



CdS/POLİTİYOFEN FOTOELEKTROT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA KAYA

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS 2024**

**CdS/POLİTİYOFEN FOTOELEKTROT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA KAYA

ORCID ID: 0000-0002-1485-8230

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MELTEM KAHYA DÜDÜKCÜ
ORCID ID: 0000-0003-4523-1825**

**İKİNCİ DANIŞMAN
DR. ARŞ. GÖR. RUKAN SUNA KARATEKİN
ORCID ID: 0000-0003-3052-1539**

**MERSİN
AĞUSTOS - 2024**

ÖZET

CdS/POLİTİYOFEN FOTOELEKTROT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Günümüzde, fotoelektrotlar çeşitli uygulama alanlarında büyük önem taşırlar. Bu uygulamalar arasında fotolektrokimyasal olarak CO_2 'nin indirgenmesi, H_2O_2 sentezi, H_2O_2 sensör çalışmaları, suyun ayrışması, kirleticilerin parçalanması sıralanabilir. Bu çalışmalarda en önemli adım uygun bir fotokatalizör seçimidir. Bugüne kadar farklı yarıiletkenlerin oksitleri (TiO_2 , ZnO), sülfürleri (ZnS , CdS) ve oksinitritleri, polimerik materyaller fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılmışlardır. Bunlar arasında CdS 'ün yüksek katalitik aktivitesi, elektronik yük transferindeki üstün kabiliyeti, iletkenlik (İB) ile değerlik bant (DB) arasındaki uygun bant aralığı (2,42 eV) CdS 'ü fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda önemli bir fotokatalizör haline getirmiştir. Ancak CdS 'ün fotokorozyona uğraması ile fotoreaksiyonlarda kararsız olması ve partiküllerinin kolayca bir araya gelmesi ile aktif yüzey alanının azalması ve bununla birlikte aktif parçacıkların rekombinasyonu gibi olumsuzluklar CdS 'ün kullanımını kısıtlamaktadır. Bu tez kapsamında n tipi yarıiletken olan CdS 'ün fotoelektrokimyasal sistemdeki olumsuzlukları politiyofen modifiyesi ile giderilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla politiyofen elektrokimyasal olarak sentezlenip ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) metodu ile kaplanmak istenen Cd^{2+} başlangıç çözeltisine farklı derişimlerde eklenmiştir. Deneylerde CdS miktarı sabit tutulup politiyofen miktarı değiştirilerek bir optimum konsantrasyon değeri bulunmaya çalışılmıştır. Bu aşamadan sonra farklı döngülerde elektrotlar sentezlenip optimum döngü sayısı da belirlenmiştir. Fotoakım bakımından optimum şartlara sahip Ptyf-CdS ile CdS elektrotlarının fotokatalitik etkinliklerinin belirlenmesi için Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi, uyarlanmış güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi için Doğrusal Tarama Voltametri, yarı iletken tipinin ve flat band (V_{fb}) değerinin belirlenmesinde Mott-Schottky ölçümü kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerinin ardından X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-vis), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri tamamlanmıştır.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde Ptyf varlığında CdS 'ün partikül boyutunun azaldığı, ışığı absorplama yetisinin arttığı, ışığın uyarılması ile oluşan elektron çiftlerinin rekombinasyon ihtimalinin azaldığı ve belirli bir süre zarfında yapılan elektroliz deneyleri sonrasında kararlılığının arttığı belirlenmiştir. Bu durum Ptyf varlığında CdS 'ün fotokatalitik aktivitesinin arttığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: CdS , SILAR, politiyofen, yarıiletken madde, fotoelektrokimyasal reaksiyon, suyun ayrışması

Danışman: Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ, Mersin Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

İkinci Danışman: Dr. Arş. Gör. Rukan SUNA KARATEKİN, Mersin Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

CdS/POLYTHIOPHENE PHOTOELECTRODE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Nowadays, photoelectrodes are of great importance in various application fields. Among these applications, photoelectrochemical reduction of CO₂, H₂O₂ synthesis, H₂O₂ sensor studies, decomposition of water, degradation of pollutants can be listed. In these studies the most important step is the selection of a suitable photocatalyst. To date, oxides (TiO₂, ZnO), sulfides (ZnS, CdS) and oxynitrides of different semiconductors and polymeric materials have been used in photoelectrochemical reactions. Among these, the high catalytic activity of CdS, its superior ability in electronic charge transfer, and the appropriate band gap (2.42 eV) between conductivity (IB) and valence band (DB) have made CdS an important photocatalyst in photoelectrochemical reactions. However, disadvantages such as photocorrosion of CdS, its instability in photoreactions, its particles coming together easily and the decrease in active surface area, as well as recombination of active particles, restrict the use of CdS. Within the scope of this thesis, it is aimed to eliminate the negative effects of CdS, which is an n-type semiconductor, in the photoelectrochemical system by polythiophene modification. For this purpose, polythiophene was synthesized electrochemically and added with different concentrations to the Cd²⁺ precursor solution to be coated by the sequential ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. In the experiments, an optimum concentration value was tried to be found by keeping the amount of CdS constant and changing the amount of polythiophene. After this step, electrodes were synthesized in different cycles and the optimum number of cycles was determined. Electrochemical Impedance Spectroscopy, linear scanning voltammetry, and Mott-Schottky measurement were used to determine the photocatalytic activities of Ptyf-CdS and CdS electrodes with optimum conditions in terms of photocurrent, and the semiconductor type and flat band (V_{fb}) value, respectively. Following electrochemical measurements, X-Ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), Scanning electron microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDX) analyzes were performed.

When all the results were evaluated, it was determined that the particle size of CdS decreased in the presence of Ptyf, its ability to absorb light increased, the possibility of recombination of electron pairs formed by light excitation decreased, and its stability increased after a certain time electrolysis experiments. This shows that the photocatalytic activity of CdS increases in the presence of Ptyf.

Keywords: CdS, SILAR, polythiophene, semiconductive material, photoelectrochemical reaction, water splitting

Advisor: Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ, Department of Chemistry, Mersin University, Mersin.

Co-advisor: Res. Ass. Dr. Rukan SUNA KARATEKİN, Department of Chemistry, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans sürecim boyunca yaptığım tüm araştırma ve çalışmalarım beni yönlendiren desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ ve Dr. Arş. Gör. Rukan SUNA KARATEKİN'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam Dr. Ar. Gör. Doğan ÇİRMİ'ye, yüksek lisans dönemim boyunca her zaman yanımda olan, desteğini her zaman hissettiğim, çok kıymetli arkadaşım doktora öğrencisi Sedef KAPLAN'a teşekkür ederim.

Bu süreçte beni yalnız bırakmayan, sabır ve anlayışlarıyla desteklerini esirgemeyen, her günümde yanımda olan çok kıymetli arkadaşlarım Ferhat AKSOY, Rozerin ALPASLAN, Yadigar GEZER'e ve tüm kıymetli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca her kararında arkamda duran en büyük destekçilerim, hayatımın en değerleri varlıkları babam Ahmet KAYA, annem Elif KAYA ve kardeşlerime çok teşekkür ederim...

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi (MEÜ,BAP) tarafından 2023-1-TP2-4825 numaralı proje ile desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1.Yarı İletkenler	3
2.1.1. Yarı iletkenler ve özellikleri	3
2.1.2. Yarıiletkenlerin bant yapıları	3
2.1.3. Saf yarıiletkenler	5
2.1.4. Katkılı yarıiletkenler	5
2.1.5. Yarıiletken-yarıiletken heteroarayüz çeşitleri	6
2.2. Fotokatalizör	8
2.2.1. Çevre temizleme (Katalitik olanlar ve fotokatalitik olanlar)	8
2.2.2. Enerji üretimi	8
2.2.3. Kimyasal sentetik reaksiyonlar	9
2.2.4. Gıda ve ilaç endüstrisi	9
2.3. CdS' ün fotokatalitik özelliği	10
2.3.1 CdS' ün kristal yapısı, optik özellikleri ve faz geçişleri	10
2.4. Fotokorozyon	11
2.5. Önceki çalışmalar	13
2.6. Polimerler	18
2.6.1. İletken polimerler	18
2.6.2. Politiyofen	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	21
3.1.Materyal	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.2 Kullanılan Elektrotlar	21
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	21
3.1.3.1.X-ışını difraksiyonu (XRD)	21
3.1.3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
3.1.3.3. Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX)	23
3.1.3.4. UV-Vis Spektroskopisi	23
3.1.3.5. Fourier Dönüşü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	23
3.2. Yöntem	24
3.2.1. ITO Destek Elektrodun Temizlenmesi	24
3.2.2. Politiyofenin Elektrokimyasal Sentezi	24
3.2.3. CdS Sentezi	24
3.2.4. CdS/Ptyf sentezi	25
3.2.5. Elektrokimyasal ölçümler	26
3.2.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi (EIS)	26
3.2.5.2. Doğrusal tarama voltametresi (LSV)	27
3.2.5.3. Mott-Schottky ölçümü	27
3.2.5.4. Amperometrik ölçümler	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	29
4.1.Elektrokimyasal Ölçümler	29

	Sayfa
4.1.1.Mott Schotyk Ölçümleri	33
4.1.2.Elektrokimyasal İmpedans Ölçümleri	36
4.2.Karakterizasyon Ölçümleri	38
4.2.1. CdS ve CdS/Ptyf3 Elektrodunun XRD Ölçümü	38
4.2.1.1. XRD Boyut Analizi	39
4.2.2. CdS Elektrotların FT-IR Spektrometresi	40
4.2.3. CdS Elektrotların UV-Vis Spektrometresi	41
4.2.4. CdS Elektrotların SEM görüntüleri	42
4.3.Fotoelektrokimyasal Hücrede Suyun Parçalanma Mekanizması	44
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	58



TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. CdS elektrodun simülasyon sonrası elde edilen impedans değerleri	38
Tablo 4.2. CdS/Ptyf3 elektrodun simülasyon sonrası elde edilen impedans değerleri	39
Tablo 4.3. CdS-ITO ve CdS/Ptyf3-ITO elektrotlarına ait XRD boyut analizi değerleri	41
Tablo 4.4. CdS, Ptyf ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının hesaplanan bant aralığı değerleri	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Enerji bantları	4
Şekil 2.2. a) İletken (metal) b) Yalıtkan c) Yarıiletken malzemelerin enerji bant diyagramları	4
Şekil 2.3. a) n-tipi ve b)p-tipi yarıiletkende enerji bant diyagramı	5
Şekil 2.4. Bir yarıiletkenin p tipi ve n tipi katkılanması. (a) Verici atom (b) Alıcı atom	6
Şekil 2.5. Yarıiletken-yarıiletken heteroarayüzünde üç tür bant hizalaması (a) tip-I, (b) tip-II ve (c) tip-III hizalamaları	7
Şekil 2.6. (a)Çinko blend ve (b)wurtzite kristal yapıları.	11
Şekil 2.7. Bir n-tipi yarı iletkenin, anodik ve katodik fotokorozyonunun enerji seviyelerine göre gösterimi.	12
Şekil 2.8. En çok incelenen iletken polimerler ve kimyasal yapıları	19
Şekil 3.1. SILAR metod ile sentezlenen CdS elektrodunun şematik gösterimi.	25
Şekil 3.2. SILAR metod ile sentezlenen CdS/Ptyf3 elektrotlarının şematik gösterimi.	26
Şekil 4.1. CdS, CdS/Ptyf1, CdS/Ptyf2, CdS/Ptyf3, CdS/Ptyf4 elektrotlarının 0, 1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde simüle güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramları	29
Şekil 4.2. CdS/Ptyf3 elektrodunun 0,1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde karanlıkta ve güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramı (Tarama hızı: 5 mVs ⁻¹).	30
Şekil 4.3. CdS, CdS/Ptyf3, elektrotlarının 0,1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramı (Tarama hızı:5 mVs ⁻¹).	30
Şekil 4.4. CdS, CdS/Ptyf1, CdS/Ptyf2, CdS/Ptyf3, CdS/Ptyf4 elektrotlarının 0,1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki akım-zaman eğrileri.	31
Şekil 4.5. Farklı döngü sayıları ile elde edilen CdS/Ptyf3 elektrotların I-t eğrileri	32
Şekil 4.6. CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının kararlılık performansının zamana bağlı akım değişimi	33
Şekil 4.7. CdS elektrodunun 0,1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü	35
Şekil 4.8. CdS/Ptyf3 elektrodunun 0,1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü	35
Şekil 4.9. a)CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarına ait Nyquist eğrileri b) (-) Faz- (log)frekans eğrisi c) log(Z)-log frekans d) Simülasyon devresi	37
Şekil 4.10. ITO yüzeyine sentezlenen CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının XRD spektrumları	38
Şekil 4.11. Elektrokimyasal olarak sentezlenen Ptyf, CdS, CdS/Ptyf3 elektrotların FT-IR spektrumları	40
Şekil 4.12. Elektrokimyasal olarak sentezlenen Ptyf, CdS, CdS/Ptyf3 elektrotların UV-Vis spektrumları	41
Şekil 4.13. CdS, Ptyf ve CdS/Ptyf3 elektrotlara ait SEM görüntüleri.	42
Şekil 4.14. C, S ve Cd'a ait haritalama görüntüleri.	43
Şekil 4.15. CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarına ait EDX sonuçları	43
Şekil 4.16. Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonuna ait CV diyagramı	45
Şekil 4.17. Fotoelektrokimyasal hücrede suyun parçalanma şeması	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
UV-VİS	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
SILAR	Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşü Kızılötesi Spektroskopisi
Bu ₄ NPF ₆	Tetrabütilamonyum heksaflorofosfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
LSV	Doğrusal tarama voltametri
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
E _{fp}	Katodik bozunma potansiyeli
HER	Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
OER	Oksijen Oluşum Reaksiyonu
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
NHE	Standart Hidrojen Elektrodu
E _v	Değerlik bandının üst sınırı
CBD	Kimyasal banyo biriktirme
Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Kadmiyum asetat dihidrat
MOF	Metal organik framework
E _c	İletim bandının alt sınırı
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını
Nd	Yük taşıma kapasitesi
XRD	X-ışını difraksiyonu
E _g	Yasak enerji aralığı
ITO	İndiyum kalay oksit
CdS	Kadmiyum sülfür
HCl	Hidroklorik asit
İB	İletkenlik bandı
DB	Değerlik bandı
Na ₂ S	Sodyum sülfür
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
kBT	Termal enerji
Ptyf	Politiyofen
eV	Elektrovolt
μL	Mikrolitre
NH ₃	Amonyak
As	Arsenik
Si	Silisyum
Pt	Platin
K	Kelvin
B	Bor
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit

1. GİRİŞ

Fotoelektrotlar, modern enerji sistemleri ve fotokimyasal uygulamalarda kritik bir rol oynayan bileşenlerdir. Bu elemanlar, ışık enerjisini elektriksel veya kimyasal enerjiye dönüştürme kapasitesine sahip özel elektrotlardır. Fotoelektrotlar, fotovoltaiik hücrelerde, fotokataliz sistemlerinde ve çeşitli sensörlerde kullanılarak enerjinin etkin bir şekilde yönetilmesine ve çeşitli kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesine yardımcı olur.

Fotoelektrotların tarihçesi, 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanır. 1839 yılında Edmond Becquerel'in fotovoltaiik etkisini keşfetmesi, bu teknolojiye olan ilgiyi artırmıştır. Becquerel'in bulguları, ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi konusundaki ilk adımları işaret etmiştir (Becquerel, 1839). Bunun yanı sıra, 1905 yılında Albert Einstein'ın fotoelektrik etkiler üzerine yaptığı çalışmalar, fotoelektrot teknolojisinin bilimsel temelini sağlamlaştırmış ve bu alandaki yenilikçi gelişmelere kapı açmıştır (Einstein, 1905).

