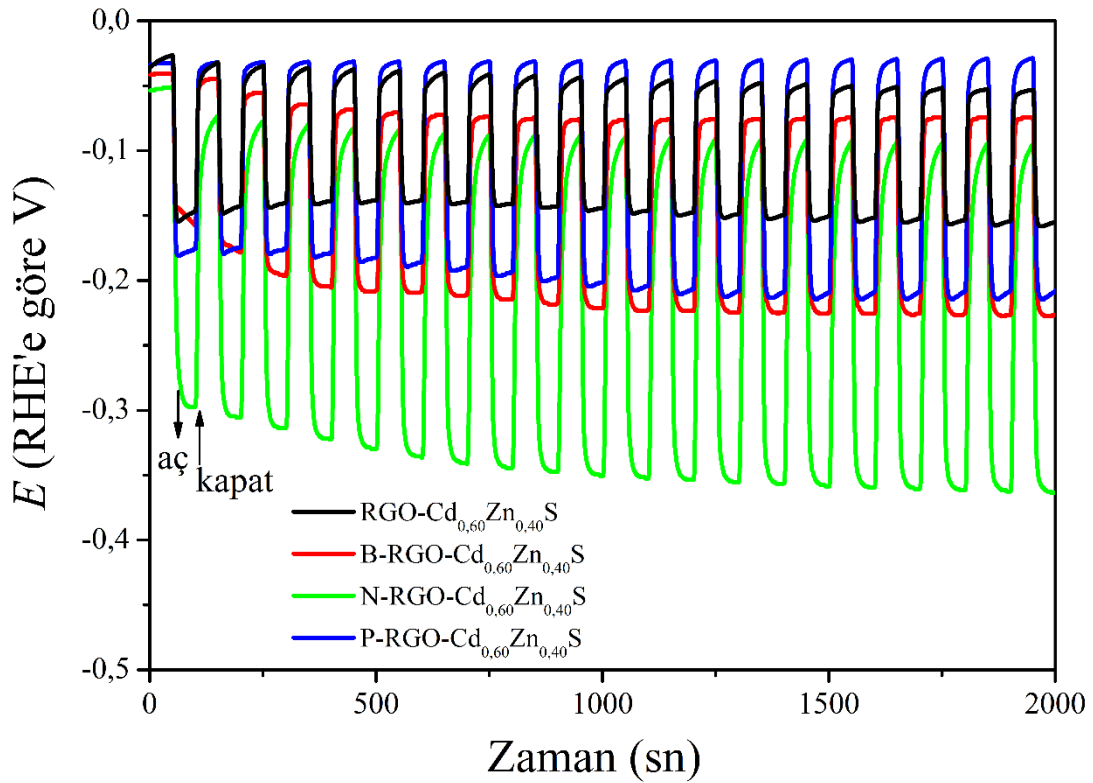
Şekil 3. 37. Güneş simülatörü aydınlatması altında fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.

3.4.7. Heteroatom katkılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S kompozitlerin fotoelektrokimyasal çalışması

RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ile ITO üzerine kaplanmış fotokatalizörlerin PEC performansları görünür ışık aydınlatması altında ($\lambda \geq 420$ nm), Na₂S/ Na₂SO₃ elektrolit ortamında araştırılmıştır. Açık devre fotovoltaj (OCP) ölçümleri, hazırlanan fotoelektrotların yarı iletken tipini (n-tipi veya p-tipi), flat bant potansiyelini (E_{fb}) belirlemek için gerçekleştirilmiştir.

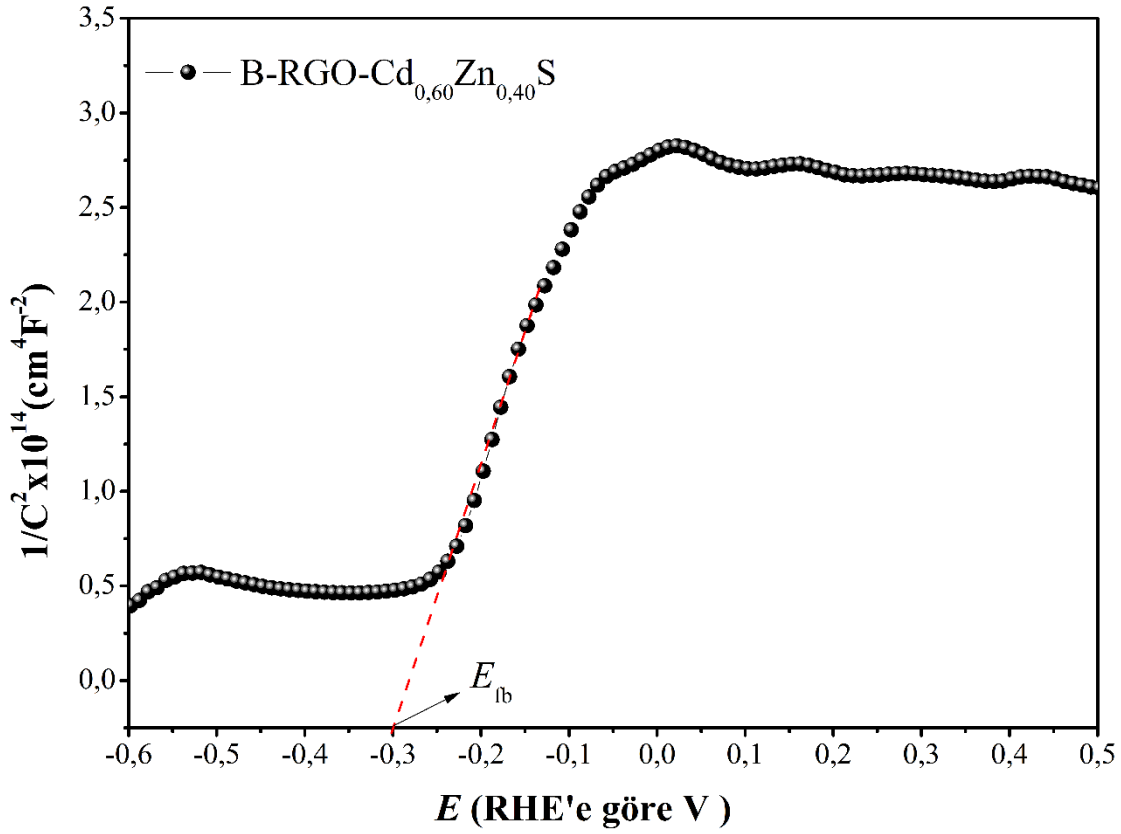
Şekil 3.38'den görüldüğü gibi, ITO/N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektrodu, ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektroduna göre ~ 2,5 kat daha yüksek fotovoltaj sergilemiştir. Ayrıca, OCP ölçümlerinde 50 sn aralıklarla ışığın aç-kapat yapılması sonucu test edilen fotoelektrotların açık devre voltajları (V_{oc}) negatif potansiyellere kaydığından kullanılan yarıiletkenler n-tipi olarak belirlenmiştir. n-tipi yarıiletkenler için, iletkenlik bandı potansiyeli (E_{CB}) ve E_{fb} arasındaki potansiyel farkı ~0,10 V alınarak $E_{CB} \cong E_{fb} - 0,10V$

formülünden hesaplanmaktadır [226]. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerinin iletkenlik bantları sırasıyla RHE' e göre -0,25 eV; -0,33 eV; -0,46 eV ve -0,31 eV olarak belirlenmiştir. VB potansiyelleri bant aralıkları $E_{VB} = E_{CB} + E_g$ denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S, N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörlerinin değerlik bant potansiyelleri RHE'e göre sırasıyla 2,19 eV; 2,12 eV; 1,97 eV ve 2,20 eV olarak belirlenmiştir.



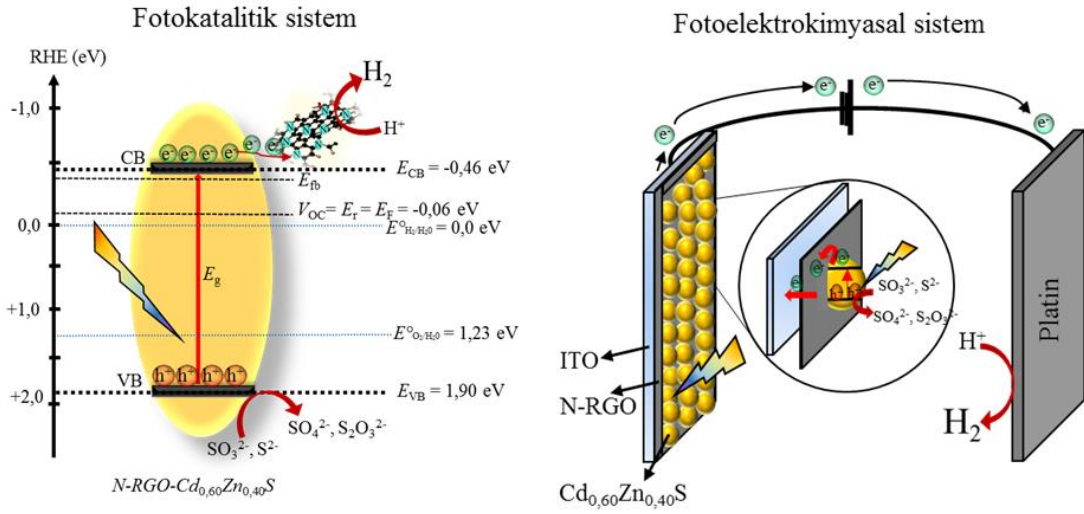
Şekil 3. 38. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin fotoelektrotlarının zamana karşı açık devre potansiyelleri.

Mott-Schottky analizi, fotokatalizörlerin flat bant pozisyonunu ve yarıiletkenin tipini veren deneysel tekniklerden biridir. OCP'den hesapladığımız değerleri desteklemesi bakımından Mott-Schottky analizi gerçekleştirilmiştir. Bir örnek olarak B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün voltamogramı Şekil 3.39'da verilmiştir. B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün Mott-Schottky grafiğinin x-eksenindeki kesim noktası alınarak flat bant değeri, RHE'e göre -0,30 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuç OCP'den hesaplanan flat bant potansiyelini desteklemiştir.



Şekil 3. 39. B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün Mott-Schottky grafiği.

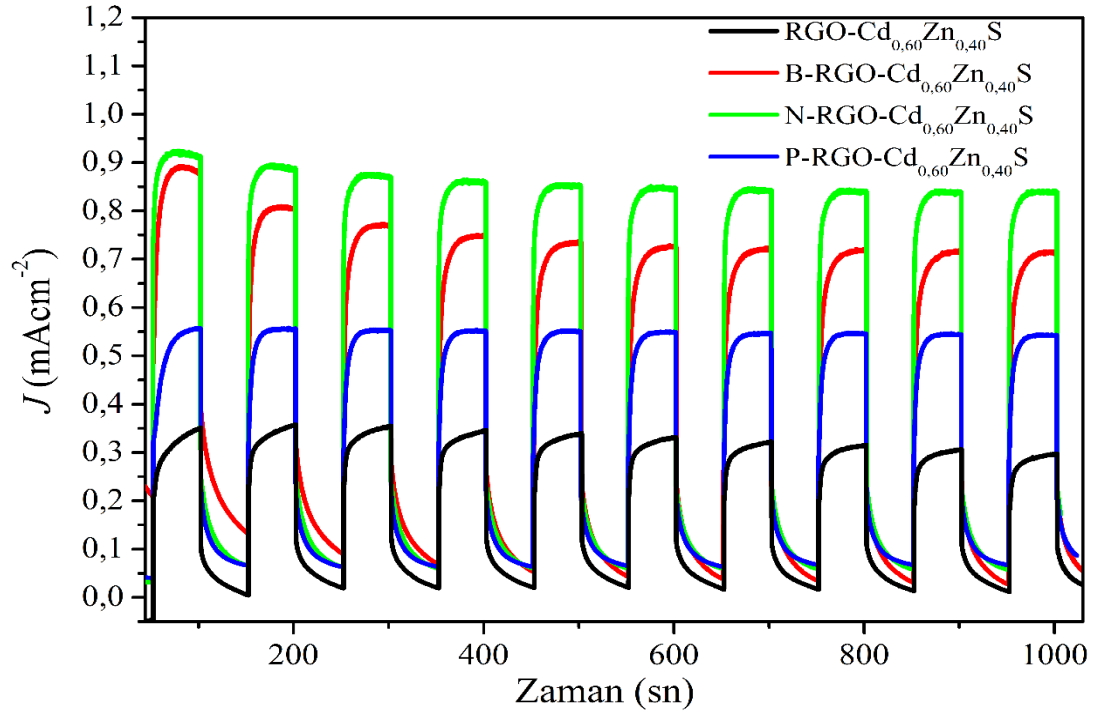
Fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal sistemde yük transferi, enerji dönüşümü ve hidrojen üretim mekanizması Şekil 3.40'da verilmiştir. PC ve PEC sisteminde yarıiletken-elektrolit arasındaki potansiyel fark yarıiletkenin bant aralığından daha büyük bir ışık enerjisi ile aydınlatıldığı zaman fotokatalizör fotonu absorplar ve değerlik bandından iletkenlik bandına elektronik geçişlerin sonucu olarak elektron-boşluk çiftleri oluşur. Ardından, PEC sistemindeki yarıiletken elektrottaki elektronlar dış devre vasıtasıyla yardımcı elektrota (platin) transfer olur ve sonrasında hidrojen üretmek ve sistemdeki yükün dengelenmesi için çeşitli reaksiyonlar meydana gelir [143]. Fotokatalizörlerin ara yüzey yük transfer verimlilikleri fotoelektrokimyasal ölçümler vasıtasıyla hesaplanmıştır.



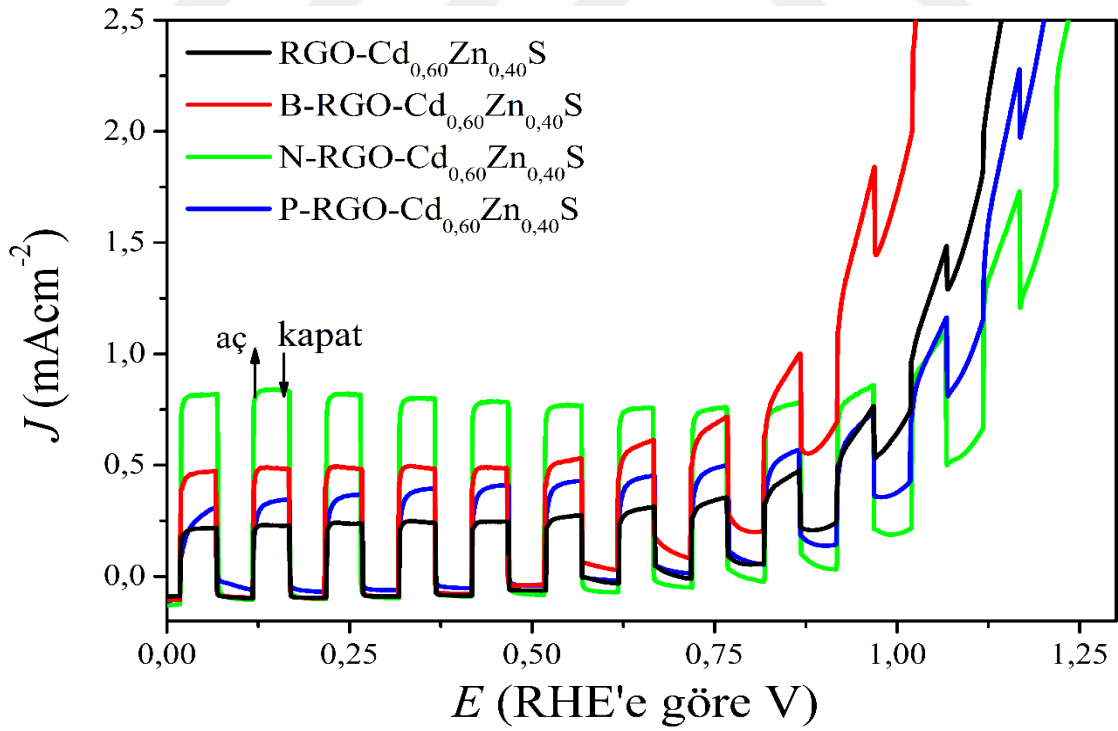
Şekil 3. 40. N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin şematik gösterimi.

Fotoelektrotların, zamanla fotoakımlarındaki değişim kronoamperometri ölçümü ile belirlenmiş ve sonuçları Şekil 3.41’de verilmiştir. 50 saniye aralıklarla ışığın açılıp kapanması ile fotoanotlar üzerinde üretilen fotoakım kaydedilmiştir. Işığın tekrarlı aç-kapat yapılması ile benzer fotoakımın elde edilmesi fotoanotların tersinir ve foto kararlı olduğunu göstermiştir. ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanot 0,35 mAcm⁻²fotoakım yoğunluğuna ulaşırken, ITO/B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanot 0,77 mAcm⁻², ITO/N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanot 0,92 mAcm⁻² ve ITO/P-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanot 0,55 mAcm⁻² fotoakım yoğunluğuna ulaşmıştır. Fotoakımlarda gözlenen artış RGO’ya heteroatom katkısının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, yük transfer yeteneğinin artması ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon olasılığının tahminine yol açan PL şiddetindeki azalma ile de uyumludur.

Nanokompozitler ile modifiye edilmiş fotoelektrotların doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile gerçekleştirilmiş akım-voltaj polarizasyon eğrileri Şekil 3.42’ de verilmiştir. Görünür ışık altında belirli aralıklarda ışığın aç-kapat yapılması sonucu RHE’ye göre 0,00 V’den 1,50 V potansiyel tarama aralığındaki akım değişimi kaydedilmiştir. Grafiğe göre ITO/N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanot diğerlerine göre daha fazla fotoakım yoğunluğuna ulaşırken, ITO/B-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanot kükürdün oksidasyonunda daha düşük aşırı gerilim göstermiştir. RGO’ya heteroatom katkısının, RGO ve Cd_{0,60}Zn_{0,40}S arasındaki elektron transferi ve yük ayrımını hızlandırdığı açıkça görülmektedir.

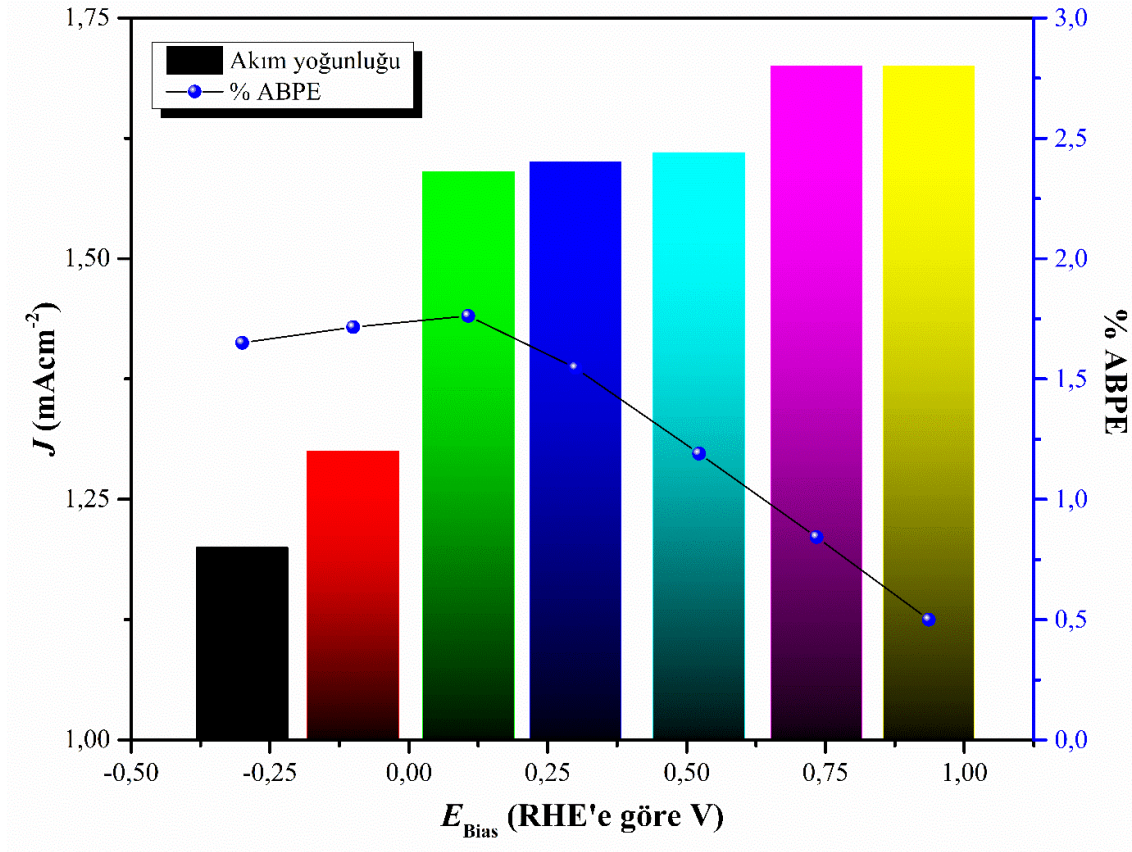


Şekil 3. 41. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin fotoelektrotlarının akım yoğunluğu-zaman grafiği.