Fotoelektrotların çalışma prensibi, ışık enerjisinin elektronları uyararak bir elektrik akımı üretmesidir. Bu süreç, fotovoltaiik hücrelerde güneş ışığının doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle gerçekleştirilir. Işığın fotoelektrot üzerinde oluşturduğu enerji, elektronların serbest kalmasına ve bu elektronların elektrik akımına dönüşmesine olanak tanır. Bu mekanizma, güneş enerjisinden elektrik üretiminin temelini oluşturur (Green vd., 2017).

Günümüzde, fotoelektrotlar çeşitli uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında fotolektrokimyasal olarak CO₂'nin indirgenmesi, H₂O₂ sentezi, H₂O₂ sensör çalışmaları, suyun ayrışması, kirleticilerin parçalanması sıralanabilir. Bu çalışmalarda en önemli adım uygun bir fotokatalizör seçimidir. Bugüne kadar farklı yarıiletkenlerin oksitleri (TiO₂, ZnO), sülfidleri (ZnS, CdS) ve oksinitritleri, polimerik materyaller fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılmışlardır. Bunlar arasında CdS'ün yüksek katalitik aktivitesi, elektronik yük transferindeki üstün kabiliyeti, iletkenlik (İB) ile değerlik bant (DB) arasındaki uygun bant aralığı (2,42 eV) CdS'ü fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda önemli bir fotokatalizör haline getirmiştir. Ancak CdS'ün fotokorozyona uğraması ile fotoreaksiyonlarda kararsız olması ve partiküllerinin kolayca bir araya gelmesi ile aktif yüzey alanının azalması ve bununla birlikte aktif parçacıkların rekombinasyonu gibi olumsuzluklar CdS'ün kullanımını kısıtlamaktadır. Bu olumsuzlukları giderebilmek ve dolayısıyla CdS'ün fotokatalitik performansını iyileştirmek için CdS başka türlerle ile modifiye edilmektedir. Son yapılan çalışmalarda bu türler NiS, PbS, MoO_x, Au, Ag, iletken polimerler, MOF (metal organik framework) olup her biri CdS ile modifiye edildiğinde elde edilen fotokatalitik aktivitesinin arttığı raporlanmıştır (İzgi, 2020).

İletken polimerler organik yarıiletkenler olup ışığı yüksek absorblama katsayısına, kontrol edilebilir optik özelliklere ve yüksek iletkenlik değerlerine sahip olmalarından ötürü fotokatalizör sentezinde yaygın kullanılmaktadırlar. Literatürde fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda sıklıkla kullanılan polimerler polianilin, politiyofen ve pedot (3,4-polyethylenedioxythiophene) şeklinde

sıralanmaktadır (Jeon, 2018). Bu polimerler yarıiletken fotokatalizörlerin yapısına girip iletken hol adı verilen boşluklar oluşturarak görünür bölge ışığın absorpsiyonunu arttırırlar. Bu iletken polimerler arasında politiyofen, n tipi yarı iletken olup fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda performansı kanıtlanmıştır. Ancak, literatürde bu polimerin diğer polimerler gibi fotoelektrokimyasal reaksiyonlar için sıklıkla kullanılan CdS, TiO₂, ZnO gibi yarıiletken metal oksitlerle kombinasyonuna ilişkin çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Çarbaş, 2016).

Bu çalışmada yukarıda belirtilen olumsuzluklara sahip olan CdS' ün politiyofen ile modifiye edilerek bu olumsuzlukların giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla politiyofen kimyasal olarak sentezlenip ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) metodu ile kaplanmak istenen Cd²⁺ başlangıç çözeltisine farklı derişimlerde eklenmiştir. Deneylerde CdS miktarı sabit tutulup politiyofen miktarı değiştirilerek bir optimum konsantrasyon değeri bulunmaya çalışılmıştır. Bu aşamadan sonra farklı döngülerde elektrotlar sentezlenip optimum döngü sayısı da belirlenmiştir. Fotoakım bakımından optimum şartlara sahip Ptyf-CdS ile CdS elektrotlarının karakterizasyonu ve fotoelektrokimyasal aktiviteleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1.Yarı iletkenler

2.1.1. Yarı iletkenler ve özellikleri

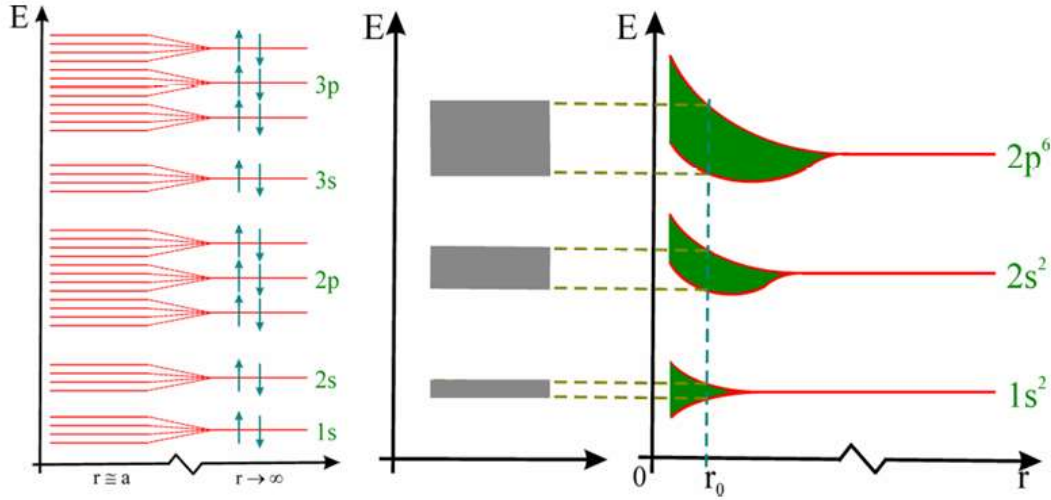
Katı maddeler, elektriksel iletkenlik özelliklerine göre üç kategoriye ayrılır: iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Kristalin yapıda olan yarı iletkenler, elektriksel iletkenlik değeri bakımından yalıtkanlar ile iletkenler arasında bir konumda bulunur. Yarıiletkenler; silisyum, germanyum, selenyum, tellür, galyum arsenik, indiyum arsenik, silisyum karpit, indiyum antimonid, kurşun sülfür v.b. saf kimyasal numunelerdir. Bunlar saf (intrinsic) yarıiletkenler olarak bilinirler. (Öztatlı, 2022).

Metallerin iletkenliği sıcaklık arttıkça azalır. Bunun sebebi, kristal örgüdeki atomların titreşim genliğinin sıcaklıkla artması nedeniyle elektronların hareketinin kısıtlanmasıdır. Yalıtkanlarda yük taşıyıcı yoğunluğu neredeyse sıfırdır. Yalıtkan maddelerde enerji düzeyleri elektronlarla doludur ve iletkenlerdeki gibi bant aralıkları örtüşmez. Bu nedenle elektronlar değerlik bandında kolaylıkla hareket edemez ve yasak enerji aralığı (Eg) yüksek olduğundan bir üst düzeydeki bantlara geçemezler. İletkenliği sıcaklığın ve katkı atomlarının yoğunluğuyla değişebilen maddelere yarıiletken madde denir. Yarıiletken malzemeler, mutlak sıfır (-273,15°C) sıcaklıkta tam anlamıyla yalıtkan özellik gösterirler; Yarıiletkenlerde iletkenlik sıcaklıkla doğru orantılıdır ve ayrıca yarıiletkenlerin özellikleri, ışık, mekanik etkiler gibi dış faktörlere de oldukça duyarlıdır. Yarıiletkenlerin özellikleri, yapılarının değiştirilmesi yoluyla ayarlanabilir ve istenilen özelliklere göre uyarlanabilir (Önal, 2024).

2.1.2. Yarıiletkenlerin bant yapıları

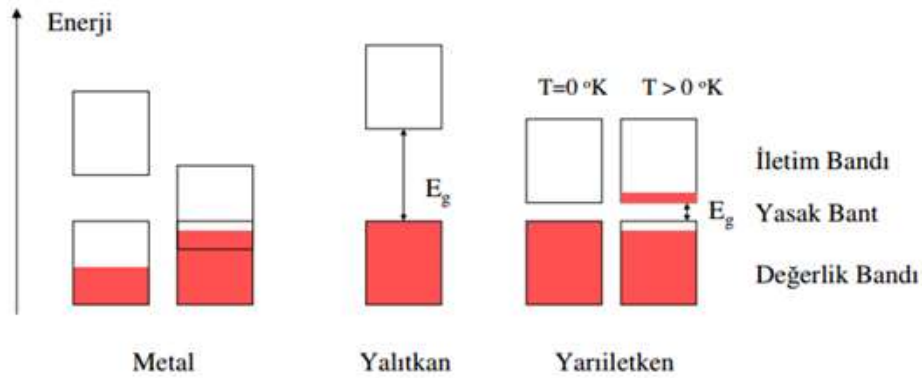
0 K'de, elektronlar izin verilen seviyeleri doldurur ve daha düşük enerji seviyelerinden başlayarak belirli bir bant boyunca kısmen veya tamamen dolu olabilirler. Enerji bant aralığı, iletim bandının en düşük enerji seviyesi ile değerlik bandının en yüksek enerji seviyesi arasındaki enerji farkını ifade eder (Turan, 2007). Bu bant boyunca elektron içeren en yüksek enerji seviyesine Fermi seviyesi denir. Genellikle enerji bantları, aşağıdaki Şekil 2.1'de olduğu gibi temsil edilir. İletim bandının en düşük noktası iletim bant kıyısı, değerlik bandının en yüksek noktası ise değerlik bant kıyısı olarak isimlendirilmektedir. Kararlı halde elektronların dengede olduğu enerji bandına değerlik bandı, uyarıldıklarında geçebilecekleri enerji bandına ise iletim veya iletkenlik bandı denir. Mutlak sıfır sıcaklığında değerlik bandı tamamen dolu iken iletim bandı boştur. Değerlik bandının üst sınırı (Ev) ile iletim bandının alt sınırı (Ec) arasındaki bölgeye, içinde serbest yük bulunmadığı için yasak enerji aralığı (Eg) adı verilir. Her orbitaldeki elektronun belirli bir enerji seviyesi vardır ve bu enerji seviyeleri çekirdeğe yaklaştıkça artar. Elektronlar, elektrik, ışık, manyetik veya ısı gibi etkilere maruz

kaldıklarında, dışarıdan enerji alarak bulundukları enerji seviyesinden çıkabilirler. Son orbitalde bulunan elektronlar enerji kazandıklarında atomu terk ederek serbestçe hareket edebilirler. Değerlik elektronunun atomlar arasında serbestçe dolaşması, maddenin iletken hale gelmesine yol açar (Önal, 2024).



Şekil 2.1. Enerji bantları.

Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi yalıtkanlarda, enerji aralığı oldukça geniştir. Bu, değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için gerekli olan enerjinin büyüklüğünü belirler. İletkenlerde ise, değerlik bandı ile iletim bandı iç içe geçmiş durumdadır. Bundan dolayı herhangi bir enerji verilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. İyi bir iletkenle iyi bir yalıtkan arasında belirgin bir fark vardır. Yarı iletkenler ve yalıtkanlar, iletkenlerden farklı olarak iletim ve değerlik elektronları arasında bir yasak enerji aralığına sahiptir. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 1 eV civarındayken, yalıtkanlarınkinin 1 eV'dan çok daha büyük olduğu görülür (Kara, 2008).



Şekil 2.2. a) İletken (metal) b) yalıtkan c) yarıiletken malzemelerin enerji bant diyagramları (Akgöz, 2010).

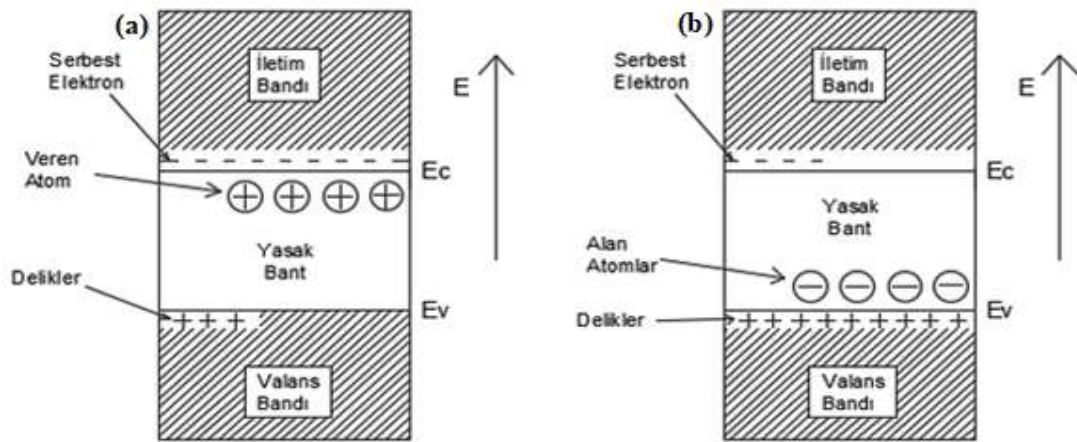
Yarıiletkenler saf ve katkılı olmak üzere ikiye ayrılır:

2.1.3. Saf yarıiletkenler

Saf bir yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektron sayısı ile değerlik bandındaki boşluk sayısı birbirine eşittir. Bu, mutlak sıfır sıcaklığında değerlik bandının tamamen dolu olduğu ve iletim bandında serbest elektronların bulunmadığı anlamına gelir. Ancak sıcaklık arttıkça değerlik bandındaki bağların kırılması başlar ve serbest elektronlar ile boşlukların miktarı artar (Bilgöl, 2019).

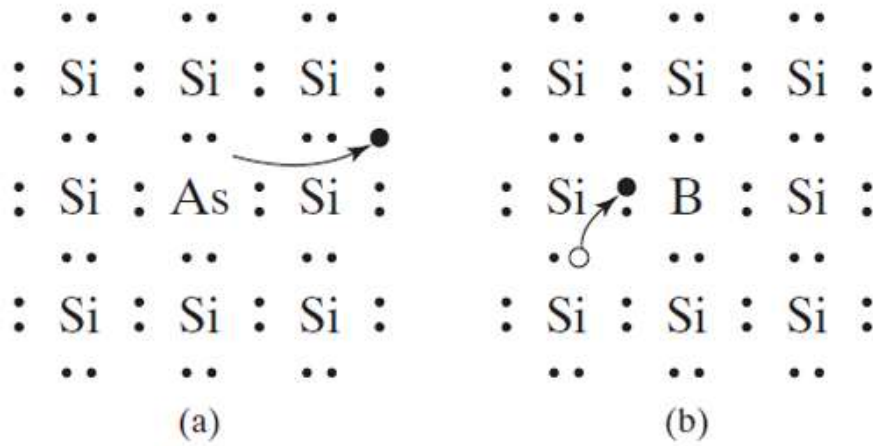
2.1.4. Katkılı yarıiletkenler

Katkılı yarıiletkenler, n-tipi ve p-tipi olarak iki ana kategoriye ayrılır. n-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır; p-tipi yarıiletkenlerde ise boşluklardır. Beş değerlikli bir atom, son yörüngesinde 4 elektron bulunan silisyum veya germanyum kristalinde bir örgü noktasına yerleştirildiğinde, katkı atomu en yakın komşuları olan dört atomla kovalent bağ oluşturur ve bir değerlik elektronu serbest kalır. Katkı atomunun beşinci değerlik elektronu zayıf bir bağla bağlı olduğundan, küçük bir enerji ile serbest hale gelir ve kristal içinde serbest hareket edebilen iletim elektronu olarak davranır. Bu durumda, katkılanan yarıiletken n-tipidir ve katkı atomuna "verici" (donör) denir. Aynı şekilde, son yörüngesinde 3 elektron bulunan bir atom, silisyum veya germanyum ile kovalent bağ oluşturduğunda bir bağda bir elektron eksikliği oluşur. Bu üç değerlikli katkı atomu, bağı tamamlayabilmek için bir elektron almak zorunda olduğundan, buna "alıcı" (akseptör) denir ve bu yarıiletken tipi p-tipi olarak adlandırılır (Önal, 2024) Şekil 2.3 de n-tipi ve p-tipi yarıiletkende enerji bant diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.3. a) n-tipi ve b) p-tipi yarıiletkende enerji bant diyagramı (Çalman, 2021).

Şekil 2.4(a)'de gösterildiği üzere, Arsenik (As) son yörüngesinde 5 değerlik elektron taşıırken, 4 değerlik elektronlu Silisyum ile kovalent bir bağ oluşturmuş ve bu durum elektron fazlalığına yol açmıştır. Bu tip katkılama n tipi olarak adlandırılır. As ve P, silisyumda en sık kullanılan verici atomlardır. Şekil 2.4 (b)'de ise, 3 değerlik elektronuna sahip bor (B) atomunun katkılanmasıyla bir boşluk oluşur. Bu tür katkı maddeleri alıcı olarak adlandırılır çünkü elektronları kabul ederler. Bu örnek p tipi katkılama için tipiktir. Bor, Silisyumda en yaygın olarak kullanılan alıcıdır. Ayrıca, p tipi katkılamada In ve Al de kullanılmaktadır. (Öztatlı, 2022). İki farklı yarı iletken bir araya geldiğinde heteroeklemeler oluşur ve bu durumda üç farklı bant hizalamasından bahsedilir.



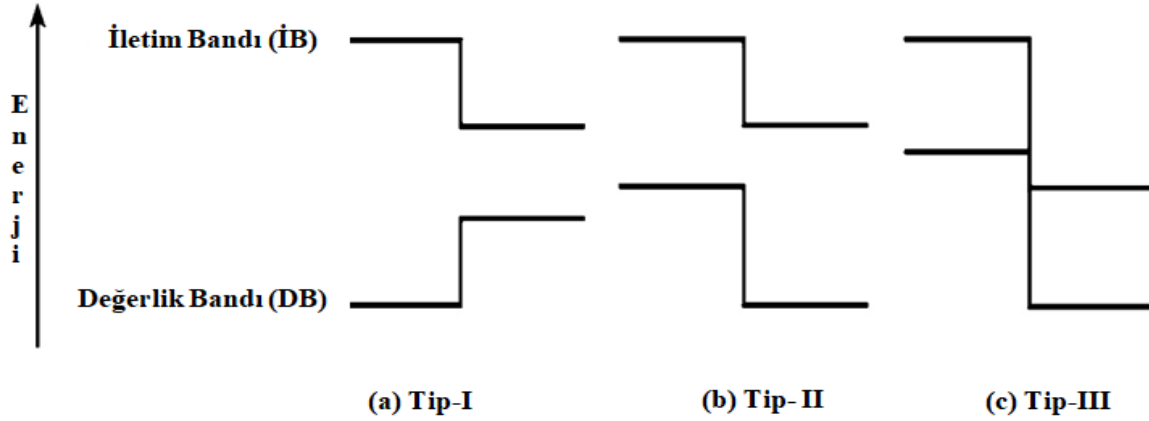
Şekil 2.4. Bir yarıiletkenin p tipi ve n tipi katkılanması. (a) Verici atom (b) Alıcı atom

Yarıiletkenlerde, elektron iletkenliği kadar önemli olan bir başka faktör de boşlukların iletimidir. İletim elektronları negatif yük taşıyan hareketli parçacıklar olarak düşünülürken, boşluklar da pozitif yük taşıyan hareketli parçacıklar olarak kabul edilebilir. Bir kovalent bağından bir iletim elektronu ve bir boşluk oluşturmak için yaklaşık 1,1 eV enerji gereklidir, bu değer örneğin bir fotoiletkenlik deneyi ile belirlenebilir. Bir ışık demeti, örneğin Silisyum örneğine gönderildiğinde, hareketli elektronlar ve boşlukların oluşumu nedeniyle iletkenlik artar. Yarıiletkenlerde termal olarak üretilen elektronlar ve boşlukların yoğunlukları, oda sıcaklığında yaklaşık 26 meV olan termal enerji (kBT) göz önüne alındığında oldukça düşüktür. İstenirse, uygun safsızlık atomları eklenerek çok daha fazla sayıda iletim elektronu oluşturulabilir; bu işlem yarıiletkene katkılama olarak adlandırılır (Öztatlı, 2022).

2.1.5. Yarıiletken-yarıiletken heteroarayüz çeşitleri

Heteroeklemler, iki farklı yarıiletken (K ve L olmak üzere) arasındaki bağlantıları ifade eder ve bu yarıiletken-yarıiletken heteroarayüzler Şekil 2.5'de gösterildiği gibi üç farklı türde

sınıflandırılabilir: iki yana uzanan hizalama (tip-I), kademeli hizalama (tip-II) ve kırık hizalama (tip-III) (Teranishi, 2013).



Şekil 2.5. Yarıiletken-yarıiletken heteroarayüzünde üç tür bant hizalaması (a) tip-I, (b) tip-II ve (c) tip-III hizalamaları (Teranishi, 2013).

Tip-I ve tip-II hizalamaları foto enerji dönüşümü için oldukça kullanışlıdır. Birleştirilmiş malzemelerin üç özelliği hetero bağlantıdaki, hetero bağlantı ve taşıyıcı dinamiklerini belirler ve bunlar; bant aralığı, iş fonksiyonu (değerlik bandının en yüksek potansiyeli) ve elektron ilgisidir (iletken bandın en düşük potansiyeli) (Teranishi, 2013).

Tip-I heteroeklemde, yarı iletken K'nın değerlik bandı (DB)'si L'nin DB'sinden daha pozitif, iletkenlik bandı (İB)'sinden daha negatiftir. Bu yüzden fotojenlenmiş yük taşıyıcıları uygun potansiyel aralığı boyunca hareket edebilir. Bu tür heteroeklemlerde, fotojenlenmiş yük taşıyıcıları fotokatalitik aktivite için uygun olmayan yarıiletken malzemelerden biri üzerine birikir. Tip II heteroeklemde iki yarıiletken malzemenin bant potansiyelleri L yarıiletkenin İB'si K yarıiletkenin İB'sinden daha negatiftir. L yarıiletkenin DB'sinin ise K yarıiletkenin DB'sinden daha az pozitif olacak şekilde hizalanır. Bu nedenle fotojenlenmiş yük taşıyıcıları İB'den (L) İB'ye (K) geçerken aynı anda oluşan boşluklardaki pozitif yükler DB'den (K) DB'ye (L) geçer, bu da fotokatalitik süreçte verimli yük ayırma neden olur. Son olarak tip III heteroeklemde bant konumlarının düzenlenmeleri kırık durumlar sergiler. Bu heteroeklemdeki yük transferleri, tip II heteroeklemlerde olduğu gibi gerçekleşir: Yani elektronlar bir yarı iletkenin İB'sinde birikirken ve boşluklarda diğer yarı iletkenin DB'sinde birikir bu da fotokatalitik aktiviteyi destekler. Yarı iletken heteroeklemlerin yakın arayüzey teması oluştuğunda, uygun bant sapmaları nedeniyle arayüzey elektrik alanı ortaya çıkar ve fotojenlenmiş yük taşıyıcılarının vektörel transferi sağlanır. Bu durum, fotokatalitik aktivite için son derece faydalıdır. Bu sebeple, iki yarı iletkenin birleştirilmesi, UV'den görünür bölgeye daha fazla ışık emilimi sağlar, fotojenlenmiş yük taşıyıcılarının baskılanmış rekombinasyonu ile daha uzun bir ömür elde edilir ve yarı iletken arayüzünde yük birikimini önleyen yük ayırma nedeniyle mükemmel fotokararlılık sağlanabilir (Kumar, 2019).

Fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda tip-II heteroeklemlerin uygulanması, arayüzeydeki yük ayrımını artırma, fotoindüklenmiş yüklerin transferini kolaylaştırma ve kullanılan elektrodun ışığı absorplama yeteneğini geliştirme nedeniyle büyük önem taşır. Tip II heteroeklemlerde, örneğin WO_3/ZnO gibi, yarıiletkenlerin bant potansiyelleri farklı yönlerde hizalanır. Bu durum, elektronların bir yarıiletkenin iletkenlik bandından diğerine geçişini kolaylaştırırken, boşlukların ters yönde hareket etmesine olanak tanır. Bu sayede, fotoindüklenmiş yük taşıyıcıları arayüzeyde etkili bir şekilde ayrılır ve fotokatalitik aktivite için uygun bir ortam sağlanır.

2.2. Fotokatalizör

Fotokatalizör, ışık yardımıyla kimyasal reaksiyonları hızlandıran bir maddeyi ifade eder. Bu terim, "foto-" (ışık) ve "katalizör" (reaksiyon hızlandırıcı) kelimelerinin birleşiminden oluşur. Fotokatalizörler, ışık enerjisini kullanarak bir kimyasal reaksiyonu başlatan veya hızlandıran maddelerdir. Fotokatalizörler genellikle yarı iletken materyallerden oluşur. Işık enerjisi, fotokatalizördeki elektronları uyararak yüksek enerjili durumlara geçmelerine neden olur. Bu yüksek enerjili elektronlar, kimyasal reaksiyonları başlatmak veya hızlandırmak için diğer moleküllerle etkileşime girer. Fotokatalizörlerin etkinliği, kullanılan ışığın dalga boyuna, fotokatalizörün özelliklerine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilir. Fotokatalizörler, çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunlar:

2.2.1. Çevre temizleme (Katalitik olanlar ve fotokatalitik olanlar)

Hava temizleme: Fotokatalizörler, hava kirliliğini azaltmak için kullanılabilir. Örneğin, titanyum dioksit (TiO_2) gibi fotokatalizörler, hava içinde bulunan zararlı organik bileşenleri ve mikropları yok edebilir (Fujishima, 1972)

Su arıtma: Fotokatalizörler, suyun temizlenmesinde de etkili olabilir. UV ışığı altında TiO_2 , suya karışmış organik kirleticileri parçalayabilir ve böylece suyu temizleyebilir (Hoffmann, 1995)

2.2.2. Enerji üretimi

Hidrojen üretimi: Fotokatalizörler, suyun güneş ışığı yardımıyla hidrojen gazına dönüştürülmesinde kullanılabilir. Bu, yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak hidrojen enerjisinin üretimini sağlar (Kawai, 2004)

2.2.3. Kimyasal sentetik reaksiyonlar

Fotokatalizörler, çeşitli kimyasal sentezlerde de kullanılabilir. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde ve fotokimyasal dönüşümlerde etkili olabilirler (Kumara, 2012).

2.2.4. Gıda ve ilaç endüstrisi

Fotokatalizörler, gıda ve ilaç endüstrisinde de kullanılabilir. Örneğin, bazı fotokatalizörler gıda işleme süreçlerinde toksik bileşenlerin yok edilmesine yardımcı olabilir (Khan, 2006)

Fotoelektrotlar da fotokatalizörlerin benzer şekilde ışık enerjisini kullanarak kimyasal veya elektriksel süreçleri gerçekleştiren bileşenlerdir. Özellikle elektrokimyasal hücrelerde ve güneş pillerinde önemli bir rol oynar. Fotoelektrot, ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrottur. Genellikle fotovoltaiik hücrelerde ve fotokimyasal hücrelerde kullanılır. Bu elektrotlar, ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayarak çeşitli uygulamalarda kullanılır.

Fotoelektrotlar, ışık enerjisini emen ve bu enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştüren yarı iletken malzemelerden yapılmıştır. Işık, fotoelektrot üzerindeki yarı iletken malzeme tarafından emildiğinde, elektronlar uyarılarak enerji seviyelerinde değişiklikler meydana gelir. Bu uyarılmış elektronlar, elektrik akımını oluşturacak şekilde hareket ederler. Bu süreç genellikle fotoelektrokimyasal hücrelerde veya fotovoltaiik cihazlarda gerçekleşir. Fotoelektrotların kullanım alanları:

a) Fotovoltaiik hücreler (Güneş Pilleri)

Fotoelektrotlar, güneş pillerinde ışık enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılır. Fotovoltaiik hücreler, güneş ışığını elektrik enerjisine çevirerek enerji üretirler. Fotoelektrotlar, bu hücrelerde ışığın emilmesi ve elektrik akımının oluşturulmasında kritik bir rol oynar (Green, 2019)

b) Fotokimyasal hücreler

Fotoelektrotlar, fotokimyasal hücrelerde de kullanılır. Bu hücrelerde, ışık enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilir. Özellikle, suyun fotokimyasal olarak ayrıştırılması ve hidrojen üretimi bu hücrelerde görülen önemli bir uygulamadır (Fujishima, 1972)

c) Sensörler ve analiz cihazları

Fotoelektrotlar, çeşitli sensörlerde ve analiz cihazlarında kullanılır. Özellikle, ışığın elektrik sinyallerine dönüştürülmesi gereken cihazlarda, fotoelektrotlar hassas ve hızlı ölçümler yapabilme kapasitesine sahiptir (Scharf, 2013).

d) Enerji depolama sistemleri:

Fotoelektrotlar, enerji depolama sistemlerinde de kullanılabilir. Özellikle, güneş enerjisinin depolanması ve bu enerjinin gerektiğinde kullanılması süreçlerinde fotoelektrotlar önemli bir rol oynar (Grätzel, 2001).

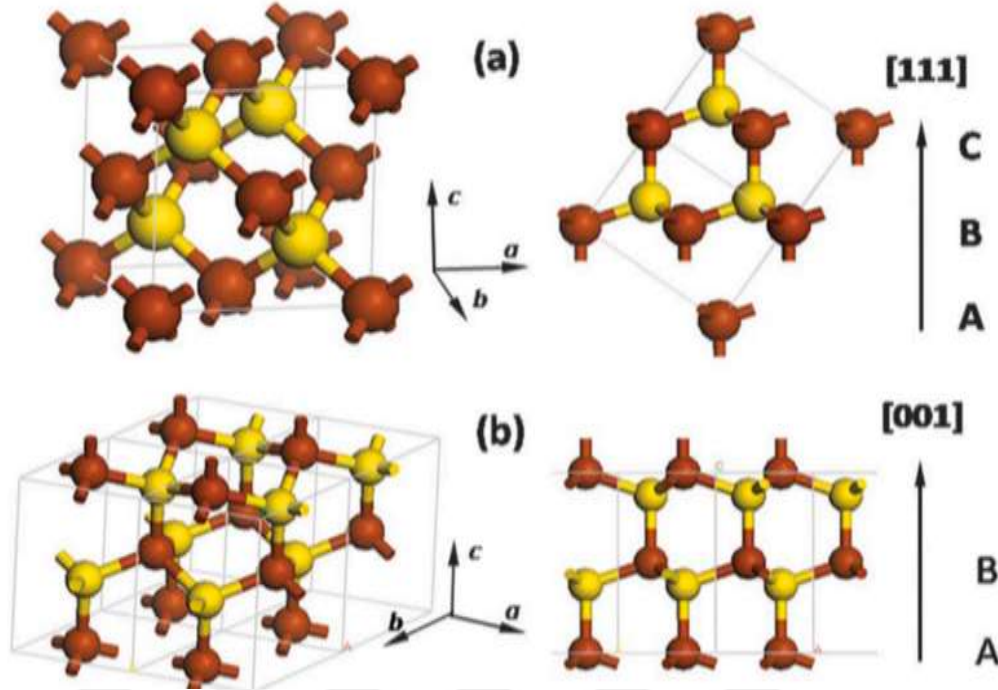
Yukarıda belirtilen sistemlerdeki en önemli bileşen fotoelektrotlardır. Fotoelektrot olarak ZnO ve TiO₂ her ne kadar da fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılsalar da geniş bant aralıkları ile güneş ışığı altında çok da aktif değildir. Güneş enerjisine ait absorpsiyon enerji spektrumunun büyük bir kısmı görünür bölgede olduğundan bu bölgede aktif olan yarı iletkenlerin fotokimyasal reaksiyonlarda çok daha aktif olacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla araştırmacılar görünür bölgede güneş ışığının aktive edebileceği fotokatalizör arayışındadırlar. Son yıllarda dar band aralığına sahip (2,4 eV) CdS fotoelektrokimyasal çalışmalarında önemli bir konumdadır (Prasad, 2023).