Şekil 3. 42. Heteroatom katkılı nanokompozitlerin fotoelektrotlarının doğrusal taramalı voltomogramları.

En önemli fotoelektrokimyasal parametrelerden biri olan verim ABPE sisteme uygulanan potansiyel altında fotoelektrodun üretmiş olduğu fotoakımdan hesaplanmaktadır. ITO/N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanodu için verim grafiği Şekil 3.43’de gösterilmiştir. ITO/N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanodu için maksimum verim 0,11 V bias potansiyeli altında % 1,77 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 43. ITO/N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektrodu için verim grafiği.

Sonuç olarak; Bölüm 3.1’de sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün heteroatom katkısı ile fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal özelliklerinde artış sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla indirgenmiş grafen oksit, N, B ve P ile katkılanmıştır. N-RGO, B-RGO ve P-RGO’nun karakterizasyonu sonucu başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. N-RGO, B-RGO ve P-RGO, solvotermal metot ile Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörüne katkılanmıştır. SEM, HRTEM, EDS, SAED, XRD, DRS, RS ve PL ile sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. PC ve PEC sistemde testleri sonucunda N-RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörü diğerlerine göre daha yüksek performans sergilemiştir.

3.5. Heteroatom (Mo, Ni, Cu) katkı RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörlerin, karakterizasyonları, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sonuçları

RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörü hem solvotermal metot ile hem de termal sülfürizasyon metodu ile sentezlenmiştir.

Termal sülfürizasyon metodu ile sentezlenen RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörü ko-katalizör olarak Mo, Ni ve Cu heteroatomları ile fotodepozisyon yoluyla yüklenmiştir. Elde edilen RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%xMo, RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%xNi ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%xCu fotokatalizörleri “A grubu” içerisinde sınıflandırılmıştır.

Solvotermal metot ile sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörü ko-katalizör olarak Mo, Ni ve Cu ile fotodepozisyon tekniği kullanılarak RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%xMo, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%xNi ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%xCu fotokatalizörlerini içeren “B grubu” oluşturulmuştur.

Solvotermal metot kullanılarak tek adımda heteroatomların kimyasal olarak katkılanması ile RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xMo_yS, RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xNi_yS ve RGO-Cd_(1-x-y)Zn_xCu_yS fotokatalizörleri sentezlenmiştir. Elde edilen fotokatalizörler “C grubu” içerisinde sınıflandırılmıştır.

Sentez metodunun, heteroatom katkılama ve/veya yüklemenin, malzemenin morfolojisi, kristal yapısı, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi üzerine etkileri araştırılmış ve karşılaştırılmıştır. Fotokatalizörlerin karakterizasyonları, XRD, SEM, EDS, DRS ve RS ile gerçekleştirilmiştir.

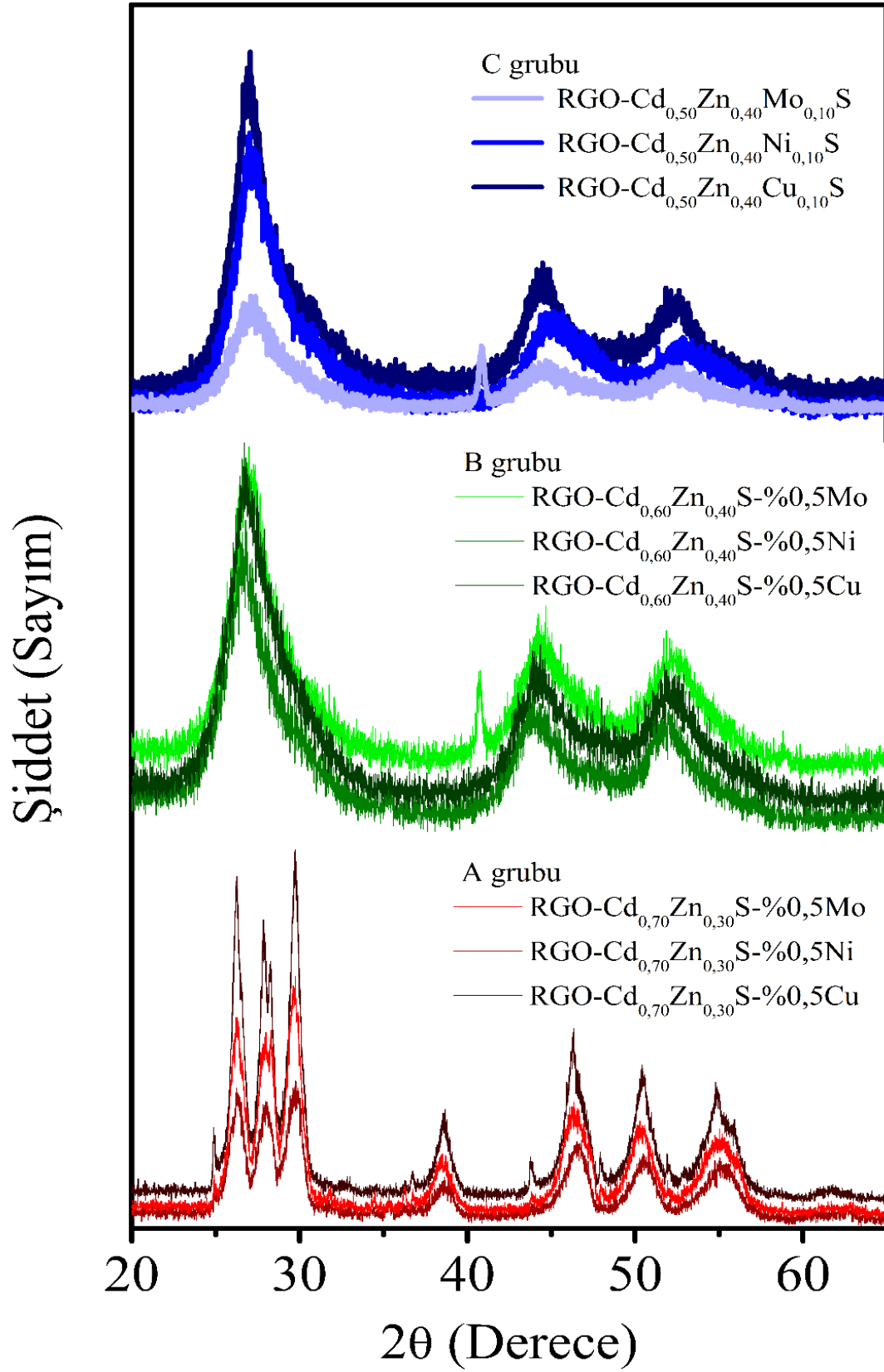
3.5.1. XRD karakterizasyonları

A, B ve C grubundaki nanokompozitlerin kristal yapıları, tanecik boyutları hakkında bilgi elde etmek amacıyla XRD karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve Şekil 3.44’de gösterilmiştir. XRD grafiği incelendiği zaman A grubu nanokompozitlerin B ve C grubu nanokompozitlerden farklı davranış gösterdiği görülmektedir. A grubu nanokompozitleri 7 adet difraksiyon piki verir iken B ve C grubu 3 baskın difraksiyon piki vermiştir. Bu değişim sentez metodundan kaynaklanmaktadır. Kristal derecesinin sentez metodunda kullanılan sıcaklık parametresiyle doğrusal ilişkili olduğu literatürde bildirilmiştir [227, 228]. Ayrıca, B ve C grubunun JCPDS kart numarası (01-079-6257) kübik fazlı Cd_(1-x)Zn_xS ile uyum içerisindeyken, A grubu hekzagonal fazlı Cd_(1-x)Zn_xS’ ün JCPDS kart

numarası (00-040-0836) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. A grubu için XRD pikleri 25,52°; 28,79°; 37,47°; 44,87°; 48,94°; 52,27° ve 55,74° de olup sırasıyla (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0) ve (0 0 4) düzlemlerine karşılık gelmektedir. B ve C grubu için difraksiyon pikleri 27,28°; 44,89° ve 52,06° konumlanmış olup sırasıyla (1 1 1), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Üç grup karşılaştırıldığında, A grubu yüksek sıcaklıkta sentezlendiğinden dolayı kristal boyutu ve kristal derecesi diğerlerine göre daha yüksektir ve bundan dolayı pik şiddetleri daha yüksek ve baskındır. Ayrıca yapıdaki kusurlardan dolayı kristal boyutunda ve kafes yapısındaki gerilimde artma XRD pikinin genişlemesi ile sonuçlanmaktadır [229]. Kristal boyutu Debye Scherrer denklemi ile hesaplanmış ve değerler Tablo 3.5’de gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde sentez metodunun nanokompozitlerin kristal yapısı, boyutu üzerine etkisi açıkça görülmektedir. Ayrıca, nanokompozite heteroatom yüklemesi/katkılanması, katkısız RGO-Cd_(1-x)Zn_xS ile karşılaştırıldığında nanokompozitlerin kristal boyutunda artışa neden olmuştur.

Tablo 3. 5. Fotokatalizörlerin hesaplanan kristal boyutu değerleri ve bant aralıkları.

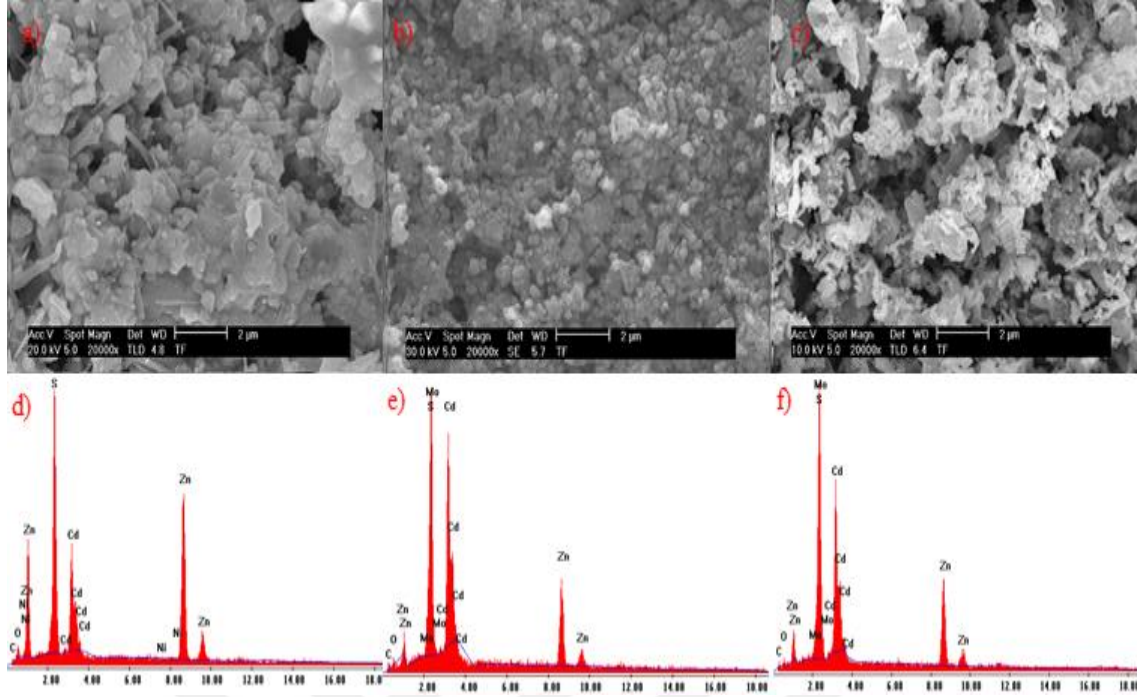
Fotokatalizörler	Kristal boyutu (nm)	Bant aralığı (eV)
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S	7,90	2,86
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S	2,08	2,44
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Mo (A)	7,90	2,86
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni (A)	8,58	2,86
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Cu (A)	10,02	2,88
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo (B)	2,65	2,36
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ni (B)	2,39	2,43
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Cu (B)	2,34	2,42
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S (C)	2,46	2,44
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Ni _{0,10} S (C)	2,46	2,42
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Cu _{0,10} S (C)	2,73	2,43



Şekil 3. 44. Heteroatom (Mo, Ni, Cu) katkılı RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S katalizörlerin XRD spektrumları.

3.5.2. Fotokatalizörlerin SEM ve EDS karakterizasyonları

A,B ve C gruplarının yüzey özellikleri SEM görüntüleri ile elementlerin varlığı ve oranları EDS analizinden elde edilmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda Cd:Zn:S, Cd:Zn:X:S (X: heteroatomu temsil etmektedir), oranları belirlenerek her bir nanokompozit, fotokatalizör olarak fotokatalitik hidrojen üretiminde test edilmiştir. En yüksek hidrojen üretimine sahip nanokompozit farklı oranlarda (%0,1; %0,5; %1,0 ve %1,5) heteroatomlar ile yüklenmiştir. Heteroatomların katkılama oranının/yüklemesinin fotokatalitik hidrojen üretim hızına göre yapılan optimizasyon çalışması sonucunda; A grubundan RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni, B grubundan RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo ve C grubundan RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S nanokompozitleri belirlenmiştir. Bundan dolayı temsili olarak bu nanokompozitlerin SEM ve EDS karakterizasyonları Şekil 3.45’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 3.45a ve c heteroatom katkılama ve farklı sentez metodunun etkisinden dolayı Şekil 3.45b’e göre daha fazla agregasyon eğilimi göstermişlerdir. RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) nanokompoziti küresel tanecikli ~ 50 nm tanecik boyutunda ve homojen dağılmış iken RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) nanokompozitleri homojen olmayan ve yüksek agregasyon eğiliminden dolayı düzensiz şekilli tanecik yapısı sergilemişlerdir. Bu sonuç kompozitlerin kristal yapısından kaynaklanmaktadır ve XRD sonuçları ile tutarlıdır. Heteroatomların varlığı SEM görüntülerinden anlaşılamadığından RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) nanokompozitlerinin EDS element spektrumları Şekil 3.45 d,e ve f’de verilmiştir. EDS analiziyle C, O, Cd, Zn, Mo, Ni ve S elementlerinin varlığı açıkça görülmüştür. Ayrıca EDS analizi heteroatom katkılı/yüklü nanokompozitlerin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamıştır.

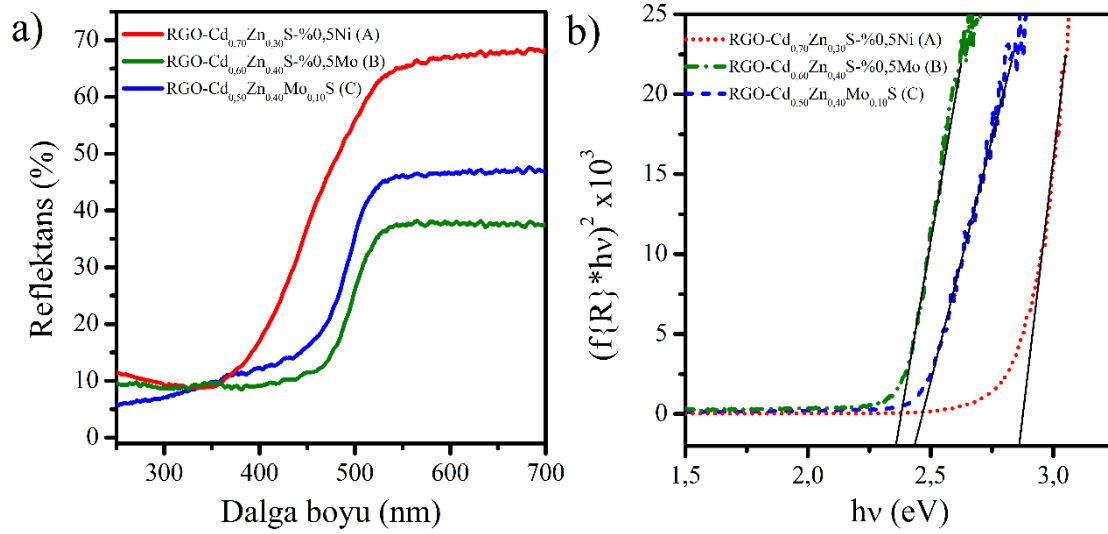


Şekil 3. 45. Katalizörlerin SEM görüntüleri a) RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) (20000x), b) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) (20000x), c) RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) (20000x), ve EDS spektrumları e) RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), f) RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B), g) RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C).

3.5.3. Fotokatalizörlerin DRS sonuçları

A, B ve C gruplarını temsilen RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) nanokompozitlerinin DRS analizleri gerçekleştirilmiş olup Şekil 3.46'da sunulmuştur. Nanokompozitlerin görünür ışık bölgesinde 450-550 nm aralığında absorpsiyon verdikleri görülmektedir. Güneş ışığı aydınlatması altında fotokatalitik aktivitenin artması ve güneş spektrumunun daha geniş bölgesinin kullanılması açısından fotokatalizörlerin görünür ışık bölgesinde absorpsiyon yapması istenmektedir [230]. RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) nanokompozitlerinin Tauc grafikleri Şekil 3.46b'de verilmiştir. Bant aralıkları Tauc grafiğinden belirlenmiş ve Tablo 3.5'de kaydedilmiştir. A,B ve C grubundaki nanokompozitler görünür ışık bölgesinde absorpsiyon göstermiş ve bant aralıkları aynı grup içerisinde kayda değer bir değişim göstermemiştir. Gruplar birbiri ile karşılaştırdığında ise A-C /A-B gruplarının bant aralık enerjilerinde önemli derecede fark vardır, bu durum sentez metodunun farkından

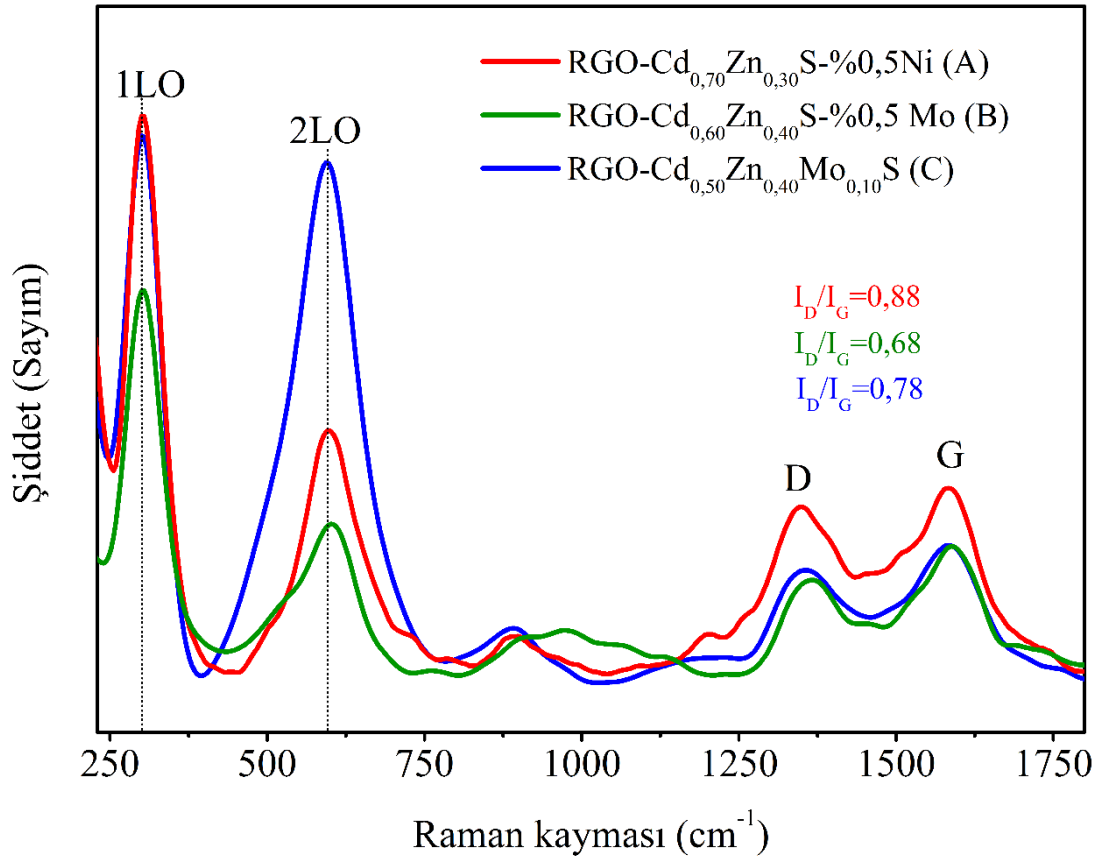
kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, sentezlenen 3 grup nanokompozitin bant aralık enerjileri hidrojen üretimi için uygun aralıktadır.



Şekil 3. 46. Nanokompozitlerin a) UV-vis difüz reflektans spektrumları, b) Fotokatalizörlerin Tauc-grafikleri.