2.3 CdS' ün fotokatalitik özelliği

CdS 2,4 eV'luk dar bant aralığı sayesinde güneş ışığına maruz bırakıldığında mükemmel kimyasal ve kuantum özelliklere sahip olmaktadır. Bu özellikler sayesinde CdS fotokimyasal çalışmalarda yoğun olarak kullanılmaktadır. CdS' e ait belirtilen fizikokimyasal özellikler aşağıda belirtilmiştir.

2.3.1 CdS' ün kristal yapısı, optik özellikleri ve faz geçişleri

Kadmiyum sülfürün genel olarak iki farklı kristal yapısı mevcuttur. Bunlardan biri band aralığı 2,4 eV olan wurzit yapı ve diğeri band aralığı 2,55 olan çinko-blend yapısıdır. Pratik uygulamalarda wurzit yapı tercih edilmektedir çünkü muhteşem optoelektronik özellikleri bu kristal yapı ile birlikte korunmaktadır. Diğer taraftan yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında wurzit yapıdaki CdS'ün kararsız olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.7 de ve Tablo 2.1' de CdS'e ait çinko blend ve wurtzite kristal yapıları ve bu iki kristal yapıya ait parametreler görülmektedir.



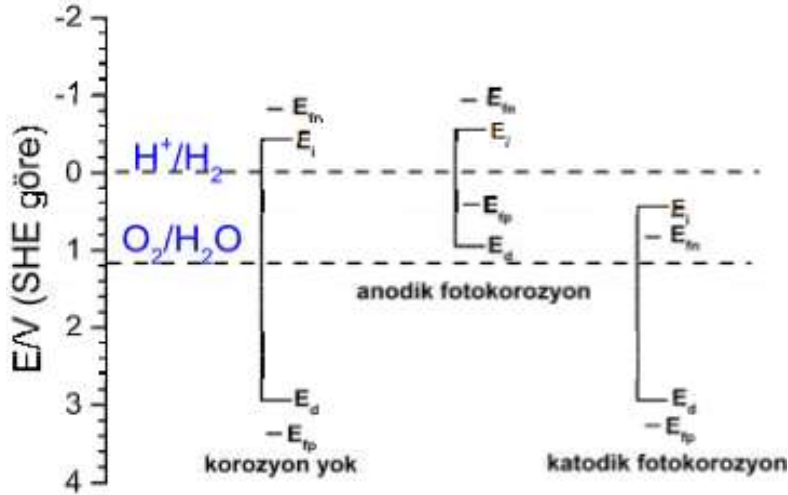
Şekil 2.6. (a)Çinko blend ve (b) wurtzite kristal yapıları.

Tablo 2.1. CdS'nin iki kristal fazına ilişkin yapısal parametreler.

Yapı Türü	Kristal faz	Uzay grubu	Kafes parametresi	Atom konumu
Wurtzite	Hekzagonal	P63mc	$a = 0,4160$; $b = 0,656$	Cd(0,333;0,667;0), S(0.333;0,667; 0,375)
Çinko blend	Kübik	F 43m	$a = 0.5832$	Cd(0,0,0), S(0,25; 0,25; 0,25)

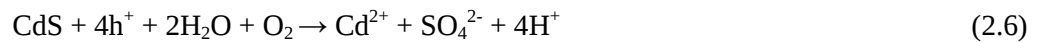
2.4. Fotokorozyon

Bir n-tipi yarı iletkenin suyun ayrıştırılmasında fotokorozyona maruz kalmaması, yarı iletkenin band enerjileriyle, suyun H^+/H_2 ve O_2/H_2O potansiyelleri arasındaki ilişkiyle ve yarı iletkenin bozunma potansiyeliyle doğrudan bağlantılıdır. Şekil 2.7'de, bir n-tipi yarı iletkenin hangi koşullarda korozyona uğradığı, anodik ve katodik fotokorozyonun enerji seviyelerine göre nasıl değiştiği gösterilmektedir. Eğer bir n-tipi yarı iletkenin anodik bozunma potansiyeli, değerlik bandı seviyesinden daha negatifse, anodik fotokorozyon meydana gelir. Katodik fotokorozyon ise katodik bozunma potansiyeli (E_{fp}), iletkenlik bandı seviyesinden daha pozitif olduğunda ortaya çıkar.



Şekil 2.7. Bir n-tipi yarı iletkenin, anodik ve katodik fotokorozyonunun enerji seviyelerine göre gösterimi (Krol, 2012).

Fotokorozyonun temelde oluşma nedeni, sülfid yüzeyinde ışık enerjisi ile uyarılma sonrası boşlukların aşırı oluşmasıdır. Temelde metal sülfidler uygun bir dalga boyundaki ışığa maruz bırakıldıklarında elektron ve boşluklar oluşmaktadır. Işık etkisi ile oluşan boşluklar, reaksiyonda elektron donörleri tarafından tüketilmeden önce metal sülfürün dış yüzeyinde birikmeye başlarlar ve böylelikle fotouyarılmış elektronlar direkt olarak bu yüzeye transfer olurlar. Bu şartlar altında sülfid iyonları sülfüre yükseltgenir ve/veya sülfatlar oluşur buda fotokatalizörün oksidasyonuna yol açabilir. Bu durum ile birlikte fotokatalizör aktivitesini ve kararlılığını yitirir. Mekanizma aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.



O_2 ve H_2 'nin sudaki çözünürlükleri kıyaslandığında O_2 'nin çözünürlüğünün daha yüksek olması sebebi ile CdS'in fotokorozyona uğramasındaki payı büyüktür. Bu nedenle mekanizmadan da anlaşılacağı üzere reaksiyon O_2 varlığında yürümektedir.

CdS'ün her ne kadar fotoelektrokimyasal reaksiyonlar için uygun özelliklere sahip yarıiletken olduğu bilirse de fotokorozyon etkisi ve uzun süreli ölçümlerde yüzey alanının küçülmesi ile aktivitesinin yitirdiği bildirilmiştir. Bu amaçla farklı materyaller ile CdS modifiye edilmektedir. Bu çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

2.5. Önceki çalışmalar

Xu vd. (2020) triethanolamin (TEA) yardımıyla sentezlenen üç boyutlu ZnO/CdS fotoelektrotların fotoelektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir. Araştırmacılar TEA' nın öncü çözelti içindeki miktarını değiştirerek, CdS tabakasının morfolojisinin değiştiğini gözlemlemişlerdir. 100 mW/cm² ışık altında, optimize edilmiş morfolojiye sahip 3D ZnO/CdS-2.5 fotoelektrot, diğer filmlerle kıyaslandığında en iyi fotoelektrokimyasal performansı sergilemekte ve 4.5 mA/cm² fotoakım yoğunluğu sağlamaktadır. Bu performans iyileşmesini, üç ana faktöre dayandığını belirtmişlerdir. (1) Üç boyutlu yapı sayesinde ışık emiliminin artması, (2) CdS levhalarının küçük boyutları sayesinde fotojeneratif taşıyıcıların daha kısa mesafelerde etkili bir şekilde taşınması, ve (3) aktif geniş yüzey alan sayesinde fotojeneratif taşıyıcı ayrımının etkili olmasıdır.

Li vd. (2023) metanol oksidasyonu için yüksek verimli n-Si bazlı homojen olmayan metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapısı oluşturmak amacıyla insütu olarak bir strateji geliştirmişlerdir. Araştırmaları, n-Si üzerine depo edilen NiFe filmlerinin pozitif potansiyeller altında dinamik yapısal değişimler geçirdiğini ve bu değişimlerin fotoanotların morfolojisini ve fotovoltajını etkilediğini ortaya koymuştur. 1.5 V vs RHE potansiyelinde 15 dakika uygulama ile elde edilen NiFe nanopartikülleri, substrat üzerinde eşit şekilde dağılmış olup, optimize edilmiş homojenlik ve metal oksit/(oksi)hidroksit tabakalarının sinerjik etkisiyle yüksek verimli bir MIS yapısı sağlamıştır. Bu fotoanotun, metanol oksidasyonu için 0.85 V vs RHE düşük başlangıç potansiyeline sahip olduğu ve 1.5 V vs RHE potansiyelinde %86 lık faradayik verim ile formik asite dönüştüğü belirtilmiştir.

Reddy vd. (2020) g-C₃N₄ bazlı Fe₃O₄ nanoküp ile modifiye edilmiş CdS kompoziti iki basamaklı solvo termal yöntemi ile sentezlemişlerdir. Araştırmacılar g-C₃N₄' ü mealiminin ve soğan kabuklarının ekstaktının N₂ ortamındaki pirolizi sonucu elde etmişlerdir. Hazırlanan bu katalizörün (g-C₃N₄@CdS-Fe₃O₄) PEC performansı (LSV ve foto akım yoğunluğu) incelendiğinde CdS ve g-C₃N₄ e kıyasla sırasıyla 4,1 ve 27,7 kat daha aktif olduğu gözlenmiştir. Elde ettikleri katalizörün bant aralığının oldukça düşük olduğunu (2,17 eV) bu değer ışık altında elektron-boşluk rekombinasyonunun etkili olmasına yol açtığı vurgulanmıştır.

Zhai vd. (2016) çalışmalarında, fotoelektrokimyasal metanol oksidasyonunda kullanmak üzere Pt-CdS nanokompozitini solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Bu Pt-CdS kompoziti, görünür ışık altında yük transfer verimliliğinde belirgin bir iyileşme sergilemiştir. Hazırlanan Pt-CdS kompoziti, metanol oksidasyonu için geleneksel elektrokatalitik yöntemlerle karşılaştırıldığında, görünür ışık etkisi altında önemli ölçüde artırılmış elektrokatalitik performans ve stabilite göstermektedir. Bu üstün performansın, elektrokatalitik ve fotokatalitik süreçlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılan malzemelerin arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı belirtilmiştir. Sonuçların, görünür ışıkla çalışan fotoelektrokatalizörler geliştirmek için yeni bir yaklaşım sunduğu gibi, yakıt hücreleri uygulamaları için de potansiyel çözümler önerdiği için büyük önem taşıdığı vurgulanmıştır.

Wei vd. (2021) yaptıkları çalışmalarda, CdS'nin fotoelektrokataliz uygulamalarında fotokorozyon sorununu ve bu sorunun çözüm stratejilerini detaylı bir şekilde araştırmışlardır. CdS'nin fotokorozyonu, özellikle fotojeneratif boşlukların neden olduğu oksidasyon nedeniyle önemli bir problem teşkil etmektedir. Bu sorunu çözmek için, NiOOH'nin CdS'ye fotoelektrodepozisyon yöntemiyle yüklenmesi önerilmiştir. NiOOH'nin CdS filmlerinin yüzeyine entegre edilmesi, CdS'nin fotokorozyonunu %44,50 oranında azaltmış ve CdS'nin fotostabilitesini önemli ölçüde artırmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, CdS/NiOOH kompoziti, saf CdS'ye kıyasla 1.23 V vs. RHE'de yaklaşık 2.03 kat daha yüksek foto akım yoğunluğu göstermektedir. NiOOH'nin, fotojeneratif boşlukları yakalayarak CdS'nin oksidasyonunu engellemesinin yanı sıra, fotojeneratif elektron-delik çiftlerinin ayrılma verimliliğini artırarak PEC aktivitesini daha da arttırdığı belirtilmiştir.

Long vd. (2020) yapılan araştırmalarda, CdS ve N-doplu grafen kuantum noktaları (N-GQD) kullanılarak "nonoteller üzerinde kuantum noktalar " oluşturulmuş ve bu yapılar Pt nanoparçacıkları ile desteklenmiştir. Bu yeni Pt-CdS/N-GQD elektrot malzemesi Pt-CdS ile kıyaslandığında, görünür ışık altında metanol, etanol ve etilen glikol oksidasyonunda sırasıyla 2,7 , 3,9 ve 8,1 kat daha yüksek elektrokatalitik performans sergilemiştir. N-GQD'lerin bu kompozitlerde bir "köprü" gibi işlev gördüğü ve fotokatalitik ile elektrokatalitik süreçleri bağladığı belirtilmiştir. Bu sayede fotojeneratif elektron-hol çiftlerinin ayrılması yük transferini sağlanmış, elektrotun uzun süre kararlılığı ve katalitik verimliliği artmıştır.

Ma vd. (2022) çalışmalarında nikel fosfiti (Ni_2P) yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması nedeniyle fotokimyasal H_2 üretiminde elektrokatalizör olarak kullanmışlardır. Elektrokatalizörün yarı iletken yüzeyinde H_2 üretimini hızlandırmak için yardımcı katalizör olarak çalışmasından yararlanmışlardır. Kullanılan Ni_2P 'deki P bölgeleri proton alıcısı olarak görev yapabilirken, Ni bölgelerinin hidriti kabul eden ve hidrojenin Ni_2P 'nin yüzeyindeki zayıf bağlanması, onu hidrojen oluşumu için mükemmel bir ortak katalizör haline getirdiğini gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında iki aşamalı bir ısıtma işlemi büyüme ve kimyasal indirgeme süreci kullanmışlardır. İlk ısıtma işlemi adımında Ni-öncüsünü, CdS'e yüklemişlerdir. Ni katyonlarının katılmasını, iletken bandın altında bir katkı seviyesi üreterek CdS'nin bant aralığını daralttığını gözlemlediler. Kimyasal indirgeme ve fosforizasyon işleminden sonra, Ni_2P , CdS-Ni'nin yüzeyine, CdS-Ni'den Ni_2P 'ye foto-oluşturulan elektron transferini kolaylaştıran ve yük rekombinasyonunu azaltan bir yapı ile yüklemişlerdir. Bu çalışmadaki etkiler, görünür ışık ışınımı ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) altında $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{CdS-Ni}$ 'nin fotokatalitik performansını önemli ölçüde artırmıştır. $3,7 \text{ Ni}_2\text{P}@ \text{CdS-Ni}^{-3}$, $176,57 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 'lık yüksek bir hidrojen oluşum hızı sergilemiş ve bunun da saf CdS'nin 63 katı olduğunu ispatlamışlardır.

Kumar vd. (2022) soy metal ve ana metaller olmadan üretilen elektrotların fotokimyasal hidrojen üretiminde kullanımının son derece önemli olduğunu vurgulamışlardır. Bu metallere alternatif en az onlar kadar etkili ve PEC hücrelerinde düşük maliyetli MoS_2 kullanımının önemli bir adım olacağını belirtmişlerdir. Ancak MoS_2 yapısında yalnızca köşede konumlanmış S atomlarının aktif bölgeler oluşturduğu diğer çalışmalarda kanıtlanmıştır. O yüzden bu çalışmada bu durumu gidermek

için Zn ile katkılanmış, bu sayede MoS_2 'nin iletkenliğinin ve aktif bölgelerin sayısının arttığı belirtilmiştir. Zn katkılı MoS_2 nano tabakaları ile katkılanmış yapıya CdS modifiye edilmiş ve bu yapının çubuk şeklini aldığı rapor edilmiştir. Elde edilen Zn- MoS_2 /CdS katalizörün fotokimyasal hidrojen üretimindeki performansı laktik asit varlığında incelenmiştir. Zn- MoS_2 kombinasyonunun yük taşıyıcıları etkili bir şekilde ayırması sayesinde elde edilen elektrodun da hidrojen oluşum hızının saf CdS'e kıyasla 75 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Ayrıca elektrodun 60 saatlik uzun bir zaman diliminde bile kararlılığını yitirmediği gözlenmiştir.