3.5.4. Fotokatalizörlerin RS karakterizasyonları

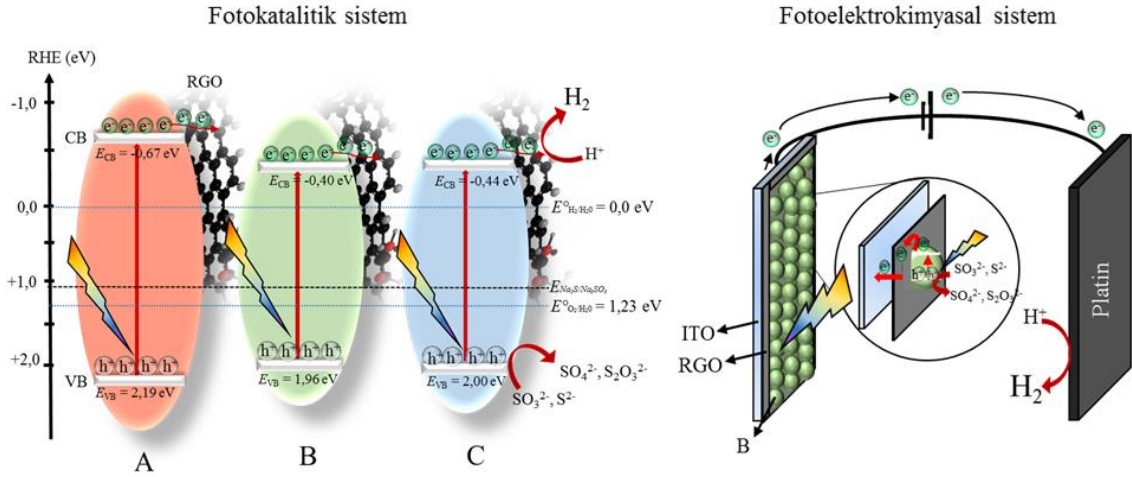
RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) nanokompozitlerinin yapısal özelliklerini araştırmak amacıyla RS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.47). Cd_(1-x)Zn_xS' e ait iki ışın bandı 302 cm⁻¹(1LO) ve 594 cm⁻¹ (2LO)'de konumlanmıştır. A grubu hekzagonal B ve C grubu kübik fazlı olmasına rağmen Raman kayması gözlenmemiştir. Literatürde kübik faza sahip katalizörün LO pikinin hekzagonal fazlı katalizörünkine yaklaşık olarak benzer olduğu bildirilmiştir [231, 232]. 1LO ve 2LO piklerinin şiddetlerinin yakın olması tanecik boyutunun artması ile ilişkilidir [232]. Ayrıca kompozitin tanecik boyutu elektron-ışın etkileşiminin bir ölçümü olan I_{2LO}/I_{1LO} şiddet oranının varyasyonu kullanılarak tahmin edilebilmektedir [233]. Ayrıca, elektron-ışın etkileşimi yapıya bakmaksızın sıcaklığa ve tanecik boyutuna bağlıdır [234]. A ve B gruplarının şiddet varyasyonları karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıkta sentezlenen RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A)'nın düşük sıcaklıkta sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B)'den daha büyük tanecik boyutuna sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3. 47. Fotokatalizörlerin Raman spektrumları.

3.5.5. Fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları

Nanokompozitlerin, fotokatalizör olarak fotokatalitik sistemde hidrojen üretim amacıyla kullanılabilirliği karakterizasyonları sonucu uygun görülmüştür. RGO-Cd_{0.70}Zn_{0.30}S-0.5Ni (A), RGO-Cd_{0.60}Zn_{0.40}S-0.5Mo (B) ve RGO-Cd_{0.50}Zn_{0.40}Mo_{0.10}S (C) fotokatalizörleri için Şekil 3.48’de fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre güneş ışığı altında fotokatalizörün ışını absorplaması ile elektron-boşluk çiftleri oluşmuştur. Ardından, VB’deki uyarılan elektronlar CB’e transfer olmaktadır. VB’de oluşan boşluklarda S²⁻ / S₂²⁻ yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşirken CB’de H⁺/H₂ indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu mekanizmada, heteroatomlar (Mo, Ni ve Cu) ve RGO, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon olasılığının azalması, elektron alıcı olarak elektron transferini hızlandırarak suyun ayrışmasını hızlandırması ve saf hidrojen üretimini artırması amacıyla kullanılmıştır.

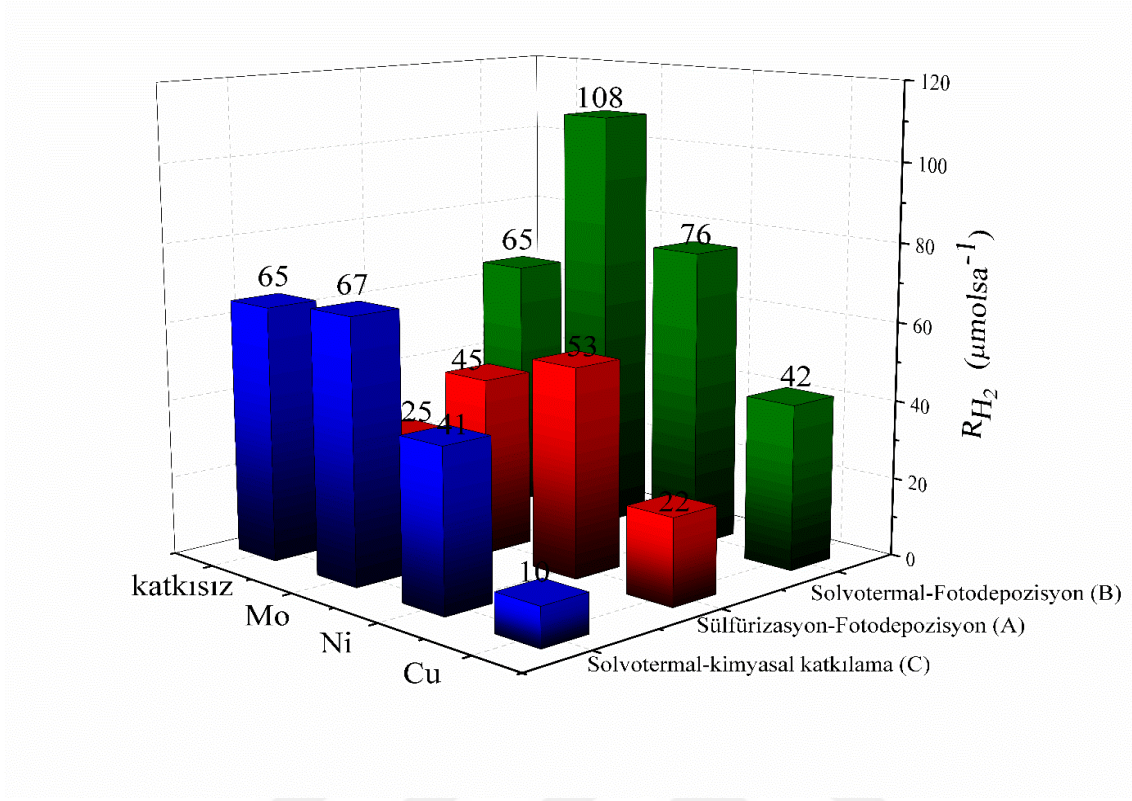


Şekil 3. 48. RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) fotokatalizörlerinin fotokatalitik ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) fotokatalizörünün fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin şematik gösterimi.

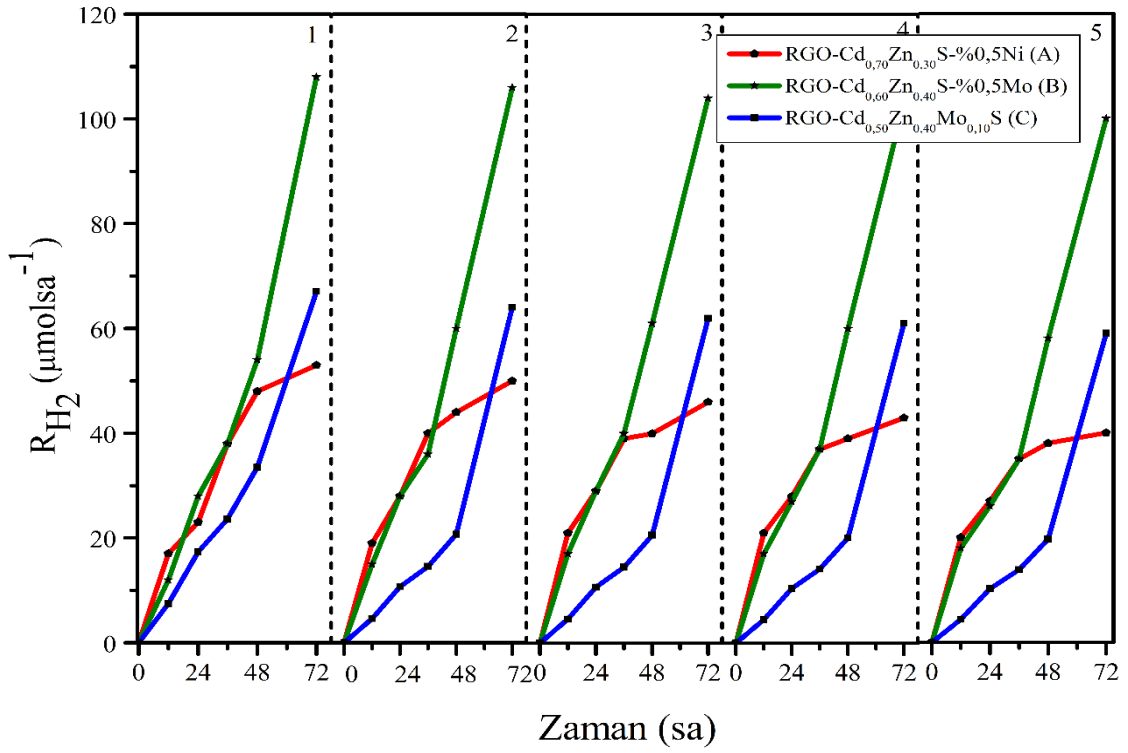
Güneş simülatörü aydınlatması altında A, B ve C grubunun fotokatalitik hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır (Şekil 3.49). Termal sülfürizasyon-fotodepozisyon ile sentezlenen A grubunda, RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Mo ve RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Cu ile karşılaştırıldığında RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotokatalizörünün maksimum 53 $\mu\text{mol s}^{-1}$ hidrojen üretim hızına ulaştığı görülmüştür. Solvothermal-fotodepozisyon ile sentezlenen B grubunda, RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo; RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ni ve RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Cu fotokatalizörlerine göre maksimum 108 $\mu\text{mol s}^{-1}$ hidrojen üretim hızına ulaşmıştır. Solvothermal-kimyasal katkılama ile sentezlenen C grubunda ise molibden katkılı RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S, bakır ve nikel katkılı fotokatalizörlere göre daha fazla (67 $\mu\text{mol s}^{-1}$) hidrojen üretim hızına ulaşmıştır. A,B ve C grupları kıyaslandığı zaman B grubu (özellikle RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo) diğerlerine göre en yüksek hidrojen üretimine ulaştığından B grubu sentez yönteminin, fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında daha etkili bir yöntem olduğu görülmüştür. Sentezlenen fotokatalizörlerin literatürdeki durumu Tablo 3.6’da verilmiştir. Tabloya göre solvothermal- fotodepozisyon metodu ile sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo fotokatalizörü fotokatalitik hidrojen üretiminde, kararlılık ve verim bakımından literatüre göre yüksek aktivite gösterirken sülfürizasyon-fotodepozisyon metodu ile sentezlenen RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodu PEC sisteminde üstün performans sergilemiştir.

Tablo 3. 6. Fotokatalizörlerin fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal H₂ üretim aktivitelerinin literatür özeti.

Fotokatalizörler	Metot	PC sistem parametreleri			PEC sistem parametreleri		Ref.
		Kurban elektrolit	Işık şiddeti (mW cm ⁻²)	PCHE hızı (μmol sa ⁻¹)	Kararlılık (sa)	Fotoakım (mA cm ⁻²)	
%5 Pd-ZnS	Çöktürme	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	100	47	60	0,122	[235]
ZnO/Pt/CdZnS	Çöktürme	Benzilalkol/ asetik asit	42,5	61,2	5	-	[236]
Cd _{0,5} Zn _{0,5} S-g-C ₃ N ₄ -MoS ₂	Solvotermal ve hidrotermal	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	50	1,83	2	-	[237]
Pt-RuS ₂ -Cd _{0,5} Zn _{0,5} S	Çöktürme	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	10	36	60	0,20	[124]
NiSe/MnO ₂ -CdS	Solvotermal	H ₂ O	100	45,5	4	0,012	[238]
CdS-Nanoküre	Solvotermal		100	7,14	12	0,351	[194]
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S	Solvotermal			65		0,35	[219]
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S	Sülfürizasyon			25		1,80	
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Mo	Sülfürizasyon-			45		1,53	
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Ni	fotodepozisyon			53		4,96	
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S-%0,5Cu				22		1,33	
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Mo	Solvotermal-	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	100	108	72	0,65	Bu çalışma
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Ni	fotodepozisyon			76		0,30	
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S-%0,5Cu				42		0,58	
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S	Solvotermal-			64		0,55	
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Ni _{0,10} S	kimyasal katkılama			41		0,43	
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Cu _{0,10} S				10		0,24	



Şekil 3. 49. Fotokatalizörlerin hidrojen üretim hızları.



Şekil 3. 50. Fotokatalizörlerin kararlılık çalışması.

RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) fotokatalizörlerinin tekrar kullanılabilirlikleri ve kararlılık testleri fotokatalitik deneyler tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaç ile Şekil 3.50’de gösterildiği gibi her 72 saatlik PCHER deney süresince kurban elektrolit tazelenmiş ve bu işlem 5 kez gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.50’den de görüldüğü gibi katalizörlerin tekrar kullanılması ile fotokatalitik aktivitelerinde önemli bir kayba rastlanılmamıştır. Bu sonuç, fotokatalizörlerin mevcut deney şartları altında oldukça kararlı olduklarını göstermiştir.

3.5.6. Fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal çalışması

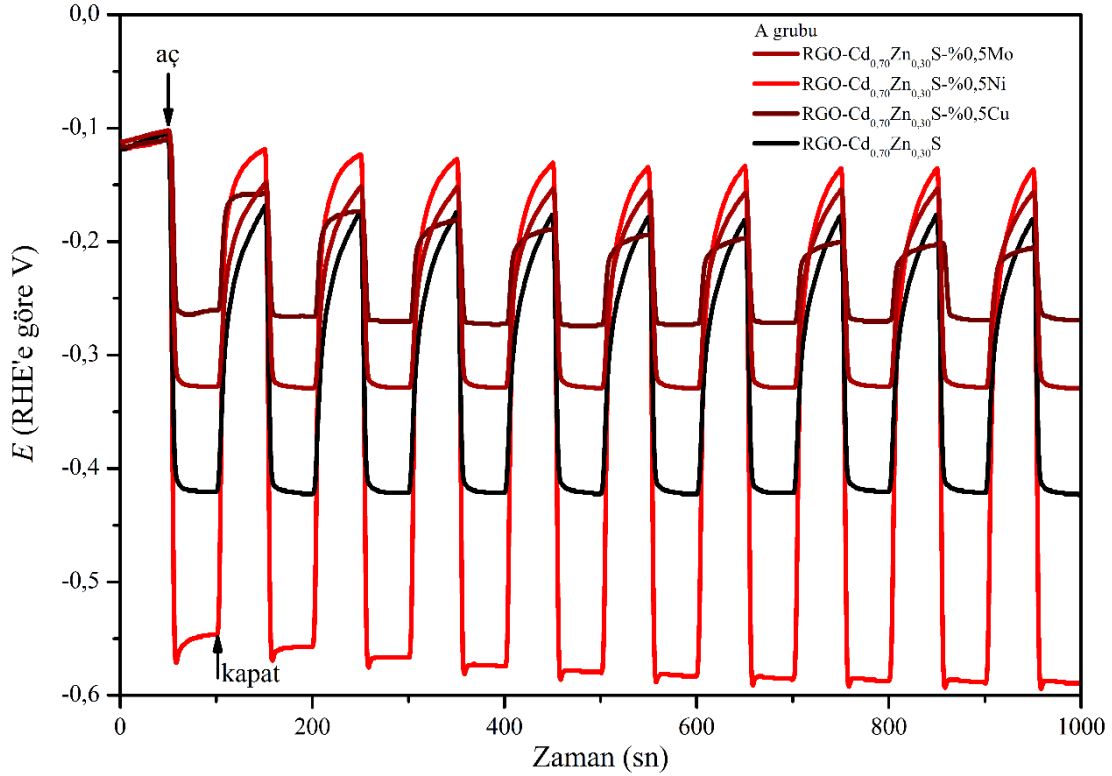
Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi için tasarlanan sistem Şekil 3.48’de gösterilmiştir. PEC sisteminde bir örnek olarak RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) fotokatalizörü ele alınmıştır. Özetle, görünür ışık aydınlatması altında elektronlar fotokatalizörün değerlik bandından iletkenlik bandına transfer olmaktadır. İletkenlik bandındaki uyarımlı elektronların bir kısmı heteroatoma, bir kısmı da RGO’ya transfer olmaktadır. Uyarımlı elektronlar heteroatom ve RGO üzerinden ITO elektroda hareket etmekte ve dış devre vasıtasıyla elektronlar platin elektroda aktarılmaktadır. Platin elektrottaki bu elektronlar ile elektrolit ortamındaki iyonlar etkileşmekte ve H₂ çıkışı gözlenmektedir.

PEC performansını etkileyen elektronun taşınması, yük transferi, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızı gibi PEC özelliklerini araştırmak amacıyla fotoelektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Fotoelektrotların PEC performansları herhangi bir ekstra voltaj uygulanmadan görünür ışık aydınlatması altında kurban elektrolitte gerçekleştirilmiştir.

Fotoelektrotların açık devre potansiyel ölçümleri iletkenlik tipini ve flat bant potansiyellerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler yarı iletkenin bant yapısını aydınlatmak için kullanılmıştır. OCP ölçümleri, PEC sisteminde 50 sn aralıklarla toplamda 1000 sn süresince ışığın aç-kapat yapılması ile kaydedilmiştir. A, B ve C grupları için hem grup içi hem de gruplar arası OCP ölçümleri ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

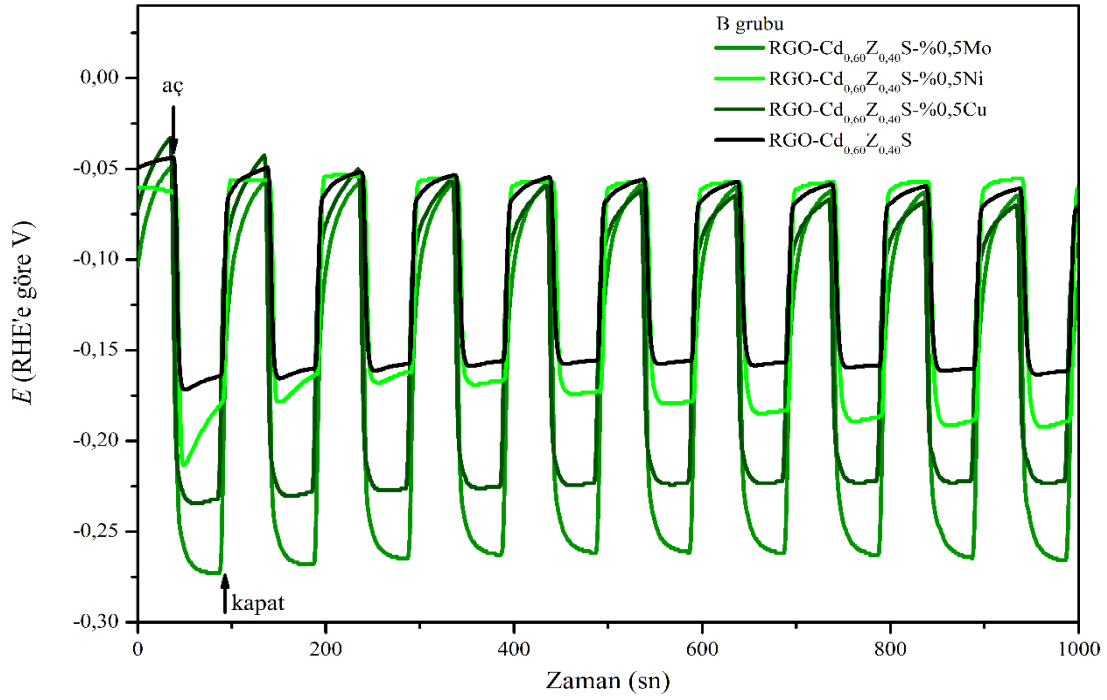
A grubunun (ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Mo, ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni ve ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Cu) ve saf ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotoelektrodun OCP

ölçümleri Şekil 3.51’de verilmiştir. OCP ölçümlerine göre A grubu n-tipi iletkenlik göstermiştir. Saf ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotoanoduna göre ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodu fotoelektrokimyasal aktivitesini ~ %36 arttırmıştır. Fotokatalizör ışıkla uyarıldığı zaman açık devre potansiyeli aniden değişir ve VB’den CB’e elektron transferinden dolayı voltajda artış gözlenmektedir [239, 240]. Fotoelektrokimyasal aktivitenin artması yük ayrımının artması ile ilişkilidir.

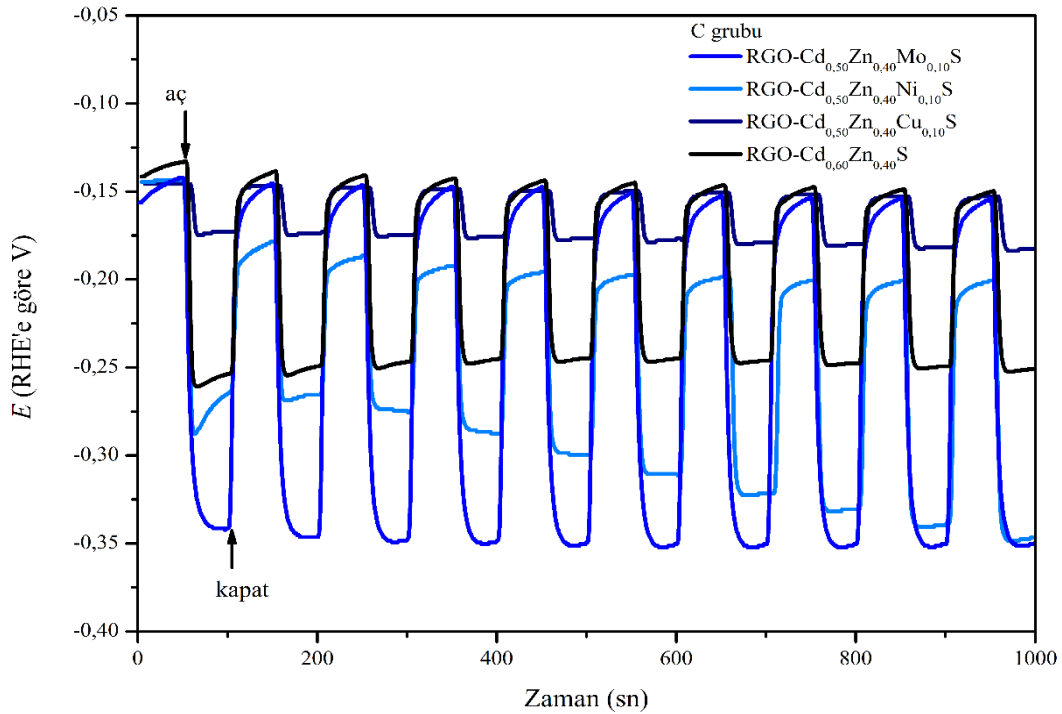


Şekil 3. 51. A grubunun (ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Mo, ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni ve ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Cu) ve saf ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotoelektrotların OCP voltamogramları.

B grubunun (ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo, ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ni ve ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Cu) ve saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektrodun OCP ölçümleri Şekil 3.52’de verilmiştir. OCP ölçümlerine göre B grubu n-tipi iletkenlik göstermiştir. Heteroatom yüklü fotokatalizörlerin fotoanotları, saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanoduna göre daha fazla açık devre voltajı sağlamıştır. Bu sonuç açıkça heteroatom yüklemesinin elektron transferini hızlandırdığını göstermiştir. B grubu içerisinde kıyaslama yapıldığında ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo fotoanodu en yüksek fotoelektrokimyasal aktiviteye ulaşmıştır.



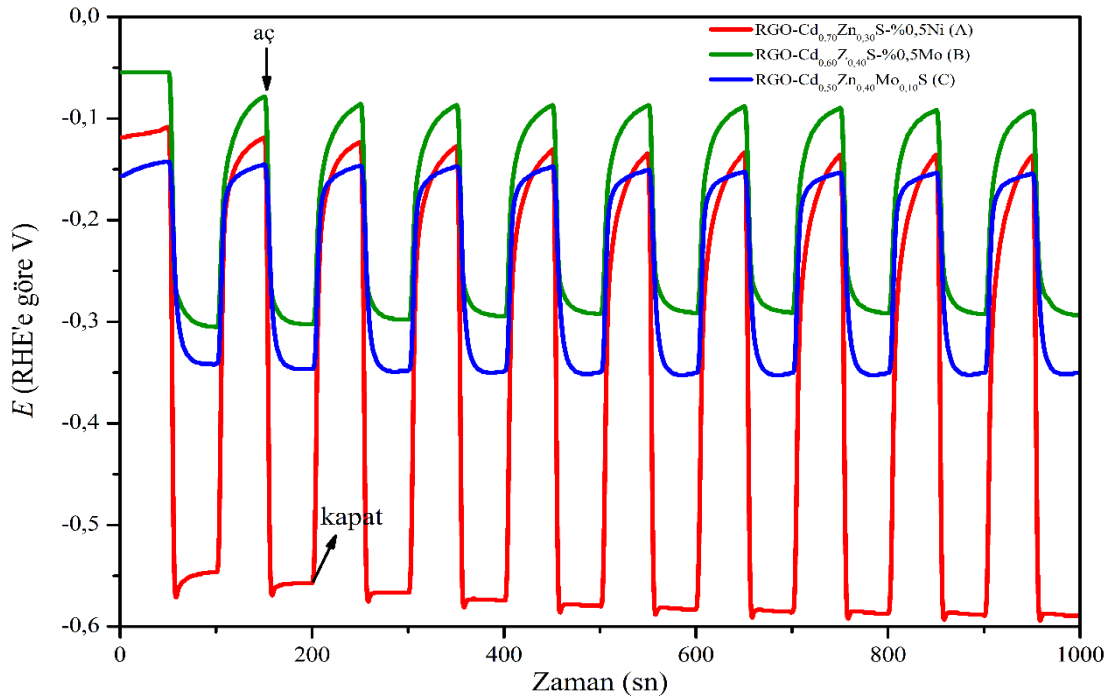
Şekil 3. 52. B grubunun (ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo, ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Ni ve ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Cu) ve saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektrotların OCP voltamogramları.



Şekil 3. 53. C grubunun (ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S, ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Ni_{0,10}S ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Cu_{0,10}S) ve saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektrotların OCP voltamogramları.

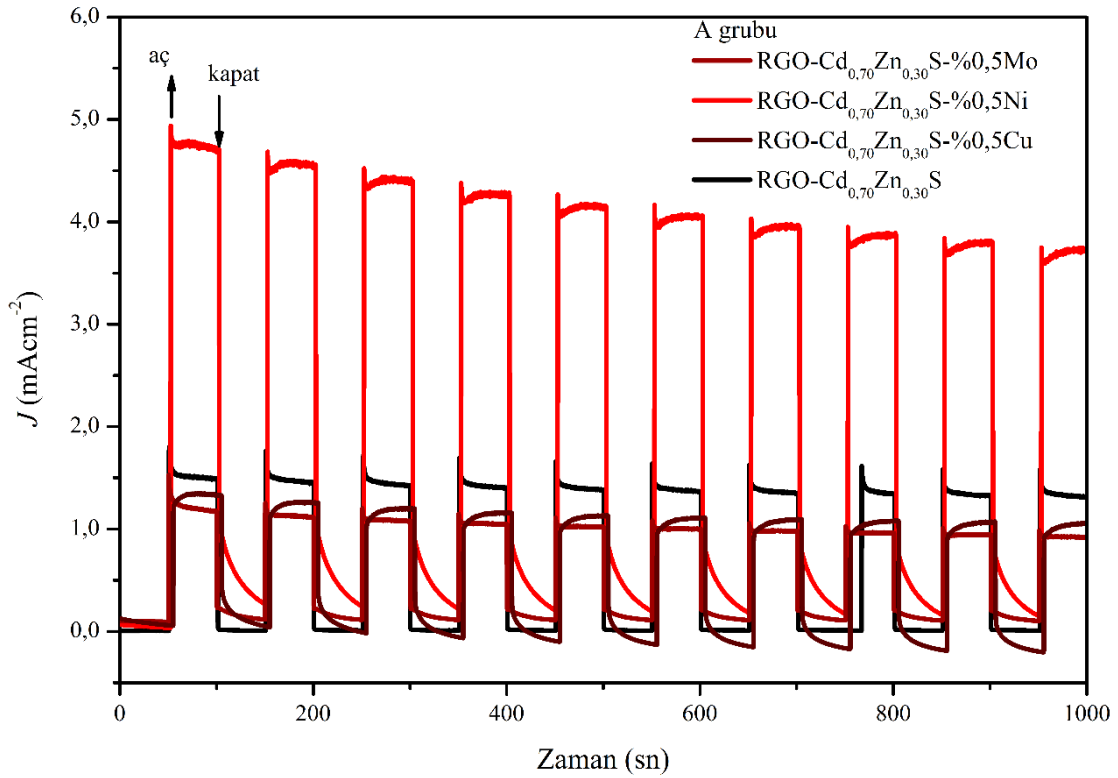
C grubunun (ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S, ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Ni_{0,10}S ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Cu_{0,10}S) ve saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoelektrodun OCP ölçümleri Şekil 3.53’de verilmiştir. OCP ölçümlerine göre C grubu n-tipi iletkenlik göstermiştir. Saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanodu ile heteroatom katkılı fotokatalizörlerin fotoanotları karşılaştırıldığında ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Ni_{0,10}S az bir farkla daha fazla açık devre voltajı sağlamışlardır.

A, B ve C gruplarının OCP ölçümleri (Şekil 3.54) karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıkta termal sülfürizasyon metodu ile sentezlenen ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodun önemli ölçüde fotovoltaja ulaştığı görülmüştür. Fotovoltajın alt sınırı flat bant potansiyelini vermektedir. Tauc grafiğinden hesaplanan bant aralığı da kullanılarak fotokatalizörlerin iletkenlik bantları hesaplanmış ve Şekil 3.48’de fotokatalitik sistemdeki fotokatalizörler üzerinde gösterilmiştir. CB potansiyelleri, H⁺/H₂ dönüşümünün gerçekleşebilmesi için RHE’ye göre daha pozitif potansiyellerde olması gerekmektedir. VB potansiyeli ise saf hidrojen üretmek için kurban elektrolitinkinden daha negatif olmalıdır. Bu sonuç açıkça A,B ve C grubu fotokatalizörlerinin fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.



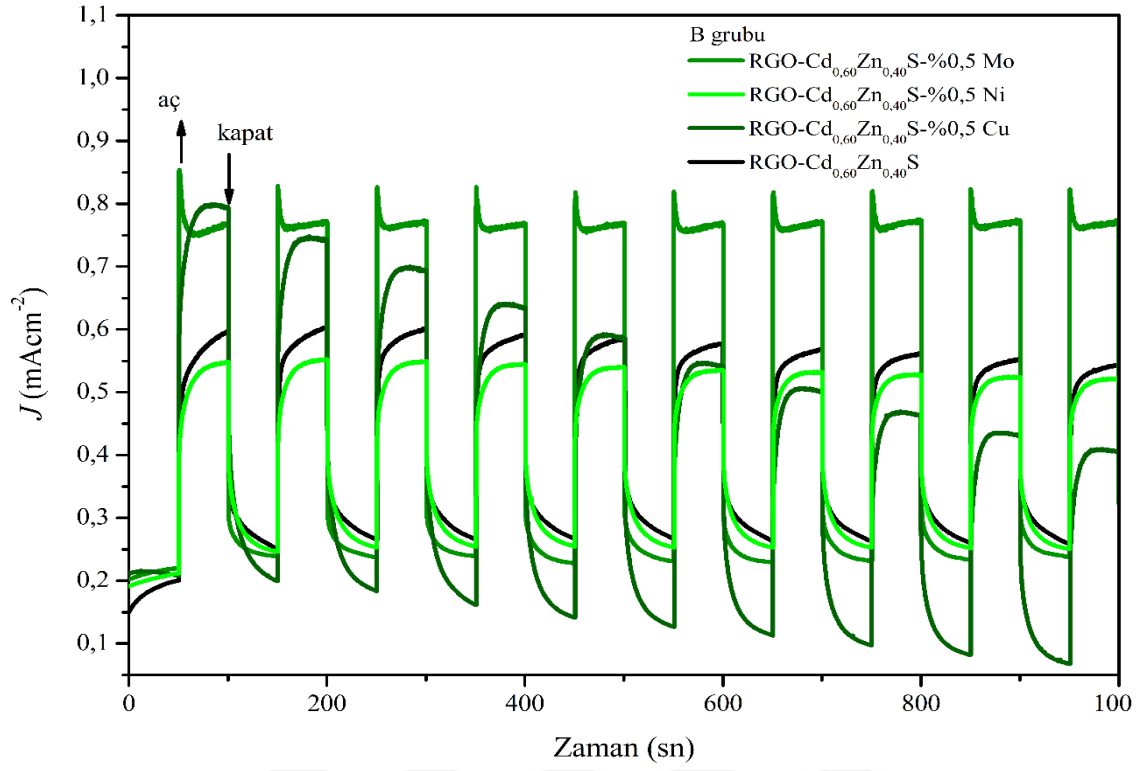
Şekil 3. 54. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo(B) ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) fotoelektrotlarının OCP voltamogramlarının karşılaştırılması.

A grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman ($J-t$) voltamogramları Şekil 3.55’de verilmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodu ile 0 voltajda 4,94 mAcm⁻² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodunun akım yoğunluğu saf ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotoanoduna göre ~3 kat artmıştır. Cu ve Mo yüklü RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotokatalizörlerin fotoanotlarının akım yoğunluklarının saf ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S’den daha az olduğu görülmüştür. Bu durumun Cu ve Mo heteroatomlarının katalizörü gölgeleme etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

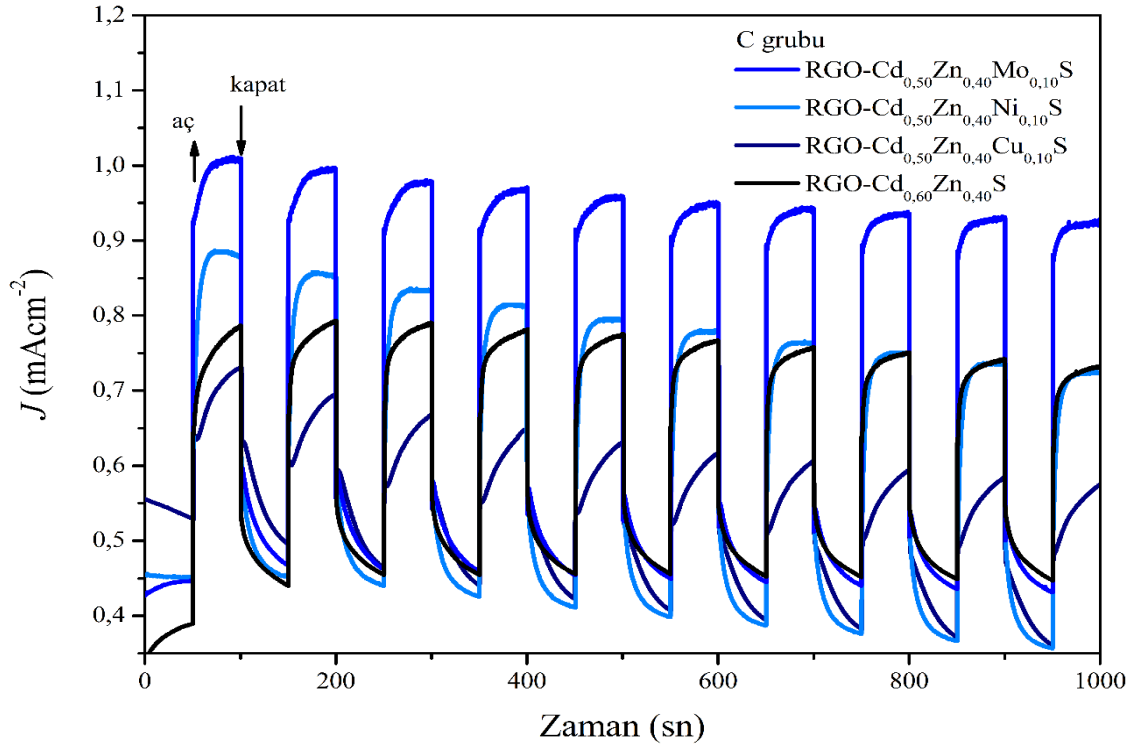


Şekil 3. 55. A grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman ($J-t$) voltamogramları.

B grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman ($J-t$) voltamogramları Şekil 3.56’da verilmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo fotoanodu ile 0 voltajda 0,86 mAcm⁻² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo fotoanodunun akım yoğunluğu saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanoduna göre kayda değer ölçüde artmıştır. Düşük sıcaklıkta sentezlenen B grubu fotokatalizörlerine Mo heteroatomunun yüklenmesi ile elektron transfer yeteneği atmış ve yük ayrımı ekin bir şekilde gerçekleşmiştir.



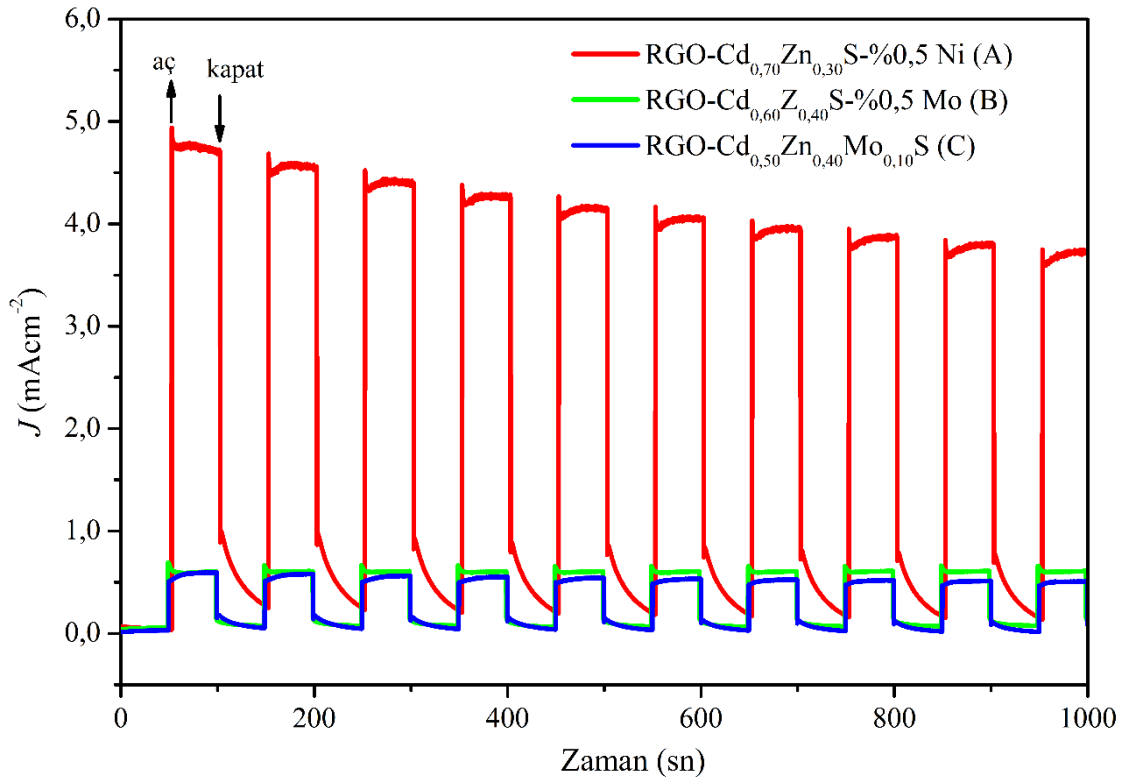
Şekil 3. 56. B grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman ($J-t$) voltamogramları.



Şekil 3. 57. C grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman ($J-t$) voltamogramları.

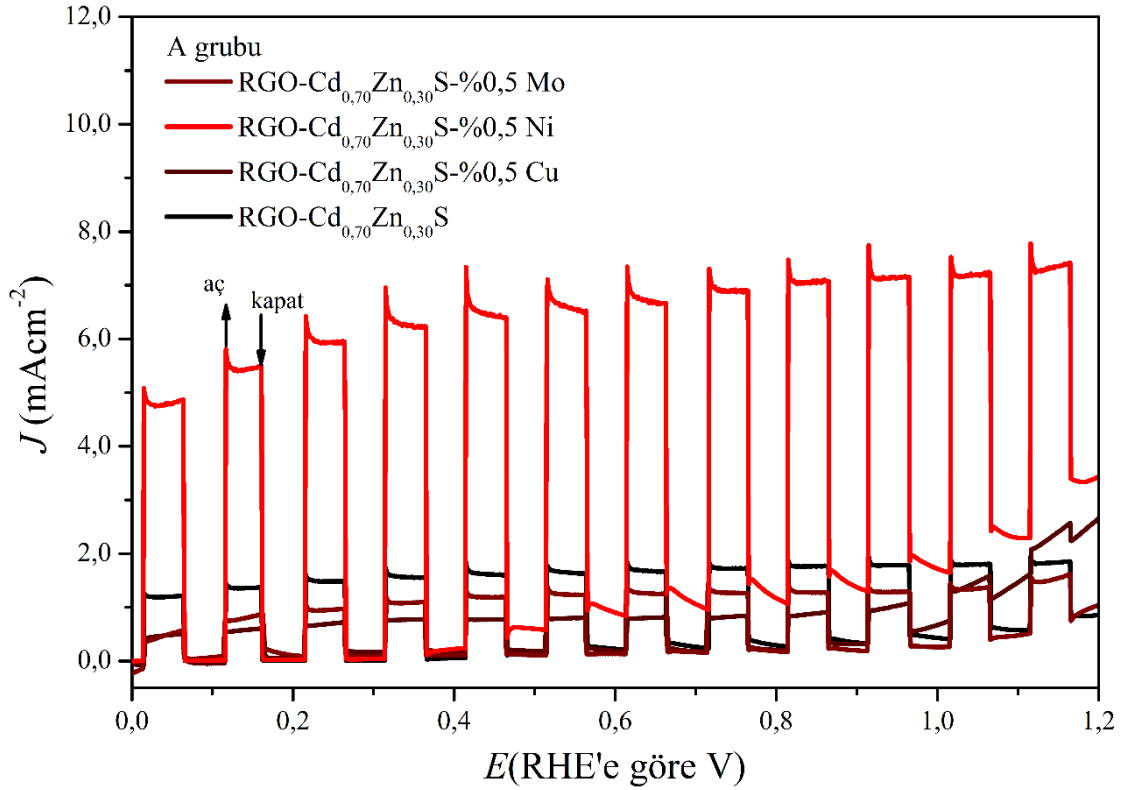
C grubunun fotoakım yoğunluğu-zaman voltamogramları (Şekil 3.57) incelendiği zaman ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S fotoanodu ile 0 voltajda 0,60 mAcm⁻² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S fotoanodunun akım yoğunluğu saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S ve diğer fotoelektrotrlara göre kayda değer ölçüde artmıştır. Düşük sıcaklıkta sentezlenen C grubu heteroatom katkısı (özellikle Mo) ile elektron transfer yeteneğini arttırmıştır.

ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo(B) ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S(C) fotoelektrotrlarının *J-t* eğrileri Şekil 3.58’ de gösterilmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) fotoanodu diğerlerine göre oldukça yüksek fotoakım yoğunluğuna ulaşmıştır. Fakat ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) fotoanodunun ışığın tekrarlı aç-kapat işlemindeki kararlılığında %24’lük bir kayıp gözlenmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo(B) ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S(C) fotoelektrotrları daha düşük akım yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen uzun süre kararlılıklarını korumuşlardır.



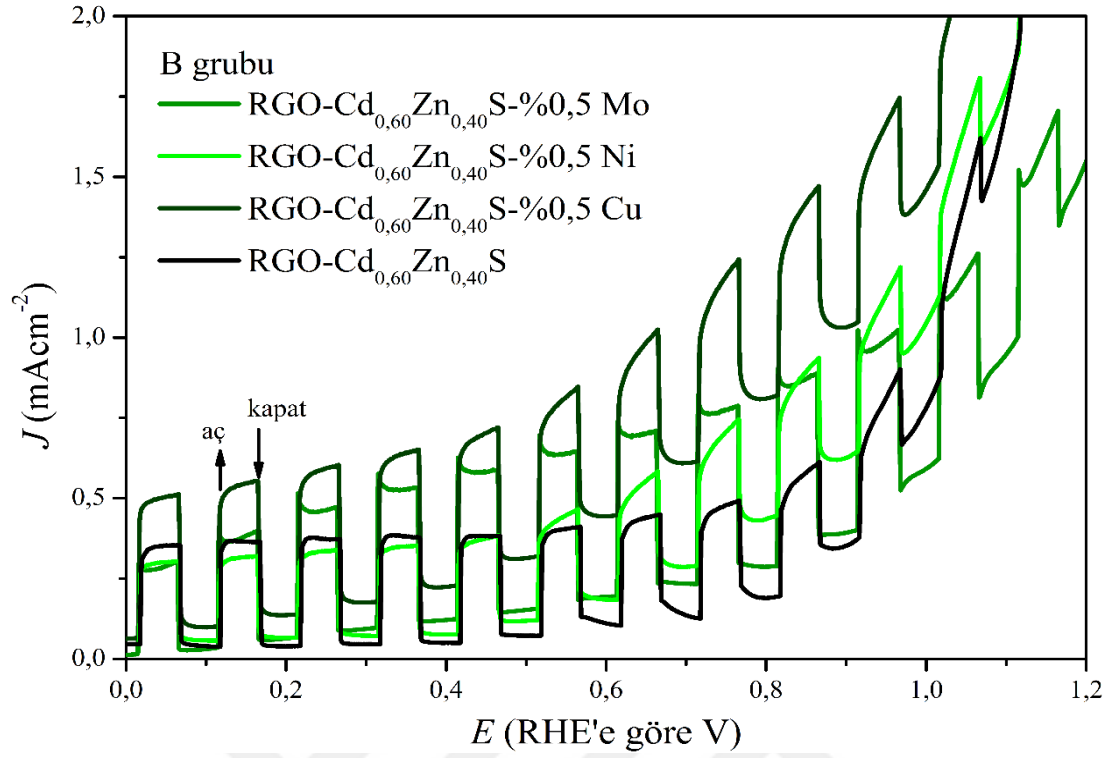
Şekil 3. 58. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo(B) ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S(C) fotoelektrotrlarının *J-t* eğrilerinin karşılaştırılması.

Fotoelektrotların akım yoğunluğu-voltaj (J - V) eğrileri görünür ışık aydınlatması altında doğrusal taramalı voltametri ile kaydedilmiştir. A grubu için doğrusal taramalı voltamogram Şekil 3.59'da gösterilmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodu RHE'e göre 0,42 V'da $\sim 7,00 \text{ mAcm}^{-2}$ fotoakıma ulaşarak maksimum PEC performansı sergilemiştir. Ayrıca saf ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotoanoduna göre ~ 5 kat daha fazla fotoakım yoğunluğu göstermiştir.

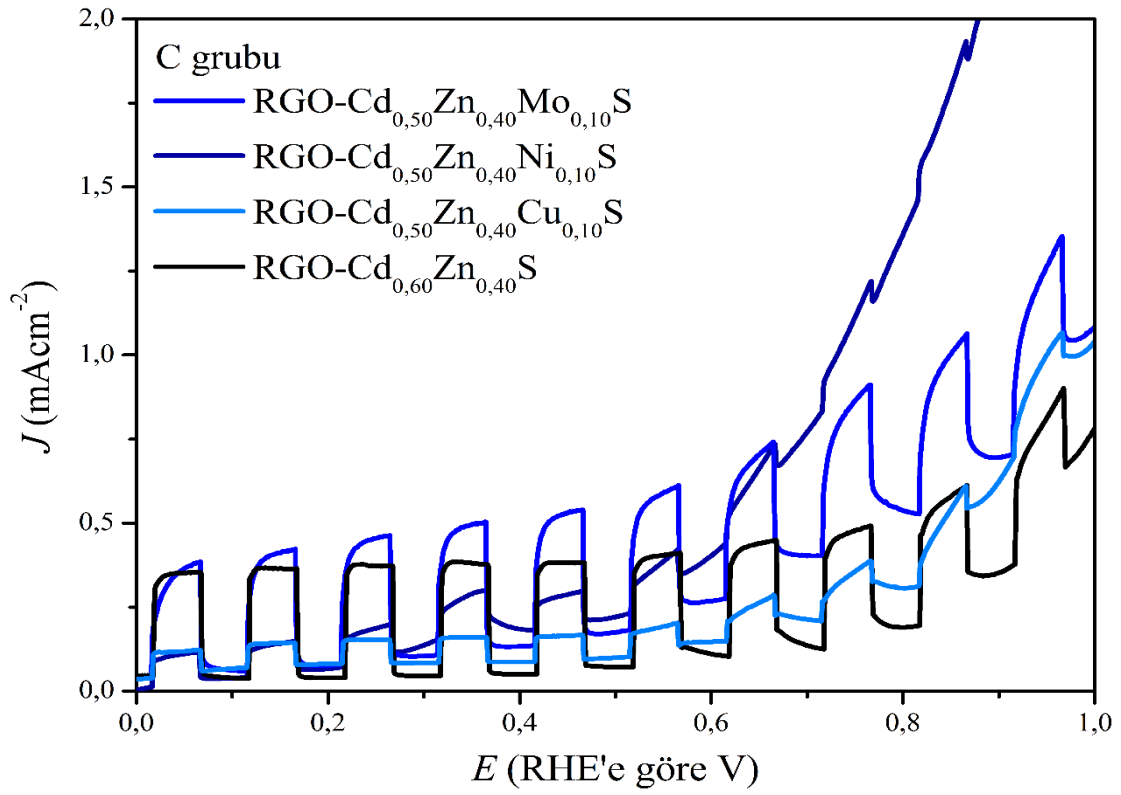


Şekil 3. 59. A grubu için doğrusal taramalı voltamogram.

B grubunun J - V voltamogramı Şekil 3.60'da gösterilmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo fotoanodu RHE'e göre 0,70 V'da $\sim 1,20 \text{ mAcm}^{-2}$ fotoakıma ulaşarak grup içerisinde maksimum PEC performansı sergilemiştir. Saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanoduna göre ~ 2 kat daha fazla fotoakım yoğunluğu göstermiştir.



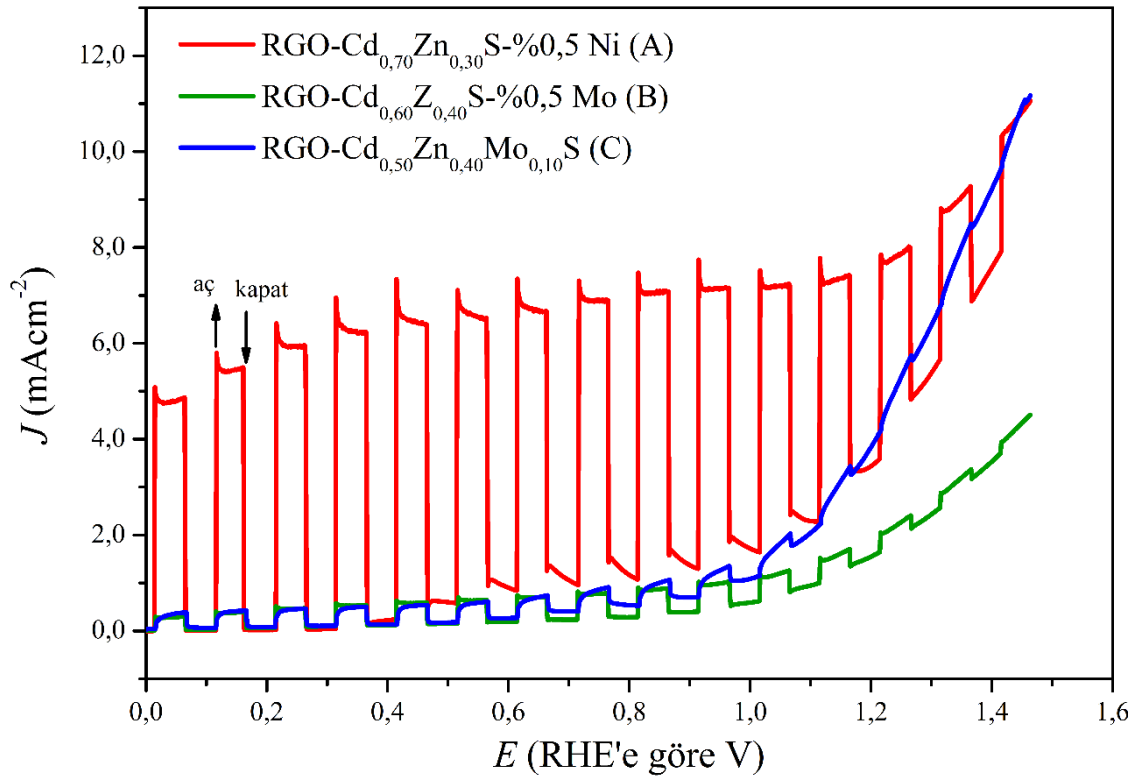
Şekil 3. 60. B grubu için doğrusal taramalı voltamogram.



Şekil 3. 61. C grubu için doğrusal taramalı voltamogram.

C grubu için doğrusal taramalı voltamogram Şekil 3.61’de gösterilmiştir. ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S fotoanodu RHE’e göre 0,46 V’da ~0,70 mAcm⁻² fotoakıma ulaşarak diğerlerine göre maksimum PEC performansı sergilemiştir. Saf ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotoanoduna göre ~1,2 kat daha fazla fotoakım yoğunluğu göstermiştir.

ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) fotoelektrotlarının *J-V* eğrilerinin kıyası Şekil 3.62’de verilmiştir. Işık kapalı iken tüm fotoelektrotlar ihmal edilebilecek kadar az bir akım yoğunluğuna sahip iken ışık açıldığında kurban elektrolitin oksidasyonundaki katalitik etkiye ve akım yoğunluğunda önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. A, B ve C gruplarından özellikle A grubunun PEC performansı diğerlerine göre oldukça yüksektir. Fotokatalitik sistemde B grubu üstün performans göstermesine rağmen fotoelektrokimyasal sistemde A grubu özellikle Ni heteroatom ile yüklenmiş RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotokatalizörü üstün performans sergilemiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) fotoelektrodu PEC uygulamaları için gelecek vadetmektedir.



Şekil 3. 62. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A), ITO/RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%0,5Mo (B) ve ITO/RGO-Cd_{0,50}Zn_{0,40}Mo_{0,10}S (C) fotoelektrotlarının *J-V* eğrilerinin karşılaştırılması.

Sonuç olarak; bu çalışma Bölüm 3.1’de solvotermal metot kullanılarak sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün farklı bir sentez metodu (termal sülfürizasyon) ile sentezlenmesi sonucu iki metot arasındaki farkın PC ve PEC üzerindeki etkisini belirlemiştir. Sentezlenen fotokatalizörlerin sentez metotlarına bağlı olarak yapısal ve morfolojik özelliklerinde önemli ölçüde farklılık olduğu gözlenmiştir. Solvotermal metot ile sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik performanslarının termal sülfürizasyonla sentezlenenlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. PEC sisteminde, sentez metodunun etkisi ise PC’dekinin tam tersine termal sülfürizasyon metodu daha yüksek performans sergilemiştir.

İki farklı metot ile sentezlenen fotokatalizörler farklı ko-katalizörlerin (Mo, Ni ve Cu) fotodepozisyon tekniği ile yüklenmiştir. Ayrıca bu ko-katalizörler heteroatom olarak solvotermal metot ile direk ortama katılanmıştır. Platin grup elementleri yerine bu metallerle daha ekonomik ve yüksek verimde çalışan fotokatalizörler elde etmek amaçlanmıştır. PC testleri sonucunda solvotermal metot ile sentezlenip fotodepozisyon ile Mo, Ni ve Cu’nun yüklendiği grubun diğerlerine göre daha yüksek hidrojen üretim hızına ulaştığı gözlenmiştir. Bu durumun bu sentez metodu ile sentezlenen katalizörlerin bant aralığının daha düşük olması ve yüzey alanının daha fazla olup daha fazla aktif merkeze sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu metotla sentezlenip özellikle molibden ko-katalizörünü içeren fotokatalizör ile 108 $\mu\text{mol s}^{-1}$ hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır.

Fotokatalizörlerin PEC sistemdeki performansları incelendiği zaman termal sülfürizasyon tekniği ile sentezlenmiş olup foto depozisyon ile Mo, Ni ve Cu yüklemesi diğer fotokatalizörlere göre kaydadeğer ölçüde farklılık göstermiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) fotoelektrodu ile 0,42 V’da $\sim 7,00 \text{ mAcm}^{-2}$ fotoakıma ulaşılmıştır. Bu fotokatalizörle teorik değere ($\sim 7.67 \text{ mAcm}^{-2}$ bu değer RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) fotokatalizörün maksimum dalgaboyundan faydalanılarak hesaplanmıştır.) yaklaşık %91 oranında ulaşılmıştır.

BÖLÜM 4- SONUÇLAR

Tez kapsamında şu çalışmalar gerçekleştirilmiştir:

- 1- Fotokatalizör olarak kullanılabilecek geçiş metali iyonlarının ikili veya üçlü kombinasyonlarının GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörler ve bunların (RGO-Cd_(1-x+y)Zn_xCu_yS, RGO-Cd_(1-x+y)Zn_xMo_yS, RGO-Cd_(1-x+y)Zn_xNi_yS gibi) üçlü türevlerinin kompozitleri sentezlenmiştir.
- 2- Fotokatalizör olarak kullanılmak üzere;
 - Cd_(1-x)Zn_xS ve Cd_(1-x)Zn_xS-%nPt
 - GO-Cd_(1-x)Zn_xS ve GO-Cd_(1-x)Zn_xS -%nPt
 - RGO-Cd_(1-x)Zn_xS ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%nPt
 - RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%nRu ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%Rh
 - N-RGO-Cd_(1-x)Zn_xS, B-RGO-Cd_(1-x)Zn_xS ve P-RGO-Cd_(1-x)Zn_xS
 - RGO-Cd_(1-x+y)Zn_xCu_yS, RGO-Cd_(1-x+y)Zn_xMo_yS ve RGO-Cd_(1-x+y)Zn_xNi_yS
 - RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%nCu, RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%nNi ve RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-%nMonanokompozitleri solvotermal ve termal sülfürizasyon metotları ile sentezlenmiştir.
- 3- Sentezlenen fotokatalizörler XRD, XPS, DRS, RS, PL, SEM, TEM ve HRTEM ile karakterize edilmiştir.
- 4- Karakterizasyonu gerçekleştirilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri fotokatalitik hidrojen üretim sisteminde belirlenmiştir.
- 5- PEC sisteminde fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi için fotoelektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.
- 6- PCHER ve PECHER için fotokatalizör konfigürasyonu, elektrolit konsantrasyonu ve pH gibi parametreler optimize edilmiştir.
- 7- Karakterizasyonu gerçekleştirilen nanokompozitlerin fotoelektrot olarak uygulanabilirliklerinin belirlenebilmesi için fotoelektrokimyasal davranışları OCP, CA, LSV ve mott schottky analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan tüm bu çalışmalarla elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

PCHER sonuçları:

- 1- Fotokatalizör sistemlerinin içeriğindeki nicel ve nitel değişimlerin fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyon hızını önemli derecede arttırdığı tespit edilmiştir.
- 2- PC sisteminde kullanılacak elektrolit sistemi optimize edilmiş ve optimum şartlar olarak; 0,35 M Na₂S/0,25 M Na₂SO₃ sulu çözeltisi ve pH: 13 bulunmuştur.
- 3- RGO varlığının yük ayrımı ve yük transfer hızını arttırmasına bağlı olarak PC performansına olumlu katkı yaptığı belirlenmiştir. Ayrıca agregasyonun azalması ile fotokorozyon hızının düşmesine yardımcı olmuştur.
- 4- Fotokatalitik çalışmalardan elde edilen hidrojen üretim hızı ve AQE verimleri karşılaştırıldığında solvotermal metot (Bu metot sentez kolaylığı, hem kükürt kaynağı hem de çözücü olarak DMSO'nun kontrollü bozunmasından dolayı diğer metotlardan avantajlıdır.) ile elde edilen fotokatalizörlerin güneş simülatörü aydınlatması altında en yüksek PC performans sergiledikleri görülmüştür.
- 5- Foto uyarımlı faz değişimi sistemi ilk kez bu tez kapsamında ele alınmıştır. PIPT sürecinin sebepleri araştırılmış ve RGO ve elektrolitin etkisiyle güneş simülatörü aydınlatması altında gerçekleştiği belirlenmiştir. PIPT'in PCHER üzerine etkisi araştırılmış ve hidrojen üretim hızını arttırdığı görülmüştür.
- 6- RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizörü Pt, Ru ve Rh ko-katalizörleri ile fotodepozisyon tekniği kullanılarak yüklenmiş, karakterize edilmiş ve PC performansları belirlenmiştir. Özellikle RGO- Cd_{0,60}Zn_{0,40}S -%1,5Rh fotokatalizörünün Pt yüklü fotokatalizöre alternatif olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca ko-katalizör yüklü fotokatalizörler üzerine PIPT etkisi araştırılmış ve ko-katalizörlerin PIPT sürecini etkilemediği görülmüştür.
- 7- RGO-Cd_(1-x)Zn_xS fotokatalizöründeki RGO'nun N, B ve P gibi heteroatomlarla katkılanması, RGO üzerinde aktif merkezlerin oluşumu ile hidrojen üretim hızını arttırmıştır.
- 8- Solvotermal metot ile sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörü termal sülfürizasyon metodu ile de sentezlenip iki metot arasındaki farkın PC ve PEC performansları karşılaştırılmıştır. Ayrıca farklı ko-katalizörler (Mo, Ni ve Cu) hem fotodepozisyon tekniği ile yüklenmiş hem de heteroatom olarak solvotermal metot ile direk ortama katkılanmıştır. Platin grup elementleri yerine bu metallerle fotokatalizörlerin maliyetinin azaltılması sağlanmıştır. PC testleri sonucunda

solvotermal metot ile sentezlenip fotodepozisyon ile Mo, Ni ve Cu'nun yüklendiği grubun en yüksek hidrojen üretim hızına ulaştığı gözlenmiştir.

9- Fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarının sonuçları Tablo 4.1' de özetlenmiştir.

Tablo 4. 1. Fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretimi hızları ve verimleri.