Tarek vd. (2020) hazırladıkları n-p tipi CuO-CdS heteroyapılı katalizörün, CO_2 'nin su fazında metanole ön gerilim ve ışık altındaki eş zamanlı etki ile birlikte dönüştürülmesinde büyük bir potansiyel sunduğunu belirtmişlerdir. Yapılan araştırmalar, CuO'nun CdS ile birleşmesinin, fotojenere olmuş taşıyıcıların ayrılmasını etkili bir şekilde desteklediğini ve CO_2 indirgeme reaksiyonları için daha fazla aktif alan sağladığını ortaya koymuştur. Araştırmacılar, CuO-CdS'in 470 nm dalga boyunda ve -0.4 V vs. NHE potansiyeli altında 0.1 M NaHCO_3 çözeltisinde $35.65 \mu\text{molL}^{-1} \text{cm}^{-2}$ metanol elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, CuO-CdS foto-katodunun %86 faradaik verim ve %24.11 kuantum verimliliğine değerlerine ulaştığı belirtilmiştir. Bu sonuçlar, p-n türü CuO-CdS hibrit nanokompozitlerinin PEC sistemlerinde CO_2 'yi değerli kimyasallara dönüştürme potansiyelini doğrulamaktadır.

Mou vd. (2021) solvotermal olarak CdS@CeO₂ katalizörünü sentezlemişler ve CO_2 'nin metanole dönüşümünde fotoelektrot olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar bu katalizör varlığında CO_2 'nin sadece metanole değil CO' e dönüşümünde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. CdS@CeO₂ heteroeklemin kullanılması ile aynı şartlar altında $1534 \mu\text{mol-g}^{-1}$ metanol ve $213 \mu\text{mol-g}^{-1}$ CO elde edilmiştir. Aynı elektrot ile 6 kez tekrarlanan deneyler sonrasında dahi elektrodun kararlılığını yitirmediği gözlenmiştir.

Cui vd. (2024) P doplu oktahedron yapıda boşluklu CdS'ü tersinir katyon değişim prosesi ve tavlama işlemi basamakları ile sentezlemişlerdir. Araştırmacılar doplama modu, tavlama sıcaklığı ve süresi ve fosfor kaynağı miktarını optimize etmişlerdir. En iyi forokatalitik özellik gösteren katalizörün CDSO-P olduğu, bu elektrodun hidrojen oluşumundaki aktivitesinin saf CdS'e kıyasla 11,7 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Fotokatalitik özelliğin bu denli artmasının nedenlerini boşluk yapıdaki CdS ile P arasındaki sinerjik etkiden dolayı katalizörün ışığı absorplama yeteneği, elektron-boşluk çifti birleşmesini engellemesi ve parçacıkların mobilitesini artırması olarak sıralamışlardır.

Jing vd. (2024) g- C_3N_4 varlığında KCl/LiCl varlığında melaminin termal polimerizasyonu gerçekleştirilmişler ve elde edilen katalizörü MCN olarak simgelemişlerdir. Daha sonra bu katalizöre solvotermal yolu ile CdS nanoparçacıkları modifiye etmişlerdir. Hazırladıkları nihai katalizör olan MCN@CdS (g- C_3N_4 @CdS) nanokompozitin fotoelektrokimyasal H_2O_2 üretimi ve antibiyotik tetrasiklin (TC) bozulmasındaki performanslarını incelemişlerdir. Hazırlanan MCN@CdS'nin görünür ışık altında 80 dakika içinde $0.95 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ hidrojen peroksit üretimi sağladığı, bu verimin saf MCN ve CdS'nin verimlerinden sırasıyla 1.2 ve 1.9 kat daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ayrıca,

MCN@CdS'nin O_2 'nin varlığında 30 dakika içinde TC'nin %99.5 oranında giderilmesini sağladığı, bu oranının O_2 'siz ortamdan dört kat daha hızlı gerçekleştiği vurgulanmıştır. Araştırmacılar MCN@CdS'nin yüksek performansını sahip olduğu kare tüp morfolojisine, yük transfer direncinin azalmasına ve e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonun azalmasına bağlamışlardır

Li vd. (2024) çalışmalarında hidroütermal yöntem ile CdS/TiO₂ ve CdS/ZnO/TiO₂ heteroeklemeleri sentezlemişlerdir. Her iki elektrodun fotokatalizör performansını incelemişler ve birbiri ile kıyaslamışlardır. CdS/ZnO/TiO₂ katalizörünün fotokatalitik performansının CdS/TiO₂ ve TiO₂ katalizörlerinden daha üstün olduğu gözlenmiş ve bu durumun üçlü heteroeklemeyapısından kaynaklandığı belirtilmiştir. CdS ün ZnO/TiO₂ katalizörüne modifiye edilmesi ile fotoakımın 10 kat arttığı belirtilmiştir. araştırmacılar elde ettikleri sonuç ile birlikte hazırladıkları CdS/ZnO/TiO₂ katalizörün güneş pillerinde ve fotodedektörlerde fotokatalizör olarak kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Que vd. (2023) fotokatalitik yöntemle suyun ayrıştırılmasıyla H₂ eldesi için hidrotermal yöntemle Ni²⁺-LaNiO₃/CdS katalizörünü sentezlemişlerdir. Ni²⁺-LaNiO₃/CdS 15480,79 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ olarak buldukları değerle H₂ üretim hızı bakımından saf LaNiO₃'ten 15 kat daha fazla fotokatalitik aktivite gösterdiğini, bununla birlikte saf CdS'den 6 kat daha yüksek su ayrıştırma kapasitesine sahip olduğunu ispatlamışlardır. Ayrıca hazırlanan elektrodun fotokorozyonu önleyebileceğini ve içi boş küresel yapının fotokatalitik dayanıklılığı arttırmakta olduğunu göstermişlerdir.

Nie vd. (2024) çalışmalarında, CdS'nin stabilitesini artırırken mükemmel PEC özelliklerini en üst düzeye çıkarmak için basit bir hidrotermal yöntemle CdS/PANI kompoziti sentezlemişlerdir. Bu çalışmada piezoelektrik etkisi gösteren CdS organik bir yapı ile modifiye edildiğinde solar enerjinin kimyasal enerjiye dönüşümünün daha etkili olduğu gözlenmiştir. Piezoelektrik etkinin varlığı taşıyıcıların hızlı bir şekilde ayrılmasına neden olurken, organik malzemeler taşıyıcılar için hızlı kanallar oluşturarak onların yeniden birleşmesini önler. Bu malzemelerin etkileşimi, sadece görünür ışığın emilim aralığını genişletmekle kalmayıp, aynı zamanda suyun hidrojen üretimi için parçalanma yeteneğini de artırır. Ultrasonik koşullar altındaki elektrokimyasal test sonuçları, PANI kompozitinin CdS üzerindeki foto-akım yoğunluğunu (RHE karşısında 1,23 V) saf CdS'ye kıyasla 1,68 mA/cm²'den 2,62 mA/cm²'ye çıkardığını ve ayrıca PEC'nin stabilitesini artırdığını göstermiştir, bununla birlikte fotokorozyon hızının %43'ten %12'ye düştüğünü ispatlamışlardır.

Hashtiban vd. (2022) sentezledikleri CdS kuantum dotları, N bazlı indirgenmiş grafen oksit ve polianilin ile modifiye etmişlerdir. Öncelikle polianilin FTO üzerine elektrokimyasal olarak kapladıktan sonra ikinci aşama olarak spin kaplama yöntemi ile CdS-N-SrGO polianilin üzerine depolamışlardır. Elde ettikleri FTO/PANI/CdS-NrGO katalizörünü PEC uygulamasında kullanmışlardır. Oksijen üretme performansı incelenen bu katalizörün FTO/PANI ve FTO/PANI/CdS ile kıyaslandığında yüksek fotokatalitik özelliği gösterdiği belirlenmiştir. FTO/PANI/CdS-NrGO varlığında elde edilen fotoakımın 18,73 mA cm⁻² olduğu bu değerle sırasıyla FTO/PANI ve FTO/PANI/CdS fotoanotları için elde edilen değerlerden 3,3 ve 1,3 kat daha yüksek olduğu

kaydedilmiştir. Bu sonucu etkileyen olası nedenleri şu şekilde sıralamışlardır; CdS quantum dotlarının ultra nano boyutta olması, N-rGO'nun yüzey alanın geniş olması, CdS quantum dotlar ile etkili teması ve bu yüzden yüklerin rekombinasyon hızının düşük olması ve yük taşıyıcıların düşük migrasyon dirençte olmasıdır.

Sharma vd.(2021) çalışmalarında polianilin (PANI) içeren 3 boyutlu CdS nanocicek yapısında (NFs) nanokompozit fotokatalizörünü iki aşamalı hidrotermal ve kimyasal yöntemle hazırlamışlardır. Bu çalışmada PANI/CdS fotokatalizörü kullanılarak hem RhB'nin(rodamin B) fotokatalitik bozunmasını hemde suyun fotokatalitik ayrışmasındaki performansı incelenmiştir. PANI/CdS nanokompoziti, CdS nanociceklerine kıyasla rhodamine B (RhB) parçalanması için fotokatalitik aktivitede önemli ölçüde (~8 kat) artış göstermiştir. Ayrıca, PANI/CdS fotoanodu, görünür ışıktaki daha yüksek bir foto-akım yoğunluğu (~6,79 mA/cm², 1 V vs. Ag/AgCl) göstermiş ve bu değerin saf CdS'nin ~5 katı olduğu belirlenmiştir. Dahası, PANI/CdS fotoanodu, CdS'ye kıyasla ~4 kat artış gösteren IPCE (foton-akıma dönüşüm verimliliği ölçüm yöntemi) sergilemiştir. Bu çalışma ile CdS yapısına polianilin eklendiğinde organik /inorganik kombine sisteminin fotokatalizör olarak ışığı absorblama yeteneğinin yanı sıra yükleri ayırmadaki performansının da iyileştiği gözlenmiştir.

Kalyani, vd. (2016) geçiş metal iyonları ile katkılanmış kadmiyum sülfür nanomalzemeleri (Cu/CdS, Co/CdS, Zn/CdS), politiyofen nanoparçacıkları (PTh NP'leri) ve CdS/PTh ile modifiye edilmiş metal iyon nanokompozitleri, kimyasal yöntemle hazırlamışlardır. Sentezlenen malzemeleri, yapısal ve optik karakterizasyonlara tabi tutarak fotokatalizör olarak kullanılmak üzere incelemişlerdir. Bu fotokatalizörlerin verimliliği, boya parçalanması ve hidrojen üretimi çalışmalarında kullanılarak belirlenmiştir. Donör olarak politiyofenin alıcı olarak Zn/CdS nanomalzemenin kullanıldığı elektrodunun metilen mavisi (MB) parçalanmasında en yüksek verimliliğe (%94,14'e kadar) ve 205,16 mol/saat hidrojen üretim ile maksimum hıza sahip olduğunu ispatlamışlardır. Zn/CdS nanomalzemelerinin genel fotokatalitik verimliliği %6,32 olarak bulunmuştur.

Jiefang Zhu ve arkadaşları (2022) çalışmalarında önceden hazırlanmış NiCoP/NiCoPi/CdS (NCP/CdS) sistemlerine PANI katkılanmışlardır. PANI'nin yüklenmesi, katalizörün yüzeyinde H⁺'nin absorpsiyonunu kolaylaştırmıştır. NCP varlığında, saf CdS'ye kıyasla fotokatalitik H₂ oluşum aktivitesinde, 170,3 mmol g⁻¹ saat⁻¹'lik yüksek bir hidrojen oluşum oranı ve 420 nm'de %41,37'lik bir görünür kuantum verimliliği ile H₂ üretiminin 202 kat arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca PANI yüklendikten sonra, H₂ oluşum hızı 426 kat artmıştır. Yapılan deney sonuçlarında, PANI'nin sadece fotokatalizör/ko-katalizör etrafında proton birikimini artırmakla kalmayıp, aynı zamanda fotojenlenmiş elektron-boşluk ayrımını kolaylaştırmak için NCP ile birlikte çalıştığını belirtmişlerdir.

Yapılan literatür taramasında CdS'ün yoğun bir şekilde PANI ile modifiye edildiği görülmüştür. Politiyofen de iletken polimerler arasında sıklıkla farklı alanlarda kullanılmakta olup, optik özelliğe sahip olması nedeniyle CdS ile modifiye edilecek bir aday olarak incelenebilir.

2.6. Polimerler

Polimerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış çok sayıda küçük molekül olan monomerlerin oluşturduğu makromoleküllerdir. Bu makromoleküller, polimerizasyon adı verilen bir süreçte meydana gelir. Polimerizasyon, monomer moleküllerinin bir araya gelerek uzun, zincir benzeri yapılar oluşturmasını içerir (Ođian, 2004).

2.6.1. İletken Polimerler

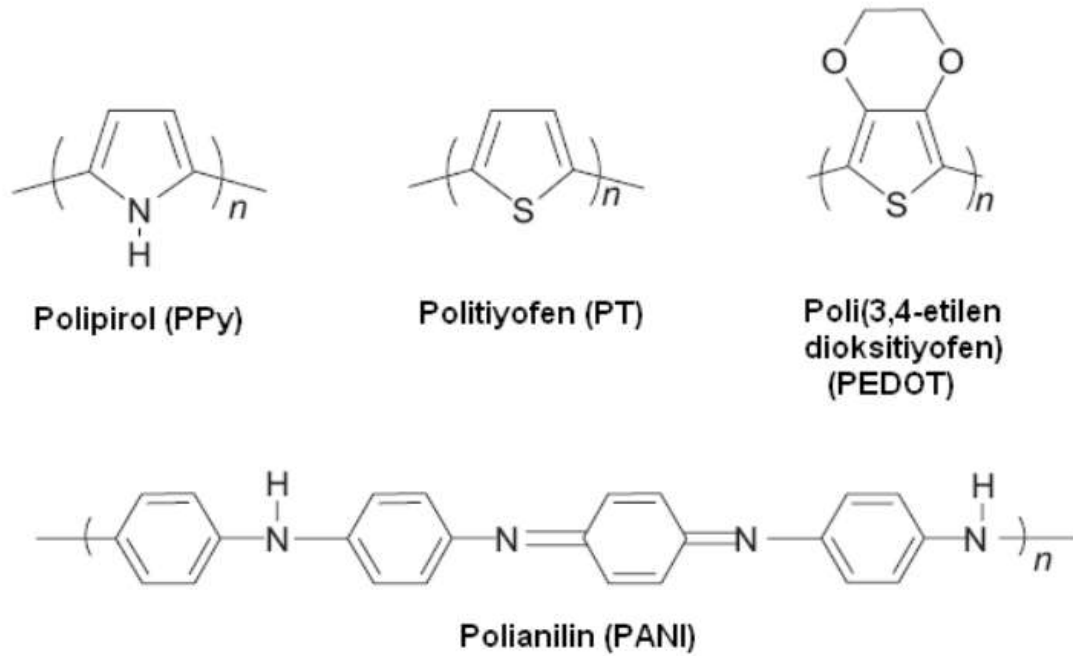
Polimerler, ekonomik olmaları, dayanıklılıkları ve hafif olmaları yönünden yaygın olarak kullanılan materyallerdir. Ancak, iletkenlik özellikleri genellikle zayıftır. Diğer yandan, metaller iyi iletkenlik özelliklerine sahip olmalarıyla bilinirler, ancak genellikle daha pahalı ve ağır materyallerdir. Metal şekillendirme işlemi de oldukça zor olabilir. Son yıllarda, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, teknolojik ürünlerin hafif, dayanıklı ve ekonomik olmaları üzerine çalışmalar yapılmaktadır. 1977'de Shirakawa ve ekibi tarafından keşfedilen iletken polimerlerin, metallere alternatif olabileceği vurgulanmıştır. Polimer yapıların elektriksel iletkenlik özelliğe sahip olmaları, polimerin zincir yapısındaki elektronların zincir boyunca taşınabilmesi için uygun alanlara sahip olmasıyla mümkün olabilir. İletken polimerlerin bu özelliği, monomer yapıdaki zincir yapısı boyunca uzanan konjuge çift bağlar aracılığıyla sağlanır. Bu özelliği sağlayabilmek için, monomerlere polimer zincirlerinde koruyabileceği aromatik veya konjuge C-C çift bağı içeren yapılar eklenir. Bu sayede, elektronlar polimer zincirleri boyunca serbestçe hareket eder ve elektriksel iletkenlik sağlanır (Polat, 2012). Polimerik iletken malzemelerde valans ve iletkenlik bandı sırasıyla HOMO ve LUMO seviyeleri olarak adlandırılır (Demir, 2011). Bu seviyeler arasındaki enerji farkına yasak bant aralığı denir. Konjugasyon arttıkça HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı azalacağından iletkenlik artar.

İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik göstermeleri için sadece konjuge bağ yapısına sahip olmaları yeterli değildir; aynı zamanda polimerin yük taşıyabilen bir hareketli ortama ihtiyacı vardır. Elektronlar, iletkenlik bandında hareket etmek için değerlik bandından biraz daha fazla enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle, iletken polimerlere genellikle doplama işlemi yapılır. Doplamada iki şekilde gerçekleşebilir; p tipi doplama için elektron alınabilir veya n tipi doplama için elektron verilebilir. Böylece, polimerin π bağı indirgenir veya yükseltgenir. Elektronların hareket ettiği bölgede boşluklar oluşur; bu boşluklar komşu atomlardan elektron alarak doldurulur ve bu süreç devam eder. Sonuç olarak, polimer elektron akışını taşıyabilecek bir yapıya dönüşür.

Polimerlerin sentezi için temel olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntem mevcuttur. Elektrokimyasal polimerizasyon, basit, seçici ve tekrarlanabilir bir yöntem olması, film kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu sentez yöntemi, çözücü monomer çözeltisi, monomerin derişimi, elektrolit türü, sıcaklık, pH, elektrot malzemesi (örneğin, altın, platin, ITO...),

uygulanan potansiyel gibi birçok deney değişkenine sahiptir. Genellikle, elektrokimyasal polimerizasyon tekniğinde 3 elektrot sistemi kullanılır: Referans elektrot, karşı elektrot ve çalışma elektrotu. Bu yöntemde, monomer ve elektrolit içeren bir çözelti, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomer, uygun bir potansiyel aralığında veya sabit bir potansiyel değerinde elektrolit çözeltisi içinde yükseltgenir.

İletken polimerler arasında en önemli ve en çok araştırılanlar, özgün iletkenlik özelliklerine sahip olan polianilin, polipirol ve poliasetilen ve bunların türevleridir. Bunların yanı sıra, elektrooptik özelliklerinden dolayı politiyofen, polifenilenler, polifluorenler, poli(arilenvinilen)ler ve poli(fenilen etilen)ler gibi polimerler de büyük ilgi görmektedir. Bu polimerler, çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalarda önemli rol oynamaktadır (Pecher vd. 2010). Şekil 2.8' de en çok kullanılan polimerler ve kimyasal yapıları görülmektedir.



Şekil 2.8. En çok incelenen iletken polimerler ve kimyasal yapıları (Ak, 2017).

2.6.2. Politiyofen

Politiyofen, genellikle çeşitli dopantlarla yükseltgenerek veya indirgenerek, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenir. Bu yöntemlerle politiyofenin özellikleri ve iletkenlik derecesi kontrol edilebilir, bu da çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğini artırır. Dopantlar, polimerin elektriksel özelliklerini belirlemede kritik rol oynar ve polimerin iletkenliğini artırabilir veya azaltabilir. Anyon miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenliği 10^{-3} – 10^{-1} Scm⁻¹ aralığında değişmektedir. Politiyofen ve türevleri iletken polimerler arasında önemli bir yer tutmaktadır ve bu ilgiyi çekmesinin iki temel nedeni vardır: Kararlılıkları ve organik çözücülerde çözünürlükleri. Bu

özellikler, iletken polimerlerin pratik uygulamalarında büyük önem taşır. Politiyofenin en önemli özelliklerinden biri, hem yükseltgenmiş (p-doping) hem de nötral (undoped) formlarında suda ve havada kararlı olmasıdır. Bu özellik, politiyofenin çeşitli ortamlarda güvenilir bir şekilde kullanılabilmesini sağlar. Nishide vd. (2021), çalışmalarında politiyofenin hidrojen üretim reaksiyonu için karalılık ve sağlamlık sergilediğini, yüksek pH'de bile foto(elektro)katalitik aktivite gösterdiğini ispatlamışlardır.

Organik yarıiletkenler, ışık absorplama yeteneğine sahip yarıiletkenler olarak güneş ışığı altında fotoelektrokimyasal sistemler için aktif olup ideal özelliklere sahiptir. Bu özellikler arasında optik ve elektronik özelliklerin ayarlanabilirliği, kimyasal esneklik ve işlenebilirlik gibi cazip özellikler bulunur. Özellikle, politiyofen türevleri gibi konjuge polimerik yarıiletkenler, oksijen indirgeme reaksiyonları, organiklerin parçalanması ve atık su arıtımı gibi uygulamalarda aktif fotoanot malzemeleri olarak tanımlanmıştır. Politiyofen yarıiletkenlerinin avantajları arasında düşük maliyet, yüksek iletkenlik, kolay sentez ve hidrojen üretim reaksiyonları için uygun değerlik bant pozisyonları yer alır (Zhao, 2021).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kadmiyum asetat) Carlo Erba (Fransa), Na_2S (Sodyum sülfür) Thermo Scientific (Almanya), Na_2SO_3 (Sodyum sülfid) Merck (Almanya), Na_2SO_4 (Sodyum sülfat) Merck (Almanya), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etil alkol) ISOLAB (Almanya), NH_3 (Amonyak) Merck (Almanya), $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (Tiyofen) Merck (Almanya), HCl (Hidroklorik asit) Merck (Almanya) şirketinden temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrodu: Çalışma elektrodu olarak indiyum doplanmış kalay oksit (ITO) ve bu tabanlılık üzerine SILAR metod ile kaplanmış CdS elektrodu ve Ptyf ile modifiye edilmiş CdS elektrotları (CdS/Ptyf) kullanılmıştır.

Karşı Elektrot: 2 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha elektrot karşı elektrot olarak kullanıldı.

Referans Elektrot: Ag/AgCl (3,5 M KCl) referans elektrodu tüm elektrokimyasal sentez ve çalışma elektrotların karakterizasyonunda kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesinde CHI 600 C elektrokimyasal ünite kullanılmıştır. Sentezlenen elektrotların kristal yapıları X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile aydınlatılmıştır. Bu malzemelerin yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Numunelerin elementel olarak içeriğinin belirlenmesi amacıyla EDX kullanılmıştır. Elektronların optik özellikleri UV-Vis absorpsiyon spektrometresiyle tespit edilmiştir. Sentezlenen elektrotların yapı karakterizasyonunda FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.1.X-ışını difraksiyonu (XRD)

Katıların kristal yapıları, atom gruplarının veya moleküllerin belirli bir geometrik düzen içinde bir araya gelmesiyle ortaya çıkan üç boyutlu uzayda düzenli olarak tekrarlanan desenlere sahiptir. Bu yapılar, Max van Laue tarafından kristal yapılar ve içlerindeki atom dizilimleri, X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Uyanık, 2011).

X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi, X-ışınlarını belirli bir düzen içinde kırarak her kristal fazın kendine özgü atomik düzenlemelerine dayanır. Bu nedenle, katı maddelerin tanımlanması ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. X-ışınları, elektromanyetik spektrumun 0,1 ila 70 Angstrom arasındaki dalga boylarını kapsar. Bu ışınlar, atomun yüksek enerjili fotonlar veya hızlı elektronlarla uyarılması sonucunda atomdan uzaklaştırılan bir elektronun iç yörüngede bıraktığı boşluğun dış yörüngelerdeki elektronlarca doldurulması sürecinde açığa çıkan enerjiyi temsil eder.

Bir kristalin difraksiyon deseni, belirli Bragg açılarında yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu zirveleri içerir. Her zirve, yansıyan X-ışınının şiddeti [I] ve yansıma açısı (2θ) ile birlikte difraksiyon desenini belirleyen veri çiftini oluşturur. Bu veriler, X-ışınının dalga boyunun bilinmesi sayesinde düzlemler arası uzaklık olan d değerlerine dönüştürülerek standartlaştırılır. Ayrıca her 2θ veya d değeri için yansıma şiddeti [II], en yüksek yansıma şiddetine oranlanır. Bu işlemten sonra, difraksiyon verileri d ve I/I_1 veri çiftlerinden oluşan bir dizi oluşturur. Bu dizi, her kristalin benzersiz bir "parmak izi" niteliği taşır.

Gonyometreyi döndürerek belirli bir yansıma açısı ayarlandığında istenilen dalga boyundaki X-ışını ölçüm sistemi üzerine düşer. Çok kristalli maddelerde, kaydedilen açılar ve difraksiyon zirveleri her madde için karakteristik bir model oluşturur. Elde edilen bu diyagramlar sayesinde pik pozisyonlarına göre mevcut fazlar, pik yükseklikleri ile faz derişimi ve pik genişlikleri aracılığıyla kristal boyutu hesaplanabilir.

3.1.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, yüksek voltajla hızlandırılmış elektron demetinin numune üzerine odaklanması ve bu demetin numune yüzeyinde taranması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki çeşitli etkileşimlerin uygun algılayıcılarda toplanmasıyla elde edilen görüntülerle çalışır. Bu sinyaller daha sonra sinyal güçlendiricilerden geçirilerek bir katot ışın tüpünün ekranına aktarılır. Modern sistemlerde, bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital formata dönüştürülür ve bilgisayar monitörüne iletilir. Bu sinyaller arasında ikincil elektronlar, arka saçılma elektronları, geri saçılma elektronları ve X-ışınları gibi sinyaller bulunur. Bunlar da, numunenin morfolojisi, bileşimi, yüzey yapısı ve diğer özellikleri hakkında bilgi sağlar.

SEM'in çeşitli özellikleri, özellikle yüksek çözünürlük, odak derinliği ve görüntü ile analiz birleştirme yeteneği, kullanım alanını genişletmektedir. Günümüzün modern taramalı elektron mikroskoplarının çözünürlüğü, 0,05 nanometreye kadar düşebilmektedir.

3.1.3.3. Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX)

EDX sistemi, X-ışınlarını tespit eden bir dedektör, bu ışınları enerjilerine göre sınıflandıran bir analizör ve yazılım sisteminden oluşur. Bu analiz ile örnekte bulunan elementler hakkında bilgi edinilir ve bölgesel tarama yapılarak elementel yüzey haritaları oluşturulabilir. Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX), biyolojik bilimlerden mühendisliğe, teknolojiye kadar geniş bir yelpazede yaygın olarak kullanılan temel bir analiz tekniğidir. Nanopartikülleri tespit etmek için önemli bir araçtır ve incelenecek numunelerde bulunan elementlerin varlığı hakkında bilgi veren karakteristik X-ışınlarının oluşturulmasına dayanır. EDX, SEM ile birlikte kullanılır ve yüzeye yakın elemanların ve bunların farklı konumlardaki miktarlarının analizini sağlayıp haritasını çıkarır. Ayrıca, yayılan X ışınlarının enerjisini belirler.

3.1.3.4. UV-Vis Spektroskopisi

UV/Vis spektroskopisi, fotonun bilinmeyen bir nesne veya örnek tarafından absorbe edilmesine dayanan bir tekniktir. Bu teknikte, numuneyi aydınlatmak için görünür (Vis), ultraviyole (UV) ve spektrumun kızılötesi bölgesinin (IR yakınında) farklı dalga boylarında elektromanyetik ışınlar kullanılır. Numuneye bağlı olarak, ışık kısmen emilir. Geçen ışık miktarı, örneğin UV/Vis spektrumunu sağlayan uygun bir dedektör tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu sayede, her numune ışığı farklı şekilde absorbe ettiği için, madde ile UV/Vis spektrumu arasında benzersiz ve özgün bir ilişki olduğu öngörülür. Spektrum, bir maddenin tanımlanması veya miktarının belirlenmesi için kullanılır.

3.1.3.5. Fourier Dönüşü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Dönüşü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), bir maddenin moleküler yapısını ve bileşenlerini incelemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu teknik, bir maddeye kızılötesi ışık (infrared) yollayarak, madde tarafından emilen veya saçılan bu ışığın dalga boylarındaki değişiklikleri ölçer. FT-IR spektroskopisi, moleküllerin titreşim ve dönme hareketleri arasındaki geçişlerle ilgili bilgi sağlar. FT-IR'in temel amacı, bir maddenin kimyasal yapılarını, fonksiyonel gruplarını ve bağlarını belirlemektir. Bu teknik, organik ve inorganik bileşiklerin analizinde yaygın olarak kullanılır. Özellikle, organik moleküllerdeki C-H, O-H, N-H ve C=O gibi fonksiyonel grupların varlığını belirlemek, moleküler tanımlama ve tanıma için önemlidir.

FT-IR'in en büyük avantajlarından biri, yüksek duyarlılık ve hızlı veri toplama yeteneğidir. Ayrıca, numune hazırlığı genellikle basittir ve analiz süreci hızlıdır. Bu nedenle, birçok laboratuvar ve endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir.

3.2. Yöntem

3.2.1. ITO Destek Elektrodun Temizlenmesi

2,5 cm x 7,5 cm boyutlarındaki ITO 1 cm x 2,5 cm boyutlarında kesilmiştir. Bu boyuta getirilen ITO ultrasonik banyoda sırasıyla üçer dakika teknik aseton, teknik alkol ve son olarak saf sudan geçirildikten sonra kurutulmuştur. Bu işlemlerin sonunda ITO temizlenmiş olup, elektrokimyasal çöktürme işleminde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. Politiyofenin Elektrokimyasal Sentezi

Tiyofenin polimerizasyonu 0,1 M Bu_4NPF_6 ve 0,5 M tiyofen içeren asetonitril çözeltisinde - 0,2 / +1,9 V aralığında 30 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşı elektrot olarak Pt levha kullanılmıştır. Kaplanan platin elektrot alkol çözeltisine daldırılarak polimerin alkol içine dispersiyonu sağlanmıştır. Elde edilen polimer çözeltisi konsantrasyonu 5 mg/20 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Pt üzerine yüklenen Ptyf miktarı Pt levhanın kaydedilen kaplama öncesi ve sonrası kütle farkından yararlanılarak belirlenmiştir.

3.2.3. CdS Sentezi

CdS, fotoiletken hücreler, fotosensörler, dönüştürücüler, lazer malzemeleri, optik dalga kılavuzları ve doğrusal olmayan entegre optik cihazlar gibi elektro-optik cihazlarda önemli bir uygulama malzemesidir ve aynı zamanda bir foto katalizör olarak da kullanılmaktadır. CdS ince filmlerinin biriktirilmesi için kimyasal banyo biriktirme (CBD), spreyl pirolizi ve darbeli lazer biriktirme gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda, CdS ince filmlerinin biriktirilmesinde yeni bir kimyasal yöntem olarak ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılmaktadır.