Fotokatalizör	Metot	R _{H2} (μmolsa^{-1})	AQE	Işık kaynağı
GO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S	Solvotermal	53		Güneş simülatörü 1000 W/m ²
GO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S -Pt		108		
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S		65	8,50	
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S - %5Pt		184	24,10	
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S - %0,5Ru		94	22,2	
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S - %1,5Rh		135	23,30	
B-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S		73	12,87	
N-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S		78	17,87	
P-RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S		67	10,82	
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S		25		
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S - %0,5Mo	Sülfürizasyon- fotodepozisyon	45		Güneş simülatörü 1000 W/m ²
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S - %0,5Ni		53		
RGO-Cd _{0,70} Zn _{0,30} S - %0,5Cu		22		
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S - %0,5Mo		108		
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S - %0,5Ni	Solvotermal- fotodepozisyon	76		
RGO-Cd _{0,60} Zn _{0,40} S - %0,5Cu		42		
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Mo _{0,10} S	Solvotermal-	64		
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Ni _{0,10} S	kimyasal	41		
RGO-Cd _{0,50} Zn _{0,40} Cu _{0,10} S	katkılama	10		

Fotokatalitik hidrojen üretimi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, literatürde sayısız fotokatalizörün kullanıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur. Literatürde verimler daha çok AQE cinsinden verildiği için karşılaştırma amacıyla hidrojen çıkış hızları kullanılmıştır. Hidrojen çıkış hızları ve kullanılan ışık kaynakları dikkate alındığında bu tez kapsamında solvotermal metot ile sentezlenen RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S-%5Pt fotokatalizörü ile 1000 W/m² (1 SUN) gücünde güneş simülatörü aydınlatması altında 184 μmolsa^{-1} hidrojen çıkış hızı ile literatürde elde edilen en iyi sonuçlardan biri olduğu görülmüştür.

PECHER sonuçları

- 1- Tez kapsamında PEC sisteminde kullanmak amacıyla sentezlenen bütün nanokompozitlerin döndürerek kaplama tekniği kullanılarak fotoelektrotları oluşturulmuştur. Yapılan fotoelektrokimyasal karakterizasyonlar sonucunda tasarlanan tüm nanokompozitlerin görünür ışık altında çalışan fotoelektrot olarak kullanıma uygun olduğu görülmüştür.
- 2- Karakterizasyonları gerçekleştirilen nanokompozitlerin PEC sisteminde 0,35 M Na₂S/0,25 M Na₂SO₃ elektrolit ortamında PECHER gerçekleştirilmiştir. Ayrıca OCP, CA ve LSV analizleri kullanılarak fotokatalizörlerin VB ve CB belirlenip mekanizmaları aydınlatılmıştır.
- 3- Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün RGO ile katkılandırılması yük ayrımı ve yük transfer hızında artışa sebep olmuş ve buna bağlı olarak rekombinasyon hızında önemli oranda azalma olduğu görülmüştür.
- 4- Ko-katalizör (Pt, Ru ve Rh) yüklü fotokatalizörlerin PEC performansları karşılaştırılmış ve PC sonuçları destekler nitelikte Pt ko-katalizörünü içeren fotokatalizör ile en yüksek fotoakıma ve verime ulaşılmıştır.
- 5- RGO-Cd_{0,60}Zn_{0,40}S fotokatalizörünün heteroatomlar (N, B ve P) ile katkılanması ile fotoelektrokimyasal performansında artış sağlanmıştır. Özellikle N-RGO içeren fotokatalizör diğerlerine göre daha yüksek fotoakıma ulaşmıştır.
- 6- Termal sülfürizasyon tekniği ile sentezlenen ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoelektrodu diğer sentez yöntemi ve fotokatalizörlerle karşılaştırıldığında görünür ışık altında PECHER için oldukça yüksek fotoaktivite göstermiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoanodu RHE'e göre 0,42 V'da ~7,00 mAc⁻² fotoakıma ulaşarak maksimum PEC performansı sergilemiştir.

Hem solvotermal hem de termal sülfürizasyon tekniği ile sentezlenen tüm fotokatalizörler PEC sisteminde kullanmak üzere karşılaştırıldığında termal sülfürizasyon tekniği ile sentezlenmiş olan fotokatalizörler üstün PEC aktivitesi sergilemişlerdir. Özellikle Ni heteroatomu ile yüklenmiş RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S fotokatalizörü üstün performans sergilemiştir. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni (A) fotoelektrodu ile teorik değere %91 oranında ulaşılmıştır. ITO/RGO-Cd_{0,70}Zn_{0,30}S-%0,5Ni fotoelektrodu PEC uygulamaları için gelecek vadetmektedir.

KAYNAKLAR

1. Turner, J.A., *A realizable renewable energy future*. Science, 1999. **285**(5428): p. 687-689.
2. Painuly, J.P., *Barriers to renewable energy penetration; a framework for analysis*. Renewable energy, 2001. **24**(1): p. 73-89.
3. Haro, M., et al., *Toward Stable Solar Hydrogen Generation Using Organic Photoelectrochemical Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(12): p. 6488-6494.
4. Sivula, K., *Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes*, in *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. 2012, Springer. p. 121-156.
5. Morales-Guio, C.G., et al., *Photoelectrochemical Hydrogen Production in Alkaline Solutions Using Cu₂O Coated with Earth-Abundant Hydrogen Evolution Catalysts*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(2): p. 664-667.
6. Zheng, X., et al., *Irradiation-induced TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(15): p. 5034-5041.
7. Fan, W., et al., *Fabrication of TiO₂/RGO/Cu₂O heterostructure for photoelectrochemical hydrogen production*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 7-15.
8. Gao, C., et al., *Synergistic effects in three-dimensional SnO₂/TiO₂/CdS multi-heterojunction structure for highly efficient photoelectrochemical hydrogen production*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**: p. 101-107.
9. Hou, J., et al., *Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production using CdS@ TaON core-shell composites coupled with graphene oxide nanosheets*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(15): p. 7291-7299.
10. Yang, J., et al., *Roles of cocatalysts in Pt-PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production*. Journal of catalysis, 2012. **290**: p. 151-157.
11. Jia, T., et al., *A graphene dispersed CdS-MoS₂ nanocrystal ensemble for cooperative photocatalytic hydrogen production from water*. Chemical Communications, 2014. **50**(10): p. 1185-1188.

12. Zhou, J., et al., *In situ controlled growth of ZnIn₂S₄ nanosheets on reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic hydrogen production performance*. Chemical Communications, 2013. **49**(22): p. 2237-2239.
13. Zhang, K. and L. Guo, *Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production*. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(7): p. 1672-1690.
14. Hu, S., et al., *Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation*. Science, 2014. **344**(6187): p. 1005-1009.
15. Deutsch, T.G., et al. *High-Efficiency Tandem Absorbers for Economical Solar Hydrogen Production*. in *Meeting Abstracts*. 2015. The Electrochemical Society.
16. Acar, C. and I. Dincer, *A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015.
17. Wu, Z., et al., *A solar-driven photocatalytic fuel cell with dual photoelectrode for simultaneous wastewater treatment and hydrogen production*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(7): p. 3416-3424.
18. Li, Z., et al., *Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(2): p. 347-370.
19. Van de Krol, R., et al., *Photoelectrochemical hydrogen production*. 2012: Springer.
20. Pinaud, B.A., et al., *Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(7): p. 1983-2002.
21. Moriya, M., et al., *Stable hydrogen evolution from CdS-modified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(10): p. 3733-3735.
22. Esposito, D.V., et al., *Photoelectrochemical reforming of glucose for hydrogen production using a WO₃-based tandem cell device*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(10): p. 9091-9099.
23. Liu, Y., et al., *Efficient enhancement of hydrogen production by Ag/Cu₂O/ZnO tandem triple-junction photoelectrochemical cell*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(12): p. 123901.

24. Urbain, F., et al., *a-Si: H/ μ c-Si: H tandem junction based photocathodes with high open-circuit voltage for efficient hydrogen production*. Journal of materials research, 2014. **29**(22): p. 2605-2614.
25. Huang, J., et al., *Photodriven charge separation dynamics in CdSe/ZnS core/shell quantum dot/cobaloxime hybrid for efficient hydrogen production*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(40): p. 16472-16475.
26. Lingampalli, S., U.K. Gautam, and C. Rao, *Highly efficient photocatalytic hydrogen generation by solution-processed ZnO/Pt/CdS, ZnO/Pt/Cd $1-x$ Zn x S and ZnO/Pt/CdS $1-x$ Se x hybrid nanostructures*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(12): p. 3589-3594.
27. Bak, T., et al., *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*. International journal of hydrogen energy, 2002. **27**(10): p. 991-1022.
28. Licht, S., et al., *Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(7): p. 653-659.
29. Zhu, Y., et al., *Visible-light-driven hydrogen generation from formic acid over CdS photoanode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015.
30. Zhao, D. and C.-F. Yang, *Recent advances in the TiO₂/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **54**: p. 1048-1059.
31. Kim, D.H., et al., *CdS-sensitized 1-D single-crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(1): p. 863-869.
32. Li, C., et al., *Fabrication of Au@ CdS/RGO/TiO₂ heterostructure for photoelectrochemical hydrogen production*. New Journal of Chemistry, 2016.
33. Choi, Y., et al., *A two-storey structured photoanode of a 3D Cu₂ZnSnS₄/CdS/ZnO@ steel composite nanostructure for efficient photoelectrochemical hydrogen generation*. Nanoscale, 2015. **7**(37): p. 15291-15299.
34. Zhu, Y.S., et al., *Visible-light-driven hydrogen generation from formic acid over CdS photoanode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(41): p. 14290-14296.

35. Zhao, D. and C.-F. Yang, *Recent advances in the TiO₂/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **54**: p. 1048-1059.
36. Bai, S., et al., *The enhanced photocatalytic activity of CdS/TiO₂ nanocomposites by controlling CdS dispersion on TiO₂ nanotubes*. Applied Surface Science, 2011. **257**(15): p. 6406-6409.
37. Li, C., et al., *TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(13): p. 7073-7079.
38. Huo, Y., et al., *Highly active and stable CdS–TiO₂ visible photocatalyst prepared by in situ sulfurization under supercritical conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(1–2): p. 69-75.
39. Zhang, Y.J., et al., *Synthesis of TiO₂ nanotubes coupled with CdS nanoparticles and production of hydrogen by photocatalytic water decomposition*. Materials Letters, 2008. **62**(23): p. 3846-3848.
40. Jang, J.S., et al., *Simultaneous hydrogen production and decomposition of H₂S dissolved in alkaline water over CdS–TiO₂ composite photocatalysts under visible light irradiation*. International journal of hydrogen energy, 2007. **32**(18): p. 4786-4791.
41. Yang, C., et al., *Core-shell nanostructured “Black” rutile titania as excellent catalyst for hydrogen production enhanced by sulfur doping*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(47): p. 17831-17838.
42. Yang, G., et al., *One-dimensional CdS/ZnO core/shell nanofibers via single-spinneret electrospinning: tunable morphology and efficient photocatalytic hydrogen production*. Nanoscale, 2013. **5**(24): p. 12432-12439.
43. Fujishima, A. and K. Honda, *Studies on photosensitive electrode reactions*. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1971. **44**: p. 1148.
44. Domen, K., et al., *Novel photocatalysts, ion-exchanged K₄Nb₆O₁₇, with a layer structure*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986(23): p. 1706-1707.
45. Kudo, A., et al., *Photocatalytic decomposition of water over NiO□K₄Nb₆O₁₇ catalyst*. Journal of catalysis, 1988. **111**(1): p. 67-76.

46. Kudo, A., et al., *Nickel-loaded $K_4Nb_6O_{17}$ photocatalyst in the decomposition of H_2O into H_2 and O_2 : structure and reaction mechanism*. Journal of catalysis, 1989. **120**(2): p. 337-352.
47. Sayama, K. and H. Arakawa, *Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(3): p. 531-533.
48. Chen, X., et al., *Enhanced activity of mesoporous Nb_2O_5 for photocatalytic hydrogen production*. Applied Surface Science, 2007. **253**(20): p. 8500-8506.
49. Mukherji, A., et al., *Nitrogen doped $Sr_2Ta_2O_7$ coupled with graphene sheets as photocatalysts for increased photocatalytic hydrogen production*. ACS nano, 2011. **5**(5): p. 3483-3492.
50. Ji, S.M., et al., *Photocatalytic hydrogen production from water-methanol mixtures using N-doped $Sr_2Nb_2O_7$ under visible light irradiation: effects of catalyst structure*. Physical chemistry chemical physics, 2005. **7**(6): p. 1315-1321.
51. Xie, G., et al., *Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting*. Advanced Materials, 2013. **25**(28): p. 3820-3839.
52. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
53. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
54. Compton, O.C. and S.T. Nguyen, *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials*. small, 2010. **6**(6): p. 711-723.
55. Ng, Y.H., et al., *Reducing graphene oxide on a visible-light $BiVO_4$ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(17): p. 2607-2612.
56. Iwase, A., et al., *Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(29): p. 11054-11057.
57. Zhang, J., et al., *Noble metal-free reduced graphene oxide- $Zn_{1-x}Cd_xS$ nanocomposite with enhanced solar photocatalytic H_2 -production performance*. Nano letters, 2012. **12**(9): p. 4584-4589.

58. Meng, W., et al., *Reduced graphene oxide-supported aggregates of CuInS₂ quantum dots as an effective hybrid electron acceptor for polymer-based solar cells*. Carbon, 2016. **96**: p. 532-540.
59. Huang, M., et al., *3D nanospherical CdxZn1-xS/reduced graphene oxide composites with superior photocatalytic activity and photocorrosion resistance*. Applied Surface Science, 2016. **365**: p. 227-239.
60. Xu, J., L. Wang, and X. Cao, *Polymer supported graphene–CdS composite catalyst with enhanced photocatalytic hydrogen production from water splitting under visible light*. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 816-825.
61. Sukhatme, S.P. and J. Nayak, *Solar energy*. 2017: McGraw-Hill Education.
62. Mekhilef, S., R. Saidur, and A. Safari, *A review on solar energy use in industries*. Renewable and sustainable energy reviews, 2011. **15**(4): p. 1777-1790.
63. Yearbook, G.E.S., *Enerdata*, (2018). Online: <http://yearbook.enerdata.net/energy-intensity-GDP-by-region.html>, 2018
64. McCrone, A., et al., *Global trends in renewable energy investment 2017*. Frankfurt School UNEP Collaborating Centre for Climate and Sustainable Energy Finance, 2017.
65. Statistics, R.C., *International Renewable Energy Agency (IRENA)*. 2016.
66. De Andrade, J.B.S.O., et al., *Future scenarios and trends in energy generation in Brazil: supply and demand and mitigation forecasts*. Journal of Cleaner Production, 2015. **103**: p. 197-210.
67. da Silva Veras, T., T.S. Mozer, and A. da Silva César, *Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide*. International journal of hydrogen energy, 2017. **42**(4): p. 2018-2033.
68. Liu, B., et al., *Performance improvement of a micro borohydride fuel cell operating at ambient conditions*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(18): p. 3719-3725.
69. Ciancia, A., et al., *Compressed hydrogen fuelled vehicles: reasons of a choice and developments in ENEA*. International journal of hydrogen energy, 1996. **21**(5): p. 397-406.

70. Alavi, O., A. Mostafaeipour, and M. Qolipour, *Analysis of hydrogen production from wind energy in the southeast of Iran*. international journal of hydrogen energy, 2016. **41**(34): p. 15158-15171.
71. Koroneos, C., et al., *Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. **29**(14): p. 1443-1450.
72. El-Wakil, M.M., *Powerplant technology*. 1984: Tata McGraw-Hill Education.
73. Bartels, J.R., M.B. Pate, and N.K. Olson, *An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources*. International journal of hydrogen energy, 2010. **35**(16): p. 8371-8384.
74. Kudo, A. and Y. Miseki, *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 253-278.
75. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. **238**(5358): p. 37.
76. Pan, Z., et al., *Photoreduced graphene oxide as a conductive binder to improve the water splitting activity of photocatalyst sheets*. Advanced Functional Materials, 2016. **26**(38): p. 7011-7019.
77. Kudo, A., *Photocatalysis and solar hydrogen production*. Pure and Applied Chemistry, 2007. **79**(11): p. 1917-1927.
78. Cao, S. and J. Yu, *Carbon-based H₂-production photocatalytic materials*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2016. **27**: p. 72-99.
79. Zhang, K., et al., *TiO₂ Single Crystal with Four-Truncated-Bipyramid Morphology as an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Production*. Small, 2013. **9**(14): p. 2452-2459.
80. Serpone, N. and E. Pelizzetti, *Photocatalysis: fundamentals and applications*. 1989: Wiley-Interscience.
81. Lee, K.M., et al., *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review*. Water research, 2016. **88**: p. 428-448.
82. Abe, R., *Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010. **11**(4): p. 179-209.

83. Li, X., et al., *Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(6): p. 2485-2534.
84. Kubacka, A., et al., *Evolution of H₂ photoproduction with Cu content on CuOx-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**: p. 214-222.
85. Li, X., J. Yu, and M. Jaroniec, *Hierarchical photocatalysts*. Chemical Society Reviews, 2016. **45**(9): p. 2603-2636.
86. Wu, K., et al., *Hole removal rate limits photodriven H₂ generation efficiency in CdS-Pt and CdSe/CdS-Pt semiconductor nanorod-metal tip heterostructures*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(21): p. 7708-7716.
87. Liu, G., et al., *Nature-Inspired Environmental "Phosphorylation" Boosts Photocatalytic H₂ Production over Carbon Nitride Nanosheets under Visible-Light Irradiation*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(46): p. 13561-13565.
88. Liu, G., et al., *A Tantalum Nitride Photoanode Modified with a Hole-Storage Layer for Highly Stable Solar Water Splitting*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(28): p. 7423-7427.
89. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 331-349.
90. Xu, H., et al., *Recent advances in TiO₂-based photocatalysis*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(32): p. 12642-12661.
91. Ahmad, H., et al., *Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **43**: p. 599-610.
92. Ismail, A.A. and D.W. Bahnemann, *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **128**: p. 85-101.
93. Majeed, I., et al., *On the role of metal particle size and surface coverage for photocatalytic hydrogen production: A case study of the Au/CdS system*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **182**: p. 266-276.

94. Gholipour, M.R., et al., *Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting*. *Nanoscale*, 2015. **7**(18): p. 8187-8208.
95. Cao, J., et al., *Carbon Nanotube/CdS Core–Shell Nanowires Prepared by a Simple Room-Temperature Chemical Reduction Method*. *Advanced Materials*, 2004. **16**(1): p. 84-87.
96. Huang, Z.-F., et al., *Hollow cobalt-based bimetallic sulfide polyhedra for efficient all-pH-value electrochemical and photocatalytic hydrogen evolution*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(4): p. 1359-1365.
97. Ran, J., et al., *Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting*. *Chemical Society Reviews*, 2014. **43**(22): p. 7787-7812.
98. Xiao, L., H. Chen, and J. Huang, *Visible light-driven photocatalytic H₂-generation activity of CuS/ZnS composite particles*. *Materials Research Bulletin*, 2015. **64**: p. 370-374.
99. Chen, X., et al., *Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation*. *Chemical reviews*, 2010. **110**(11): p. 6503-6570.
100. Li, Q., et al., *Zn_{1-x}Cd_xS solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity*. *Acs Catalysis*, 2013. **3**(5): p. 882-889.
101. Li, Q., et al., *Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(28): p. 10878-10884.
102. Vagia, E.C., et al., *Solar hybrid photo-thermochemical sulfur-ammonia water-splitting cycle: Photocatalytic hydrogen production stage*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(32): p. 20608-20624.
103. Dong, M., et al., *First-principles investigation of Cu-doped ZnS with enhanced photocatalytic hydrogen production activity*. *Chemical Physics Letters*, 2017. **668**: p. 1-6.
104. Zeng, B. and W. Zeng, *Synthesis of reduced graphene oxide loaded-ZnS/Ag₂S quantum dot heterostructures via ion exchange for high-efficiency photocatalytic*

- hydrogen production. DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES, 2017. **12**(1): p. 215-222.
105. Tsuji, I., H. Kato, and A. Kudo, *Visible-Light-Induced H₂ Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a ZnS–CuInS₂–AgInS₂ Solid-Solution Photocatalyst*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(23): p. 3565-3568.
 106. Ahmad, H., et al., *Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015. **43**: p. 599-610.
 107. Wang, F.M., et al., *Recent advances in transition-metal dichalcogenide based nanomaterials for water splitting*. Nanoscale, 2015. **7**(47): p. 19764-19788.
 108. Yuan, L., et al., *Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements*. International Reviews in Physical Chemistry, 2016. **35**(1): p. 1-36.
 109. Yeh, T.F., et al., *Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(14): p. 2255-2262.
 110. Li, H., et al., *Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(26): p. 4430-4434.
 111. Wei, A., et al., *One-step electrochemical synthesis of a graphene–ZnO hybrid for improved photocatalytic activity*. Materials Research Bulletin, 2013. **48**(8): p. 2855-2860.
 112. Momeni, M.M. and Y. Ghayeb, *Fabrication and characterization of zinc oxide-decorated titania nanoporous by electrochemical anodizing-chemical bath deposition techniques: visible light active photocatalysts with good stability*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016. **13**(3): p. 481-488.
 113. Puma, G.L., et al., *Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper*. Journal of hazardous Materials, 2008. **157**(2): p. 209-219.
 114. Pan, G.-T., et al., *The preparation and characterization of CdS_{1-x}Te_x semiconductor films for hydrogen production by the chemical bath deposition method*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(8): p. 2524-2530.