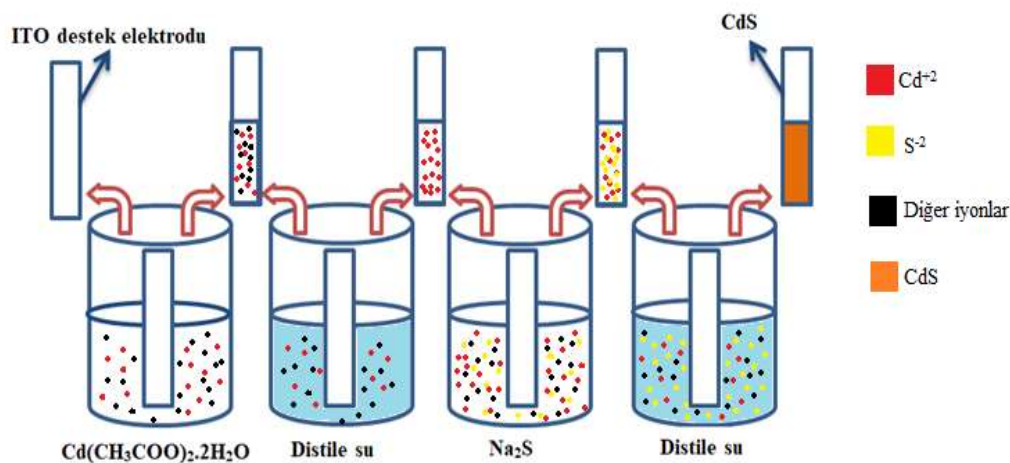
SILAR yönteminin; büyüme hızının kolayca kontrol edilebilmesi, maliyet etkinliği ve diğer yöntemlere kıyasla daha az zaman alması gibi avantajları bulunmaktadır. Bu çalışmada da CdS SILAR metodu ile sentezlenmiştir. SILAR yöntemi, ince film oluşturma işlemi için kullanılan bir kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, film oluşturulacak yüzey önce bir katyonik çözeltiye daldırılır ve katyonlar yüzeye adsorbe olur. Daha sonra, fazla katyonların giderilmesi için yüzey durulanır. Ardından, bir anyonik çözeltiye daldırılarak yüzeye bir anyon tabakası adsorbe edilir ve reaksiyona girer. Bu işlem, istenilen film kalınlığına ulaşıncaya kadar tekrarlanabilir.

Özetle, SILAR yöntemi, katyonik ve anyonik çözeltiler arasındaki sırayla tabakaların adsorpsiyonu ve reaksiyonunu içeren bir yöntemdir. Bu süreç, ince film oluşturmak için bir kimyasal

biriktirme süreci sağlar. Aşağıda CdS' ün SILAR metot ile elektrot yüzeyine yüklenme mekanizması verilmiştir.



CdS ince film sentezi için ITO destek elektrodu temizlendikten sonra 0,05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kadmiyum asetat) 10 mL etil alkol ve 40 mL su içerisinde eklendi ve çözeltinin pH'sı 1 M HCl çözeltisi ile 5'e ayarlanmıştır. Diğer taraftan 0,1 M Na_2S 50 mL NH_3 içerisinde çözünmüştür. Temizlenen ITO ilk önce 3 dakika kadmiyum asetat çözeltisine daldırıldı bu sayede Cd^{+2} iyonlarının ITO tabaka üzerine absorbe olması sağlanmıştır (3.1). Ardından fazla iyonların giderilmesi için 1 dakika distile suya batırılmıştır (3.2). Daha sonra 3 dakika boyunca Na_2S çözeltisine daldırılarak (3.3) S^{-2} iyonlarının Cd^{+2} ile tepkimeye girmesi sağlanmıştır (3.4). Bu işlemten sonra ITO tabakası reaksiyona girmeyen S^{-2} iyonların uzaklaştırılması için tekrar 1 dakika distile suya daldırılmıştır.



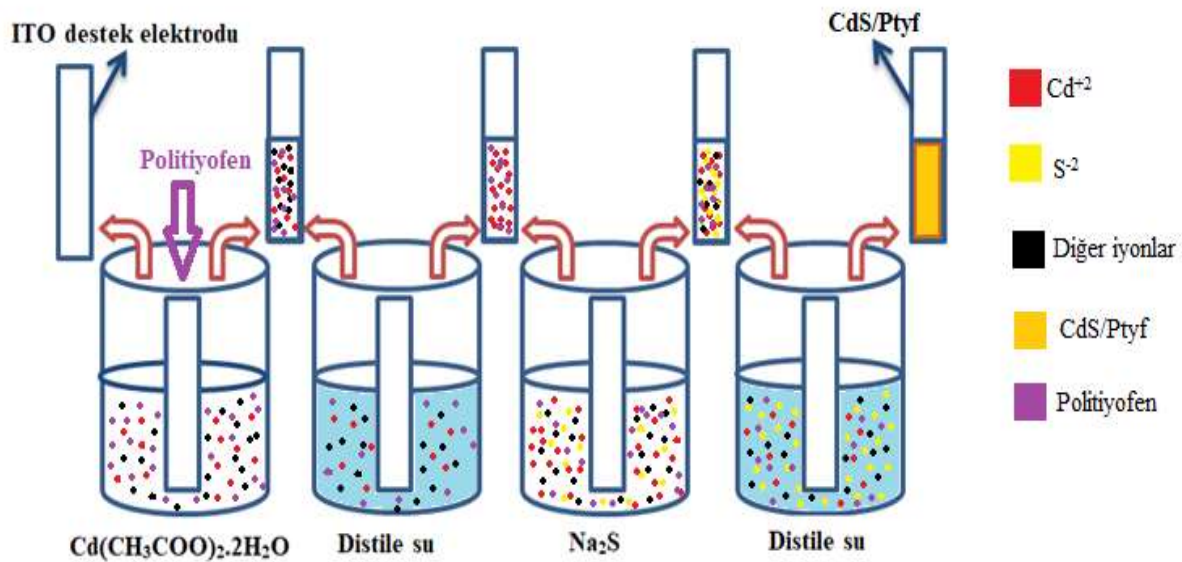
Şekil 3.1. SILAR metod ile sentezlenen CdS elektrodunun şematik gösterimi.

3.2.4. CdS/Ptyf sentezi

CdS/Ptyf elektrodunun sentezi için öncelikle ITO destek elektrodu yukarıda belirtilen aşamalar sonrasında safsızlıklarından arındırılarak kullanıma hazır hale getirildi. Sonra 0,05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kadmiyum asetat) 10 mL etil alkol 40 mL su içerisinde çözündü ve pH 1 M HCl çözeltisi ile 5'e ayarlandı, hazırlanan bu çözeltiye farklı miktarlarda (0,4 , 0,6 , 0,8 , 1 mL) politiyofen

çözeltisi eklendi. Diğer taraftan 0,1 M Na₂S 50 mL NH₃ içerisinde çözüldü. Temizlenen ITO ilk önce 3 dakika farklı miktarlarda Ptyf çözeltisi ihtiva eden kadmiyum asetat çözeltisine daldırıldı. Ardından fazla iyonların giderilmesi için 1 dakika distile suya batırıldı. Bu aşamalardan sonra 3 dakika boyunca Na₂S çözeltisine daldırıldı. En son tekrar 1 dakika distile suya daldırıldı. Belirli döngü sayısında 4 farklı elektrot elde edildi ve bu elektrotlar artan Ptyf miktarına bağlı olarak CdS/Ptyf1, CdS/Ptyf2, CdS/Ptyf3, CdS/Ptyf4 şeklinde adlandırıldı. Örneğin 0,4 mL ihtiva eden Cd²⁺ başlangıç çözeltisi kullanılarak elde edilen elektrot CdS/Ptyf1 olarak isimlendirilmiştir.

Kaydedilen fotoakım performansları dikkate alınarak en yüksek akım değerine sahip elektrot belirlendikten sonra döngü sayısı (8, 12, 16, 20) değiştirilerek optimum ince film kaplama döngü sayısı da belirlenmiştir.



Şekil 3.2. SILAR metod ile sentezlenen CdS/Ptyf elektrotlarının şematik gösterimi.

3.2.5. Elektrokimyasal ölçümler

3.2.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi (EIS)

SILAR metod ile sentezlenen CdS ve CdS/Ptyf elektrotları fotokatalitik etkinliklerinin belirlenmesi için, EIS yöntemi kullanılmıştır. EIS ölçümü, 0,3 V'de 5 mV genlikte, 1 Hz ile 10^5 Hz frekans aralığında, 0,1 M Na_2S + 0,1 M Na_2SO_3 çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.2. Doğrusal tarama voltametresi (LSV)

CdS ve CdS/Ptyf elektrotlarının, uyarlanmış güneş ışığı altında suyun ayrıştırılmasındaki aktivitelerinin belirlenmesi için doğrusal tarama voltametresi yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$ uyarlanmış ışık altında, $\pm 0,8 \text{ V}$ potansiyel aralığında ve 5 mV/s tarama hızında, $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde ölçümler alınmıştır.

3.2.5.3. Mott-Schottky ölçümü

CdS ve CdS/Ptyf elektrotlarının yarı iletken tipinin ve flat band (V_{fb}) değerinin belirlenmesinde Mott-Schottky ölçümü kullanılmıştır. Bu ölçüm, 500 Hz frekansta, $-1,5 \text{ V} / + 1 \text{ V}$ potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde yapılmıştır.

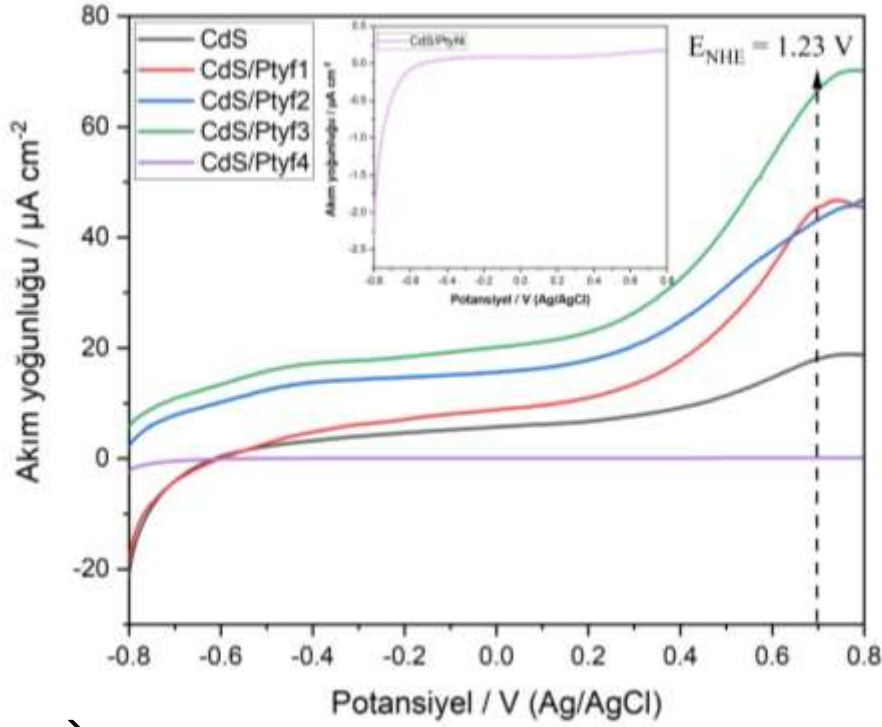
3.2.5.4. Amperometrik ölçümler

CdS ve CdS/Ptyf elektrotlarının $0,3 \text{ V}$ 'da, $1,5 \text{ mW cm}^{-1}$ güneş ışığı altında, $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde akım yoğunluğu değerinin zamanla değişimi belirlenmiştir.



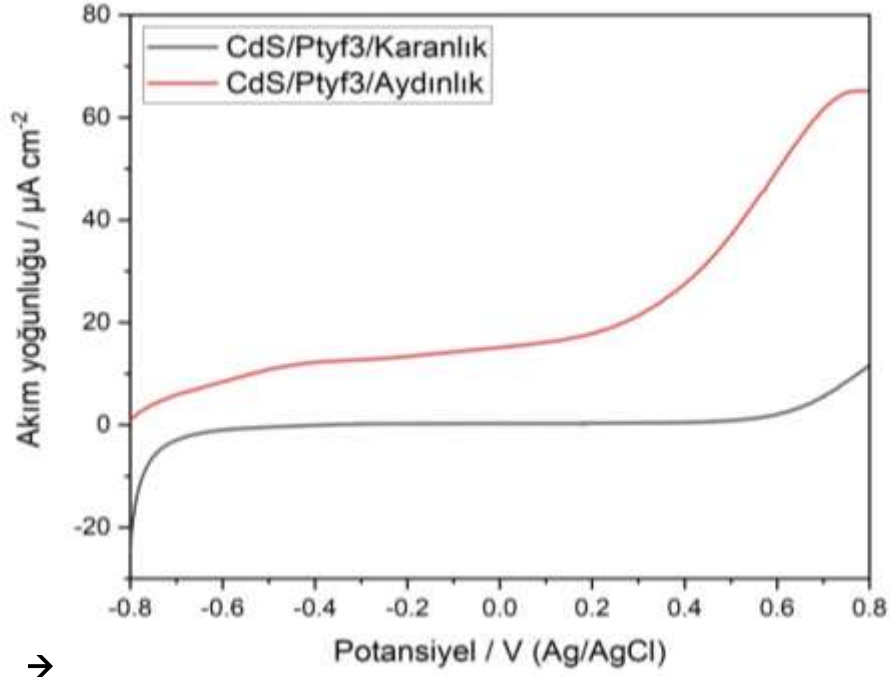
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Ölçümler



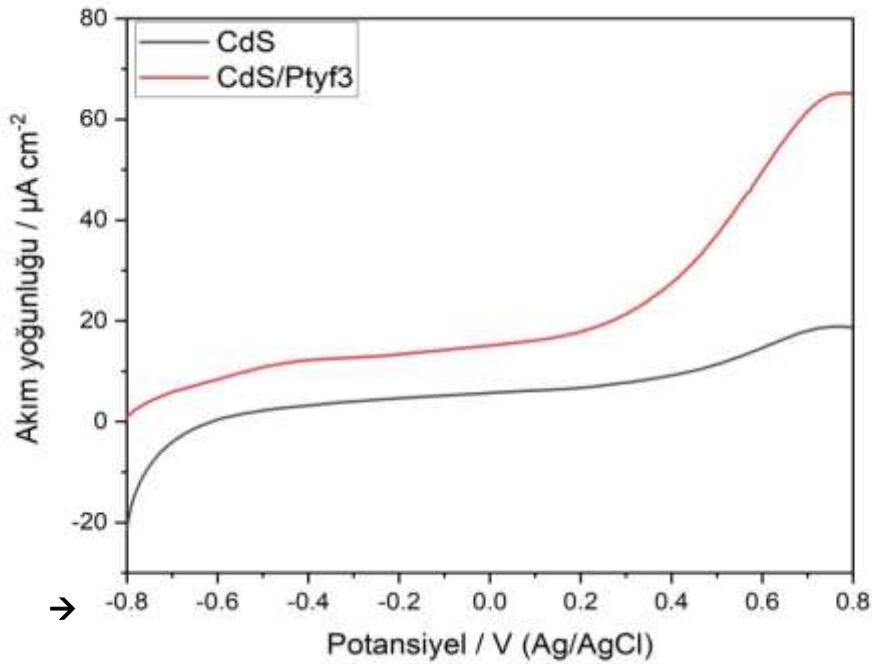
→
Şekil 4.1. CdS, CdS/Ptyf1, CdS/Ptyf2, CdS/Ptyf3, CdS/Ptyf4 elektrotlarının 0, 1 M Na_2SO_4 çözeltisinde simüle güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramları (Tarama hızı: 5 mVs^{-1}).