115. Suwarnkar, M., et al., *Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method*. Ceramics International, 2014. **40**(4): p. 5489-5496.
116. Min, S., et al., *Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled TiO₂/graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen evolution*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 1375-1382.
117. Vaquero, F., R. Navarro, and J. Fierro, *Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **203**: p. 753-767.
118. Tada, H., et al., *Molecular-scale transition metal oxide nanocluster surface-modified titanium dioxide as solar-activated environmental catalysts*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(23): p. 12077-12086.
119. Pasternak, S. and Y. Paz, *On the similarity and dissimilarity between photocatalytic water splitting and photocatalytic degradation of pollutants*. ChemPhysChem, 2013. **14**(10): p. 2059-2070.
120. Pan, J.H., et al., *Self-etching reconstruction of hierarchically mesoporous F-TiO₂ hollow microspherical photocatalyst for concurrent membrane water purifications*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(34): p. 11256-11257.
121. Li, H., et al., *Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(27): p. 8406-8407.
122. Yang, J., et al., *Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis*. Accounts of chemical research, 2013. **46**(8): p. 1900-1909.
123. Maeda, K. and K. Domen, *Surface nanostructures in photocatalysts for visible-light-driven water splitting*. Photocatalysis, 2011: p. 95-119.
124. Gaikwad, A., et al., *Photocatalytic and photo electrochemical properties of cadmium zinc sulfide solid solution in the presence of Pt and RuS₂ dual co-catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2016. **517**: p. 91-99.

125. Yao, L., et al., *Surface localization of CdZnS quantum dots onto 2D g-C₃N₄ ultrathin microribbons: Highly efficient visible light-induced H₂-generation*. Nano Energy, 2016. **26**: p. 248-256.
126. Kato, H. and A. Kudo, *Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(19): p. 5029-5034.
127. Niishiro, R., H. Kato, and A. Kudo, *Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(10): p. 2241-2245.
128. Ishii, T., H. Kato, and A. Kudo, *H₂ evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO₃ photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **163**(1-2): p. 181-186.
129. Konta, R., et al., *Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(26): p. 8992-8995.
130. Nishimoto, S., M. Matsuda, and M. Miyake, *Photocatalytic activities of Rh-doped CaTiO₃ under visible light irradiation*. Chemistry letters, 2006. **35**(3): p. 308-309.
131. Hwang, D.W., et al., *Photocatalytic hydrogen production from water over M-doped La₂Ti₂O₇ (M= Cr, Fe) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm)*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(6): p. 2093-2102.
132. Niishiro, R., et al., *Photocatalytic O₂ evolution of rhodium and antimony-codoped rutile-type TiO₂ under visible light irradiation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(46): p. 17420-17426.
133. Shimodaira, Y., et al., *Investigations of electronic structures and photocatalytic activities under visible light irradiation of lead molybdate replaced with chromium (VI)*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2007. **80**(5): p. 885-893.

134. Wang, X., et al., *Reduced graphene oxide/CdS for efficiently photocatalytic degradation of methylene blue*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **524**: p. 5-12.
135. Cao, A., et al., *A Facile One-step Method to Produce Graphene–CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials*. Advanced materials, 2010. **22**(1): p. 103-106.
136. Wang, J.-J., et al., *Enhanced visible-light-driven hydrogen generation by in situ formed photocatalyst RGO–CdS–Ni x S from metal salts and RGO–CdS composites*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(20): p. 9537-9543.
137. Maeda, K., *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2011. **12**(4): p. 237-268.
138. Acar, C., I. Dincer, and C. Zamfirescu, *A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production*. International Journal of Energy Research, 2014. **38**(15): p. 1903-1920.
139. Fox, M.A. and M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*. Chemical reviews, 1993. **93**(1): p. 341-357.
140. Zamfirescu, C., et al., *Quantum efficiency modeling and system scaling-up analysis of water splitting with Cd1– xZnxS solid-solution photocatalyst*. Chemical Engineering Science, 2013. **97**: p. 235-255.
141. Becquerel, A., *Photoelectrochemical effect*. CR Acad. Sci. Paris, 1839. **9**: p. 14.
142. Garrett, C. and W.H. Brattain, *Physical theory of semiconductor surfaces*. Physical Review, 1955. **99**(2): p. 376.
143. Nozik, A.J., *Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion*. Annual Review of Physical Chemistry, 1978. **29**(1): p. 189-222.
144. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
145. Shen, S. and S.S. Mao, *Nanostructure designs for effective solar-to-hydrogen conversion*. Nanophotonics, 2012. **1**(1): p. 31-50.

146. Chen, H. and L. Wang, *Nanostructure sensitization of transition metal oxides for visible-light photocatalysis*. Beilstein journal of nanotechnology, 2014. 5(1): p. 696-710.
147. Peerakiatkhajohn, P., et al., *Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: from material modification to configuration design*. Journal of Photonics for Energy, 2016. 7(1): p. 012006.
148. Antonucci, V., E. Passalacqua, and N. Giordano, *TiO₂-based photoelectrodes in photoelectrochemical cells: performance and mechanism of O₂ evolution*. International Journal of Hydrogen Energy, 1987. 12(5): p. 305-313.
149. Duong, T.T., et al., *Enhanced Photoelectrochemical Activity of the TiO₂/ITO Nanocomposites Grown onto Single-Walled Carbon Nanotubes at a Low Temperature by Nanocluster Deposition*. Advanced Materials, 2011. 23(46): p. 5557-5562.
150. Higashimoto, S., M. Sakiyama, and M. Azuma, *Photoelectrochemical properties of hybrid WO₃/TiO₂ electrode. Effect of structures of WO₃ on charge separation behavior*. Thin Solid Films, 2006. 503(1-2): p. 201-206.
151. Alexander, B.D., et al., *Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production*. Journal of Materials Chemistry, 2008. 18(20): p. 2298-2303.
152. Brillet, J., et al., *Examining architectures of photoanode–photovoltaic tandem cells for solar water splitting*. Journal of Materials Research, 2010. 25(1): p. 17-24.
153. Liu, C., et al., *A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting*. Nano letters, 2013. 13(6): p. 2989-2992.
154. Ahn, H.-J., et al., *Nanoporous hematite structures to overcome short diffusion lengths in water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(47): p. 19999-20003.
155. Ghicov, A., et al., *TiO₂–Nb₂O₅ nanotubes with electrochemically tunable morphologies*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. 45(42): p. 6993-6996.
156. Luo, B., G. Liu, and L. Wang, *Recent advances in 2D materials for photocatalysis*. Nanoscale, 2016. 8(13): p. 6904-6920.

157. Zhou, M., X.W.D. Lou, and Y. Xie, *Two-dimensional nanosheets for photoelectrochemical water splitting: Possibilities and opportunities*. Nano Today, 2013. **8**(6): p. 598-618.
158. Yamada, S., A.Y. Nosaka, and Y. Nosaka, *Fabrication of CdS photoelectrodes coated with titania nanosheets for water splitting with visible light*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **585**(1): p. 105-112.
159. Hou, Y., et al., *Branched WO₃ nanosheet array with layered C₃N₄ heterojunctions and CoOx nanoparticles as a flexible photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation*. Advanced materials, 2014. **26**(29): p. 5043-5049.
160. Su, F., et al., *Dendritic Au/TiO₂ nanorod arrays for visible-light driven photoelectrochemical water splitting*. Nanoscale, 2013. **5**(19): p. 9001-9009.
161. Zhang, X., et al., *Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO₂ photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(4): p. 1409-1419.
162. Tamirat, A.G., et al., *Efficient photoelectrochemical water splitting using three dimensional urchin-like hematite nanostructure modified with reduced graphene oxide*. Journal of Power Sources, 2015. **287**: p. 119-128.
163. Li, Z., et al., *A Three-dimensional interconnected hierarchical FeOOH/TiO₂/ZnO nanostructural photoanode for enhancing the performance of photoelectrochemical water oxidation*. Nanoscale, 2015. **7**(45): p. 19178-19183.
164. Boettcher, S.W., et al., *Photoelectrochemical hydrogen evolution using Si microwire arrays*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(5): p. 1216-1219.
165. Luo, J., et al., *Cu₂O nanowire photocathodes for efficient and durable solar water splitting*. Nano letters, 2016. **16**(3): p. 1848-1857.
166. Luo, J., et al., *Solution transformation of Cu₂O into CuInS₂ for solar water splitting*. Nano letters, 2015. **15**(2): p. 1395-1402.
167. Gu, J., et al., *Water reduction by a p-GaInP₂ photoelectrode stabilized by an amorphous TiO₂ coating and a molecular cobalt catalyst*. Nature materials, 2016. **15**(4): p. 456.

168. Lee, Y.-L., C.-F. Chi, and S.-Y. Liao, *CdS/CdSe co-sensitized TiO₂ photoelectrode for efficient hydrogen generation in a photoelectrochemical cell*. Chemistry of materials, 2009. **22**(3): p. 922-927.
169. Xia, Z., et al., *Protection strategy for improved catalytic stability of silicon photoanodes for water oxidation*. Science bulletin, 2015. **60**(16): p. 1395-1402.
170. Siripala, W., et al., *A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **77**(3): p. 229-237.
171. Joy, J., J. Mathew, and S.C. George, *Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting—review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(10): p. 4804-4817.
172. Liu, N., et al., *Water annealing and other low temperature treatments of anodic TiO₂ nanotubes: A comparison of properties and efficiencies in dye sensitized solar cells and for water splitting*. Electrochimica Acta, 2012. **82**: p. 98-102.
173. Deshmukh, P., Y. Sohn, and W.G. Shin, *Chemical synthesis of ZnO nanorods: investigations of electrochemical performance and photo-electrochemical water splitting applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **711**: p. 573-580.
174. Kim, Y.O., K.-S. Ahn, and S.H. Kang, *Tungsten trioxide nanorods on flexible carbon cloth for photoelectrochemical water splitting*. Materials Letters, 2015. **151**: p. 28-30.
175. Chen, H.M., et al., *Quantum dot monolayer sensitized ZnO nanowire-array photoelectrodes: true efficiency for water splitting*. Angewandte Chemie, 2010. **122**(34): p. 6102-6105.
176. Liu, H., et al., *Porous SiC nanowire arrays as stable photocatalyst for water splitting under UV irradiation*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(3): p. 917-920.
177. Guo, D.-Z., et al., *Visible-light-induced water-splitting in channels of carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(4): p. 1571-1575.
178. Wu, S., et al., *High visible light sensitive MoS₂ ultrathin nanosheets for photoelectrochemical biosensing*. Biosensors and Bioelectronics, 2017. **92**: p. 646-653.

179. Miao, H., et al., *A novel strategy to prepare 2D g-C₃N₄ nanosheets and their photoelectrochemical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **690**: p. 669-676.
180. Cho, S., et al., *Research Update: Strategies for efficient photoelectrochemical water splitting using metal oxide photoanodes*. APL Materials, 2014. **2**(1): p. 010703.
181. Liu, Z., J. Wu, and J. Zhang, *Quantum dots and plasmonic Ag decorated WO₃ nanorod photoanodes with enhanced photoelectrochemical performances*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(45): p. 20529-20535.
182. Nie, Q., et al., *Interface optimization of ZnO nanorod/CdS quantum dots heterostructure by a facile two-step low-temperature thermal treatment for improved photoelectrochemical water splitting*. Chemical Engineering Journal, 2017. **325**: p. 151-159.
183. Al-Agel, F.A., J. Suleiman, and S.A. Khan, *Studies on silicon quantum dots prepared at different working pressure*. Results in physics, 2017. **7**: p. 1128-1134.
184. Pokrant, S., et al., *Size effects of cocatalysts in photoelectrochemical and photocatalytic water splitting*. Materials Today Energy, 2017. **5**: p. 158-163.
185. Fekete, M., et al., *Photoelectrochemical water oxidation by screen printed ZnO nanoparticle films: effect of pH on catalytic activity and stability*. Nanoscale, 2014. **6**(13): p. 7585-7593.
186. Varadhan, P., et al., *Surface passivation of GaN nanowires for enhanced photoelectrochemical water-splitting*. Nano letters, 2017. **17**(3): p. 1520-1528.
187. Gupta, N.M., *Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: a perspective*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **71**: p. 585-601.
188. Group, H., *Raman Imaging and Spectroscopy*
- 2019.
189. Pålsson, M., *Raman Spectroscopy and Confocal Raman Imaging*. Lund Reports in Atomic Physics, 2003.
190. Companion, A.L. *Theory and Applications of Diffuse Reflectance Spectroscopy*. 1965. Boston, MA: Springer US.
191. Putri, L.K., et al., *Heteroatom nitrogen-and boron-doping as a facile strategy to improve photocatalytic activity of standalone reduced graphene oxide in*

- hydrogen evolution. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(5): p. 4558-4569.
192. Agopcan, B., et al., *A new sulfur source for the preparation of efficient Cd (1-x) Zn_xS photocatalyst for hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(17): p. 8206-8220.
 193. Li, R., *Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions*. Chinese Journal of Catalysis, 2017. **38**(1): p. 5-12.
 194. Ma, Y., et al., *Controlling shape anisotropy of hexagonal CdS for highly stable and efficient photocatalytic H₂ evolution and photoelectrochemical water splitting*. Journal of colloid and interface science, 2018. **518**: p. 140-148.
 195. Han, Z., et al., *Preparation of 1D cubic Cd 0.8 Zn 0.2 S solid-solution nanowires using levelling effect of TGA and improved photocatalytic H₂-production activity*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(4): p. 1696-1702.
 196. Yu, Y.-G., et al., *Microwave-assisted synthesis of a nanocrystalline Cd 0.6 Zn 0.4 S photocatalyst with a twin structure: the effect of SDBS and enhanced performance for H₂ evolution*. New Journal of Chemistry, 2014. **38**(2): p. 486-489.
 197. Gong, B., et al., *Enhanced photocatalytic activity over Cd 0.5 Zn 0.5 S with stacking fault structure combined with Cu²⁺ modified carbon nanotubes*. Applied Surface Science, 2016. **365**: p. 280-290.
 198. Aydemir, M., et al., *Photocatalytic–electrocatalytic dual hydrogen production system*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(19): p. 8209-8220.
 199. Li, Q., et al., *Enhanced Photocatalytic Hydrogen-Production Performance of Graphene–Zn_xCd_{1-x}S Composites by Using an Organic S Source*. Chemistry-A European Journal, 2014. **20**(4): p. 1176-1185.
 200. Nguyen, M., et al., *In situ photo-assisted deposition of MoS₂ electrocatalyst onto zinc cadmium sulphide nanoparticle surfaces to construct an efficient photocatalyst for hydrogen generation*. Nanoscale, 2013. **5**(4): p. 1479-1482.
 201. Lu, Y., et al., *Coupling Zn_xCd_{1-x}S nanoparticles with graphene-like MoS₂: superior interfacial contact, low overpotential and enhanced photocatalytic*

- activity under visible-light irradiation. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**(8): p. 2650-2657.
202. Zhu, C., et al., *Carbon dots enhance the stability of CdS for visible-light-driven overall water splitting*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017.
 203. Zeng, P., et al., *One-pot synthesis of reduced graphene oxide–cadmium sulfide nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(48): p. 21496-21502.
 204. Gong, X., et al., *Functionalized-graphene composites: fabrication and applications in sustainable energy and environment*. *Chemistry of Materials*, 2016. **28**(22): p. 8082-8118.
 205. Gong, B., et al., *Enhanced photocatalytic activity over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S with stacking fault structure combined with Cu²⁺ modified carbon nanotubes*. *Applied Surface Science*, 2016. **365**: p. 280-290.
 206. Shi, J., et al., *The roles of defect states in photoelectric and photocatalytic processes for Zn_xCd_{1-x}S*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(2): p. 466-470.
 207. Dzhagan, V.M., et al., *A spectroscopic and photochemical study of Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, and Bi³⁺-doped Cd_xZn_{1-x}S nanoparticles*. *Journal of colloid and interface science*, 2010. **345**(2): p. 515-523.
 208. Gouadec, G. and P. Colomban, *Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties*. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 2007. **53**(1): p. 1-56.
 209. Warren, M.C., et al., *Phase transitions in silicate perovskites from first principles*. *Mineralogical Magazine*, 1998. **62**(5): p. 585-598.
 210. Zhang, J., et al., *Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell CdS/g-C₃N₄ nanowires*. *ACS applied materials & interfaces*, 2013. **5**(20): p. 10317-10324.
 211. Ma, S., et al., *Constructing 2D layered hybrid CdS nanosheets/MoS₂ heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic H₂ generation*. *Applied Surface Science*, 2017. **391**: p. 580-591.

212. Hong, S.J., et al., *Size effects of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(8): p. 3234-3242.
213. Taylor, A. and H. Sinclair, *On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method*. Proceedings of the Physical Society, 1945. **57**(2): p. 126.
214. Zak, A.K., et al., *X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods*. Solid State Sciences, 2011. **13**(1): p. 251-256.
215. Qadri, S., et al., *Evidence of strain and lattice distortion in lead sulfide nanocrystallites*. Applied physics letters, 1997. **70**(8): p. 1020-1021.
216. Latorre-Sánchez, M., A. Primo, and H. García, *P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water–Methanol Mixtures*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(45): p. 11813-11816.
217. Wang, H., et al., *Enhancing Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride by Codoping with P and C for Efficient Hydrogen Generation*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(26): p. 21730-21737.
218. Li, Q., et al., *Enhanced photocatalytic hydrogen-production performance of graphene–ZnxCd1–xS composites by using an organic S source*. Chemistry–A European Journal, 2014. **20**(4): p. 1176-1185.
219. Akyüz, D. and A. Koca, *Photocatalytic hydrogen production with reduced graphene oxide (RGO)-CdZnS nano-composites synthesized by solvothermal decomposition of dimethyl sulfoxide as the sulfur source*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018. **364**: p. 625-634.
220. Akyüz, D. and A. Koca, *Photo-Induced Phase Transition of CdZnS Based Nanocomposite at Room Temperature Under Solar Irradiation*. Catalysis Letters, 2019: p. 1-6.
221. Bouhadda, Y., et al., *Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1855-1864.
222. Kudin, K.N., et al., *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*. Nano letters, 2008. **8**(1): p. 36-41.

223. Das, A., B. Chakraborty, and A. Sood, *Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects*. Bulletin of Materials Science, 2008. **31**(3): p. 579-584.
224. Cheng, R.-L., et al., *Incorporation of N-Doped Reduced Graphene Oxide into Pyridine-Copolymerized g-C₃N₄ for Greatly Enhanced H₂ Photocatalytic Evolution*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017. **33**(7): p. 1436-1445.
225. Gao, W., *Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications*. 2015: Springer.
226. Chai, Y., et al., *TEOA-induced in situ formation of wurtzite and zinc-blende CdS heterostructures as a highly active and long-lasting photocatalyst for converting CO₂ into solar fuel*. Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(10): p. 2697-2706.
227. Marotti, R., et al., *Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(15): p. 2356-2361.
228. Nandiyanto, A.B.D., R. Zaen, and R. Oktiani, *Correlation between crystallite size and photocatalytic performance of micrometer-sized monoclinic WO₃ particles*. Arabian Journal of Chemistry, 2017.
229. Makinson, J., et al., *X-ray diffraction signatures of defects in nanocrystalline materials*. Adv. X-Ray Anal, 2000. **42**: p. 407-411.
230. Cipagauta-Díaz, S., A. Estrella-González, and R. Gómez, *Heterojunction formation on InVO₄/N-TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity for reduction of 4-NP*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019. **89**: p. 201-211.
231. Zelaya-Angel, O., et al., *Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase*. Solid state communications, 1997. **104**(3): p. 161-166.
232. Sivasubramanian, V., et al., *Optical properties of CdS nanoparticles upon annealing*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2006. **31**(1): p. 93-98.
233. Shiang, J., S. Risbud, and A. Alivisatos, *Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystals*. The Journal of chemical physics, 1993. **98**(11): p. 8432-8442.

234. Kumar, P., et al., *Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots*. Nanoscale research letters, 2012. 7(1): p. 584.
235. Gaikwad, A., et al., *Microflowers of Pd doped ZnS for visible light photocatalytic and photoelectrochemical applications*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018. 86: p. 139-145.
236. Isimjan, T.T., et al., *Comprehensive Study of All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems of ZnO/Pt/CdZnS*. ACS Omega, 2017. 2(8): p. 4828-4837.
237. Gogoi, G., et al., *Hybrid of g-C₃N₄ and MoS₂ Integrated onto Cd_{0.5}Zn_{0.5}S: Rational Design with Efficient Charge Transfer for Enhanced Photocatalytic Activity*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. 6(5): p. 6718-6729.
238. Zhen, W., et al., *Enhancing hydrogen generation via fabricating peroxide decomposition layer over NiSe/MnO₂-CdS catalyst*. Journal of Catalysis, 2018. 367: p. 269-282.
239. Prabhu, S., et al., *Photoelectrochemical and photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ heterostructures boosted by mutual interaction*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018. 88: p. 10-19.
240. Dai, Y., et al., *Graphene-wrapped TiO₂ nanofibers with effective interfacial coupling as ultrafast electron transfer bridges in novel photoanodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(4): p. 1060-1067.

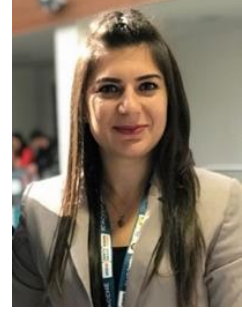
ÖZGEÇMİŞ

Ad/Soyad : Duygu AKYÜZ

E-mail : duyguakyuz@marun.edu.tr

GSM : +905384129419

İletişim Adresi : Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye



Eğitim

Lisans : Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği, 2008-2013.

Y.Lisans : Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı Fizikokimya programı, 2013-2016

Doktora : Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı Fizikokimya programı, 2016-2019

Makaleler

1. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen performances of Mo, Ni and Cu decorated RGO-Cd(1-x)Zn_xS. (dergiye gönderildi)
2. Ayaz Rana Muhammed Zunain, **Akyüz Duygu**, Uğuz Özlem, Tanişik İrem, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Rıza, Koca Atif (2019). Photoelectrochemical hydrogen production performance of thermally sulfurized Cd_xZn_{1-x}S photoanode: enhancement with reduced graphene oxide support. (dergiye gönderildi)
3. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Photo-Induced phase Transformation on co-catalyst loaded Cd_(1-x)Zn_xS. (dergiye gönderildi)
4. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Phthalocyanine-aniline Dyad Constructed with Click Electrochemistry: A Novel Hybrid Electrochromic Material. Journal of Solid State Electrochemistry.

5. Demirbaş Ü, **Akyüz D**, Akçay H T, Koca A, Kantekin H (2019). Non-peripherally tetra substituted phthalocyanines bearing benzodioxane moieties: Synthesis, characterization and investigation of electrochemical and spectroelectrochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 234-239.
6. Pamukçu Polat Merve, **Akyüz Duygu**, Yenilmez H. Yasemin, Koca Atif, Altındal Ahmet, Altuntaş Bayır Zehra (2019). Highly sensitive alcohol vapor sensors based on novel unsymmetrical substituted metallophthalocyanine. *Dalton transactions*.
7. **Akyüz Duygu**, Ayaz Rana Muhammad Zunain, Yılmaz Seda, Uğuz Özlem, Sarıoğlu Cevat, Karaca Fatma, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Metal chalcogenide based photocatalysts decorated with heteroatom doped reduced graphene oxide for photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 351,
8. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2019). Photo-Induced Phase Transition of CdZnS Based Nanocomposite at Room Temperature Under Solar Irradiation. *Catalysis Letters*, 1-6
9. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2019). An electrochemical sensor for the detection of pesticides based on the hybrid of manganese phthalocyanine and polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, 848-856.
10. Şenocak Ahmet, Köksoya Bayabars, **Akyüz Duygu**, Koca Atif, Klyamerc Darya, Basovac Tamara, Demirbaş Erhan, Durmuş Mahmut (2019). Highly selective and ultra-sensitive electrochemical sensor behavior of 3D SWCNT-Bodipy hybrid material for eserine detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, 848-856.
11. Demirbaş Ümit, **Akyüz Duygu**, Akçay Hakkı Türker, Koca Atif, Mentеше Emre, Kantekin Halit (2019). Non-peripherally tetra substituted lead(II), nickel(II) and copper(II) phthalocyanines bearing [1,2,3] triazole moieties: Synthesis, characterization and investigation of electrochemical and spectroelectrochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1176, 695-702.
12. Aktaş Kamiloğlu Ayşe, **Akyüz Duygu**, Koca Atif, Acar İrfan (2018). Synthesis and investigation of spectroelectrochemical properties of peripherally tetra-substituted phthalocyanine bearing 3-(4-[[3-(trifluoromethyl)benzyl]oxy}phenyl)propan-1-ol and its metallo compounds. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 92(1-2), 223-235., Doi: 10.1007/s10847-018-0837-6

13. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Photocatalytic hydrogen production with reduced graphene oxide (RGO)-CdZnS nano-composites synthesized by solvothermal decomposition of dimethyl sulfoxide as the sulfur source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 625-634., Doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.07.002
14. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Construction of Modified Electrodes with Click Electrochemistry Based on the Hybrid of 4-Azido Aniline and Manganese Phthalocyanine and Electrochemical Pesticide Sensor Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(11), 508-514., Doi: 10.1149/2.0751811jes
15. Agopcan Burag, **Akyüz Duygu**, Karaca Albayrak Fatma, Sarioğlu Cevat, Koca Atif (2018). A new sulfur source for the preparation of efficient Cd (1-x) Zn x S photocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(17), 8206-8220., Doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.104
16. Demirbaş Ümit, **Akyüz Duygu**, Akçay Hakkı Türker, Koca Atif, Bekircan Olcay, Kantekin Halit (2018). Electrochemical and spectroelectrochemical study on novel non-peripherally tetra 1,2,4-triazole substituted phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, 1155, 380-388
17. Ali Abid, **Akyüz Duygu**, Asgar Muhammed Adeel, Koca Atif, Keskin Bahadır (2018). Free-standing carbon nanotubes as non-metal electrocatalyst for oxygen evolution reaction in water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 1123-1128., Doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.060
18. **Akyüz Duygu**, Keles Turgut, Biyiklioglu Zekeriya, Koca Atif (2017). Electrochemical Pesticide Sensors Based On Electropolymerized Metallophthalocyanines, *Journal of electroanalytical chemistry*. *Journal of electroanalytical chemistry*, 804, 1-254, 53-63.
19. **Akyüz Duygu**, Keles Turgut, Biyiklioglu Zekeriya, Koca Atif (2017). Electrochemical pesticide sensors based on electropolymerized metallophthalocyanines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 804, 53-63.
20. Keles Turgut, **Akyüz Duygu**, Biyiklioglu Zekeriya, Koca Atif (2017). Electropolymerization of Metallophthalocyanines Carrying Redox Active Metal Centers and their Electrochemical Pesticide Sensing Application. *Electroanalysis*, 2125-2137.
21. Öztaş Batuhan, **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2017). Immobilization of alkynyl functionalized manganese phthalocyanine via click electrochemistry for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 38, 26121-26131.

22. **Akyüz Duygu**, Keles Turgut, Biyiklioglu Zekeriya, Koca Atif (2017).Metallophthalocyanines Bearing Polymerizable {[5-((1E)-[4-(Diethylamino)phenyl]methylene)amino]-1-naphthyl]oxy} Groups as Electrochemical Pesticide Sensor. *Applied Catalysis B-Environmental*, 188, 217-226.
23. Demirbaş Ümit, **Akyüz Duygu**, Bayrak Riza, Barut Burak, Koca Atif, Kantekin Halit, Değirmencioğlu İsmail (2017). Synthesis, characterization and investigation of electrochemical and spectroelectrochemical properties of peripherally and non-peripherally tetra 2-methyl-5-benzothiazole substituted nickel(II), copper(II) and cobalt(II) phthalocyanines. *Synthetic Metals*(231), 112-119
24. Demirbaş Ümit, **Akyüz Duygu**, Akçay Hakki Türker, Barut Burak, Koca Atif, Kantekin Halit (2017). Synthesis, characterization and investigation of electrochemical and spectroelectrochemical properties of non-peripherally tetra-5-methyl-1,3,4-thiadiazole substituted copper(II) iron(II) and oxo-titanium (IV) phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*(1144), 112-119
25. Özçeşmeci İbrahim, Demir Aykut, **Akyüz Duygu**, Koca Atif, Gül Ahmet (2017). Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with a supramolecular cobalt(II)phthalocyanine carrying four cobaloxime moieties. *Inorganica Chimica Acta*, 466, 591-598., Doi: 10.1016/j.ica.2017.07.024
26. Göktuğ Özge, **Akyüz Duygu**, Koca Atif, Şener Muhammet Kasim (2017). Synthesis and electropolymerization of EDOT modified 1,3-bis(5-methyl-2-thiazolylimino)isoindolinato palladium(II) complex for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(12), 2052-2060., Doi: 10.1080/00958972.2017.1322695
27. **Akyüz Duygu**, Keskin Bahadır, Şahintürk Utkan, Koca Atif (2016). Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on reduced graphene oxide electrode decorated with cobaltphthalocyanine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 217-226., Doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.003
28. Aydemir Mehmet, **Akyüz Duygu**, Şener Muhammet Kasim, Agopcan Burag, Karaca Albayrak Fatma, Sarioğlu Cevat, Koca Atif (2016). Photocatalytic electrocatalytic dual hydrogen production system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19), 8209-8220., Doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.085
29. Kobak Rabia Zeynep, **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2016). Substituent effects to the electrochromic behaviors of electropolymerized metallophthalocyanine thin films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(5), 1311-1321., Doi: 10.1007/s10008-016-3120-z

30. Demirbaş Ümit, **Akyüz Duygu**, Mermer Arif, Akçay Hakki Türker, Demirbaş Neslihan, Koca Atif, Kantekin Halit (2016). The electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free and metallophthalocyanines containing triazole piperazine units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 478-487., Doi: 10.1016/j.saa.2015.08.050
31. Eken Korkut Sibel, **Akyüz Duygu**, Özdoğan Kemal, Koca Atif, Şener Muhammet Kasim (2016). Tempo functionalized zinc phthalocyanine synthesis magnetic properties and its utility for electrochemical sensing of ascorbic acid. *Dalton Trans.*, 45(7), 3086-3092., Doi: 10.1039/C5DT04513D
32. Demirbaş Ümit, **Akyüz Duygu**, Barut Burak, Bayrak Riza, Koca Atif, Kantekin Halit (2016). Electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiadiazole substituted metallo phthalocyanines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 71-78., Doi: 10.1016/j.saa.2015.07.105
33. **Akyüz Duygu**, Dinçer Hatice, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2015). Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(38), 12973-12984., Doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.123

Uluslararası Konferanslarda Sunulan Bildiriler

1. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2019). A comparison; photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen performances of heteroatoms (Mo, Ni and Cu) decorated RGO-Cd(1-x)ZnxS synthesized with solvothermal and sulphurization methods. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC) (oral presentation)
2. Uğuz Özlem, **Akyüz Duygu**, Ayaz Rana Muhammed Zunain, Davulcu Seda, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2019). Photoelectrochemical-Photocatalytic Dual Hydrogen Production of RGO-Cd1-xZnxS. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC) (oral presentation)
3. Ayaz Rana Muhammed Zunain, **Akyüz Duygu**, Uğuz Özlem, Tanişik İrem, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2019). Enhanced Photoelectrochemical activity of Reduced Graphene Oxide decorated CdxZn1-xS photocatalyst for Hydrogen Production. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC) (oral presentation)
4. Yılmaz Seda, Kuyumcu Özge Kerkez, Koca Atif, **Akyüz Duygu**, Ayaz Rana Zunain (2019). Synthesis of Magnetically Separable Visible Light Driven

Photocatalysts for H₂ Generation. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC) (oral presentation)

5. Yılmaz Seda, Kuyumcu Özge Kerkez, Koca Atif, **Akyüz Duygu**, Ayaz Rana Zunain(2019)Photo(electro)catalytic Activity of Magnetically Modified TiO₂ Nanoparticles. International conference on sustainable energy and energy calculations (ICSEEC) (oral presentation).
6. Uguz Ozlem, **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Electrochemical Sensing Applications of Metallophthalocyanines (MPCs). 69th Annual ISE Meeting.
7. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). The Effect of Photo-induced Phase Transformation on RGO-Cd_(1-x)Zn_xS Photoelectrodes, The 2nd International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Eng. (ICACCHE) (oral presentation)
8. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Metal Chalcogenides-based Novel Photocatalysts: Synthesis, Characterizations and Photocatalytic Hydrogen Production Applications, The 2nd International Conference on Applications in Chemistry And Chemical Engineering (ICACCHE) (oral presentation)
9. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Role of Alternative Co-catalysts on the Activity of RGO-Cd_(1-x)Zn_xS Photocatalyst for the Photocatalytic Hydrogen Production. Xiii Hydrogen - Power Theoretical And Engineering Solutions International Symposium (oral presentation)
10. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Photocatalytic Hydrogen Production with the Heteroatom Doped RGO-Cd_(1-x)Zn_xS Nanocomposites. Xiii Hydrogen - Power Theoretical And Engineering Solutions International Symposium, (oral presentation)
11. **Akyüz Duygu**, Uğuz Özlem, Tanişik İrem, Ayaz Rana Muhammed Zunain, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2018). The Effect of Co-Catalyst and Novel Heterogeneous Active Photocatalysts for Hydrogen Evolution under Solar Energy. 3rd International Hydrogen Technologies Congress (oral presentation)
12. Ayaz Rana Muhammed Zunain, **Akyüz Duygu**, Uğuz Özlem, Tanişik İrem, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2018). Hydrogen Production from Water as Photoelectrochemical by using Solar Light Irradiation. 3rd International Hydrogen Technologies Congress (oral presentation)
13. Uğuz Özlem, **Akyüz Duygu**, Ayaz Rana Muhammed Zunain, Tanişik İrem, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2018). Photoelectrochemical Hydrogen Production Using Cd_(1-x)Zn_xS and its Modifications with Graphene Derivatives. 3rd International Hydrogen Technologies Congress (oral presentation)

14. Tanişik İrem, **Akyüz Duygu**, Uğuz Özlem, Ayaz Rana Muhammed Zunain, Sarioğlu Cevat, Karaca Albayrak Fatma, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2018). Active photocatalysts designed by sulphurization method for hydrogen production, 3rd International Hydrogen Technologies Congress (oral presentation)
15. **Akyüz Duygu**, Alemder Neslihan, Karaca Albayrak Fatma, Koca Atif (2017). Photocatalytic Hydrogen Production from Water under Sun Light. The 2nd International Conference On Applications In Chemistry And Chemical Engineering (ICACCHE) (Oral presentation)
16. Koca Atif, **Akyüz Duygu**, Alemder Neslihan, Karaca Albayrak Fatma (2017). Electrode Modifications, Characterizations and Electrochemical Applications of Metallophthalocyanines. The 2nd International Conference On Applications in Chemistry And Chemical Engineering (ICACCHE) (Oral presentation)
17. Alemdar Neslihan, Aycan Didem, Koca Atif, Ulutürk Celil, **Akyüz Duygu** (2017). Pani-Based Hydrogel for Glucose Sensing. International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering (Oral presentation)
18. Özkaya Ali Riza, **Akyüz Duygu**, Keleş Turgut, Biyiklioğlu Zekeriya, Albayrak Fatma Karaca, Koca Atif (2017). Electropolymerization of Metallophthalocyanines Carrying Redox Active Metal Centers: Electrochemical Pesticide Sensing application. , 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Poster presentation)
19. Koca Atif, **Akyüz Duygu**, Albayrak Fatma Karaca, Özkaya Ali Riza (2017). Solid State Electropolymerization of Manganese Phthalocyanine coated with Langmuir-Blodgett and Click Electrochemistry. 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Oral presentation)
20. Koca Atif, **Akyüz Duygu**, Keleş Turgut, Biyiklioğlu Zekeriya, Albayrak Fatma Karaca, Özkaya Ali Riza (2017). Electrochemical Pesticide Sensors Based on Electropolymerized Metallophthalocyanines. 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Oral presentation)
21. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2017). RGO-Cd_(1-x)Zn_xS-Pt as Active Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Water Under Solar Energy. The 7th World Hydrogen Technology Convention Together With Czech Hydrogen Days 2017 (Oral presentation)
22. Özcan Şevval Maral, **Akyüz Duygu**, Koca Atif, Sesal Nüzhet Cenk (2017). Gram Negatif Bakterilerdeki Sinyal Moleküllerini Saptamaya Yönelik Elektrokimyasal Biyosensör. IVEK 3rd International Convention of Pharmaceuticals and Pharmacies (Poster presentation)
23. Şener Muhammet Kasim, Göktuğ Özge, **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2017). Synthesis and Electrochemical Characterization of 1,3-Bis(5-methyl-2-

thiazolylimino)isoindolinatopalladium(II) Complex Containing Electropolymerizable Substituent. JCF-Frühjahrs symposium (Poster presentation)

24. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2017). Oxygen Production on Asymmetric Terminal Alkynyl Zinc Phthalocyanines and Modified Electrodes Using Click Electrochemical Technique. 2nd International Hydrogen Technologies Congress (Oral presentation)
25. **Akyüz Duygu**, Dinçer Hatice, Koca Atif (2016). Electrochromism of metallophthalocyanines immobilized with click electrochemistry. 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Poster presentation)
26. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2016). Electrocatalytic Hydrogen Production. 229th ECS Meeting) (Oral presentation)
27. Burag Agopcan, Aydemir Mehmet, **Akyüz Duygu**, Şener Muhammet Kasim, Koca Atif (2015). Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production. The 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Oral presentation)
28. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2015). Hydrogen Evolution reaction on an electrode modified with click electrochemistry. 11th ECHEMS - Electrochemistry in renewable energy based on molecular mechanisms (Poster presentation)
29. Kobak Rabia Zeynep, **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2015). Oxygen Sensing Properties of Titanyl Phthalocyanines. 11th ECHEMS - Electrochemistry in renewable energy based on molecular mechanisms) (Poster presentation)
30. Aydemir Mehmet, **Akyüz Duygu**, Burak Agopcan, Koca Atif (2015). Photocatalytic Electrocatalytic Dual Hydrogen Production System. The International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-15) (Oral presentation)
31. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Riza, Koca Atif (2014). Electropolymerized Metallophthalocyanine Thin Film. Science and Applications of Thin Films, Congress & Exhibition (Satf 2014) (Poster presentation)

Ulusal Konferanslarda Sunulan Bildiriler

1. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2015) CdZnS ve TiO₂'in Sentezlenmesi ve Foto-Elektrot olarak Kullanılması. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi (UHTEK), (oral presentation)
2. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2015). Fotokatalizör Dizayni ve Fotokatalitik Hidrojen Üretimi. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi (UHTEK), (oral presentation)

3. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2015). Kobalt Ftalosiyenin ile Modifiye Edilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit Elektrotlar ile Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, (oral presentation)
4. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2015). Kükürt Esaslı Fotokatalizörlerin Sülfürüzyon Yöntemi ile Üretilmesi. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi (UHTEK), (oral presentation)

Projeler

1. BAP, Araştırmacı, Fotokatalitik Hidrojen Üretimi İçin Aktif Fotokatalizörlerin Sentezi, (Proje no: FEN-C-DRP-131217-0675) (Ulusal) (2017-2019).
2. TUBITAK 1001, Bursiyer, Fotoelektrokimyasal ve Fotokimyasal Hidrojen Üretim Sistemi (PEPCHER) İle Saf Hidrojen Üretimi, Marmara Üniversitesi, (Ulusal). (Proje no: 116M567) (2017-2019)
3. TUBITAK COST, Bursiyer, Developing Metallophthalocyanines of Conductive Redox Active Polymer and Using as Electrochemical Pesticide Sensor, Marmara Üniversitesi, (Proje no: 119Z917) (Uluslararası). (2015-2017)
4. BAP, Araştırmacı, Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi, (Proje no: FEN-C-YLP-080415-0118), (Ulusal). (2015-2016).
5. TUBITAK 1003, Bursiyer, Fotokatalitik-Elektrokatalitik İkili Hidrojen Üretim Sistemi, (Proje no: 113M567) (Ulusal). (2013-2015)

PATENT

Koca Atif, **Akyüz Duygu** (2018). Klik Elektrokimya Tekniği İle Elde Edilen Yeşil-Kahverengi Mangan Ftalosiyenin Temelli Elektrokromik Malzeme. Patent No: 2016/12377.

ÖDÜLLER

Genç Araştırmacı Ödülü (2019). Hidrojen Teknolojileri Derneği tarafından hidrojen enerjisi alanındaki katkılarından dolayı layık görülmüştür.

Doktora tezinden çıkarılan makaleler

1. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen performances of Mo, Ni and Cu decorated RGO-Cd(1-x)Zn_xS. (dergiye gönderildi)
2. **Akyüz Duygu**, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Photo-Induced phase Transformation on co-catalyst loaded Cd_(1-x)Zn_xS. (dergiye gönderildi)
3. **Akyüz Duygu**, Ayaz Rana Muhammad Zunain, Yılmaz Seda, Uğuz Özlem, Sarıoğlu Cevat, Karaca Fatma, Özkaya Ali Rıza and Koca Atif (2019). Metal chalcogenide based photocatalysts decorated with heteroatom doped reduced graphene oxide for photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 351,
4. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2019). Photo-Induced Phase Transition of CdZnS Based Nanocomposite at Room Temperature Under Solar Irradiation. Catalysis Letters, 1-6
5. **Akyüz Duygu**, Koca Atif (2018). Photocatalytic hydrogen production with reduced graphene oxide (RGO)-CdZnS nano-composites synthesized by solvothermal decomposition of dimethyl sulfoxide as the sulfur source. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 364, 625-634., Doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.07.002