Şekil 4.1’de CdS, CdS/Ptyf1, CdS/Ptyf2, CdS/Ptyf3, CdS/Ptyf4 elektrotlarının 0. 1 M Na_2SO_4 çözeltisinde simüle güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramı görülmektedir. Işık muamelesi ile değerlik bandında yer alan elektronların iletkenlik bandına geçtiği ve iletkenlik bandındaki oluşan boşlukların suyu yükseltgeyerek O_2 gazına dönüşümü ile anodik bölgede akım yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir. Her bir elektrodun anodik bölgedeki özellikle 1,23 V (NHE) ya karşılık gelen noktadaki fotoakımları kıyaslandığında Politiyofen katkılı CdS elektrotların CdS’den daha aktif olduğu görülmektedir. Ptyf bazlı CdS elektrotların fotoelektrokimyasal olarak aktiviteleri kıyaslandığından en yüksek akım CdS/Ptyf3 ile elde edilmiştir. Bu durum CdS/Ptyf3’ e ait CdS ile Ptyf arasında foto sinerjistik etkinin diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. CdS/Ptyf3 elektrodunun aydınlık ve karanlık şartlar altında kaydedilen LSV eğrilerine bakıldığında ışık maruziyeti ile elektron transferinin ve boşluk oluşumu ile birlikte fotoelektrokimyasal prosesin gerçekleştiği 0,685 V (Ag/AgCl) de okunan fotoakım değerinin yaklaşık 6 kat artmasından anlaşılmaktadır.



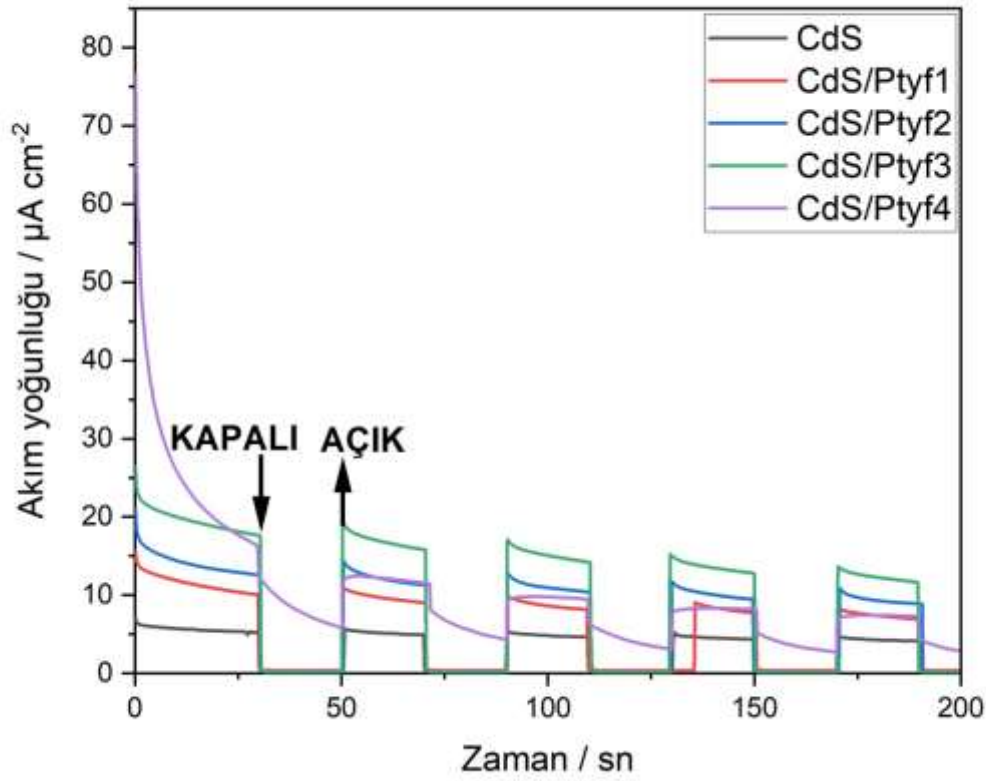
→

Şekil 4.2. CdS/Ptyf3 elektrodunun 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisinde karanlıkta ve güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramı (Tarama hızı: 5 mVs⁻¹).



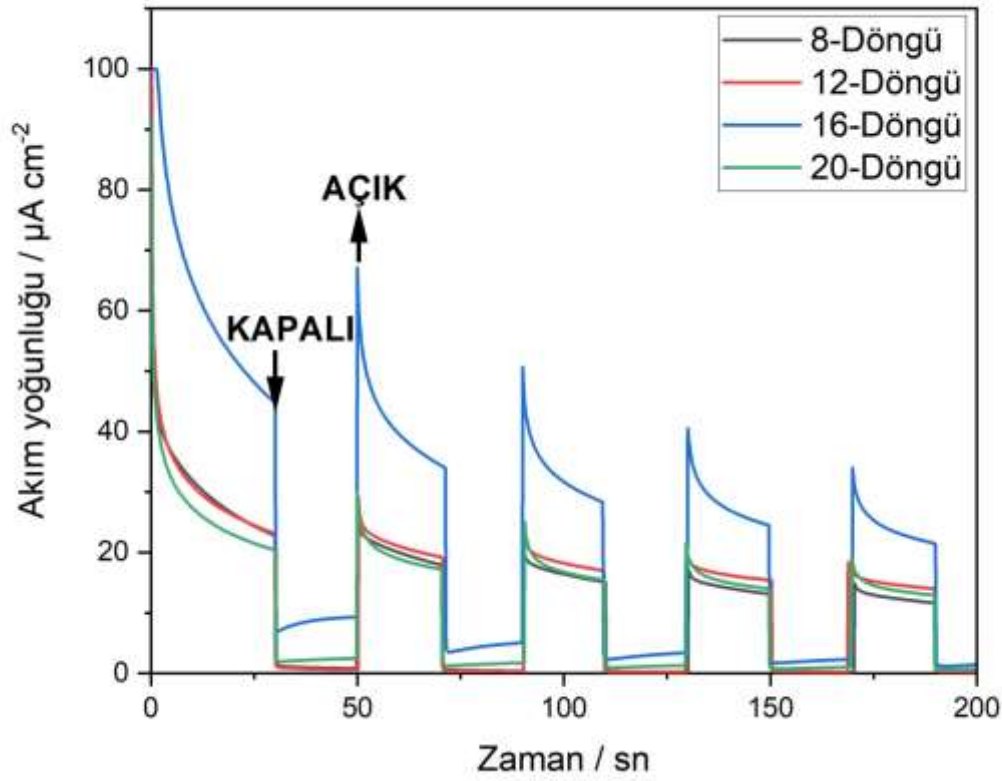
→

Şekil 4.3. CdS, CdS/Ptyf3, elektrotlarının 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisinde güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramı (Tarama hızı: 5 mVs⁻¹).



Şekil 4.4. CdS, CdS/Ptyf1, CdS/Ptyf2, CdS/Ptyf3, CdS/Ptyf4 elektrotlarının 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisindeki akım-zaman eğrileri.

Şekil 4.4'te her bir elektrodun akım-zaman eğrileri görülmektedir. Işığın etkisi ile birlikte akımın artması ve karanlıkta akım yoğunluğunun tekrar azalması hazırlanan elektrotların fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Ptyf derişiminin artması ile birlikte bu akım artışı ve düşüşünün daha net olduğu gözlenmiştir. Bu durum Ptyf katkısı ile birlikte CdS' ün elektron transferi ve boşluk oluşturma kabiliyetinin arttığı söylenebilir. CdS/Ptyf4 elektrodundaki akımda yaşanan düşüş Ptyf yoğunluğunun elektrotta artması ile birlikte fotonların CdS' e daha az yoğunlukta gelmesine neden olmuştur şeklinde açıklanabilir. Diğer taraftan, ışığın açık olması durumunda elektrottan alınan akımın kararlılığına bakıldığında, Ptyf bazlı CdS elektrotlarda ilk 20 saniye için hızlı bir akım düşüşü olduğu gözlenmiştir. Literatürde bu durumun elektrolit/film ara yüzeyinde yük birikmesi nedeniyle ortaya çıktığı belirtilmiştir (Mohamedkhay vd. 2021).

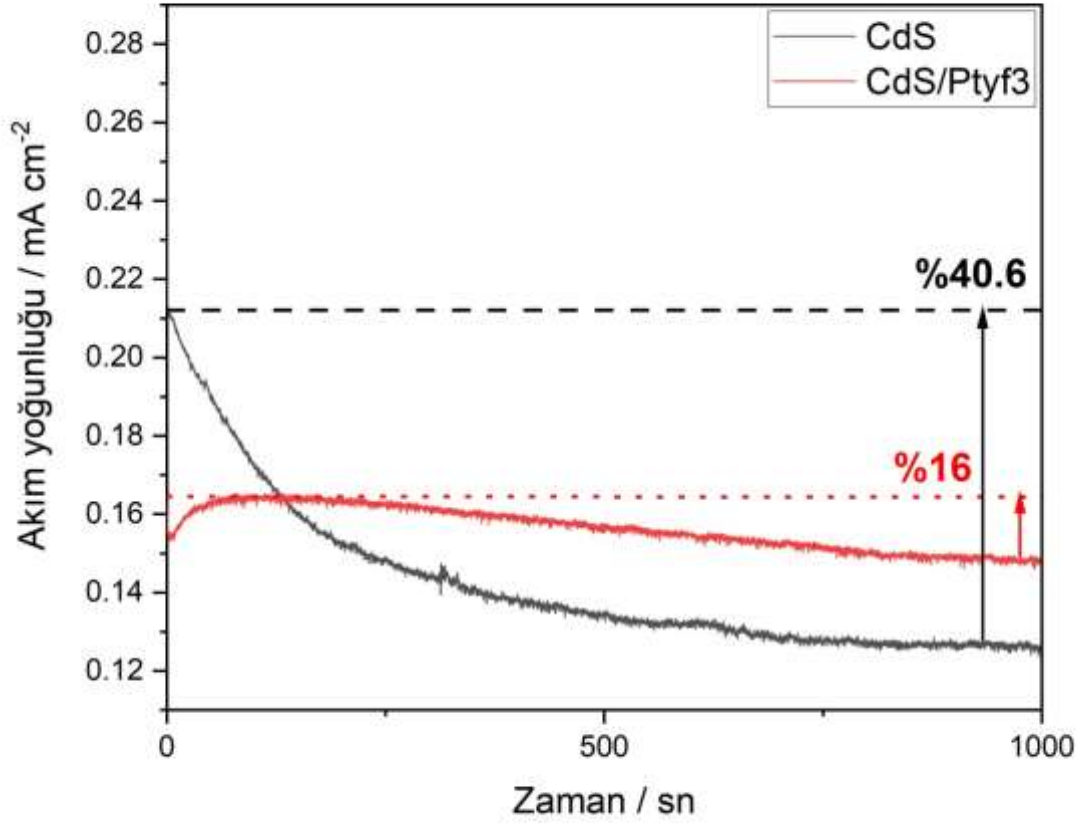


Şekil 4.5. Farklı döngü sayıları ile elde edilen CdS/Ptyf3 elektrotların I-t eğrileri ($E_{NHE}=1.23$ V).

LSV sonuçlarından en iyi fotokatalitik aktivite gösteren elektrodun CdS/Ptyf3 olduğu anlaşıldıktan sonra, ITO içinde 0,8 mL’lik Ptyf çözeltisi bulunan Cd^{2+} çözeltisine eklenmiş; 8, 12, 16 ve 20 döngü olacak şekilde ITO kaplanmıştır. I-t ölçümü ile sabit derişimdeki en iyi fotokatalitik aktivite gösterecek olan döngü sayısındaki elektrodun belirlenmesi sağlanmıştır. Şekil 4.5’te farklı döngü sayıları ile hazırlanmış CdS/Ptyf3 elektrotlarının I-t performansları görülmektedir. Ölçüm sonucunda döngü sayılarının artması ile birlikte fotoakımın arttığı, en yüksek fotoakımın 16 döngülük CdS/Ptyf3’e ait olduğu anlaşılmıştır. 16 döngü sonrasında elde edilen CdS/Ptyf3 elektrodunda akımın düştüğü gözlenmiştir. Bilindiği üzere kalınlık ışığın absorpsiyon yeteneğini etkileyen bir parametre olup fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda önemli bir parametredir (Altowyan vd. 2022). Diğer taraftan elektrot kalınlığı elektrodun iletkenliğini ve yük transfer direncini etkilemektedir (Mohamedkhay vd. 2021). Bu bağlamda 16 döngü sonrası hazırlanan elektrottaki akım düşüşünün, sıralanan neden veya nedenlerden dolayı gözlemlendiği düşünülmüştür.

CdS’ ün fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda fotokorozyona uğradığını ve dolayısıyla bir süre sonra aktivitesini yitirdiğine dair bilgilere tezin başında yer verilmişti. Politiyofen katkısı ile CdS’ ün kararlılık performansı zamana bağlı akım değişimi ile incelenerek fotokorozyon sorununun Ptyf ile giderilip giderilmediği test edilmiştir. Şekil 4.5’te görüldüğü gibi 1000 sn’nin sonunda CdS

kararlılığını %40,6 oranında kaybederken Ptyf ile modifiyesinden sonra bu değer %16'ya düşmüştür. Bu ölçümle birlikte Ptyf'nin CdS'ün kararlılığını arttırdığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.6. CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının kararlılık performansının zamana bağlı akım değişimi.

4.1.1.Mott Schotky Ölçümleri

Mott-Schottky analizi, sentezlenen fotoelektrotların farklı potansiyel değerlerinde gösterdiği kapasitans değerlerinin ölçümüne dayanır. Bu analiz sonucunda elde edilen $1/C^2$ -V grafiği kullanılarak yarı iletkenin kapasitansı, Mott-Schottky denklemi (4.1) ile ifade edilir.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d A^2} \right) \left[V - V_{fb} - \frac{KT}{e} \right] \quad (4.1)$$

$$N_d = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{d(1/C^2)}{dV} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Verilen denklemdeki semboller şu şekilde açıklanabilir:

C: Yarı iletkenin kapasitansı

e: Elektron yükü sabiti (1.602×10^{-19} coulomb)

ϵ : Yarı iletkenin dielektrik sabiti (CdS için 11,6)

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12} F/m)

N_d : Taşıyıcı yük yoğunluğu (donör yoğunluğu)

V: Uygulanan potansiyel

V_{fb} : Düz bant potansiyeli

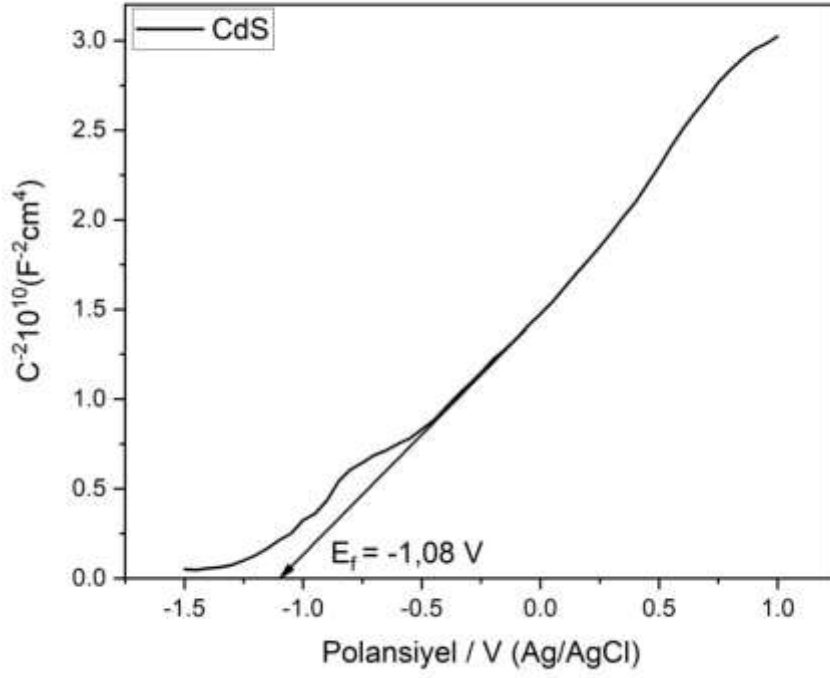
K: Boltzman sabiti (1.38×10^{-23} J/K)

A: Yarı iletkenin alanı

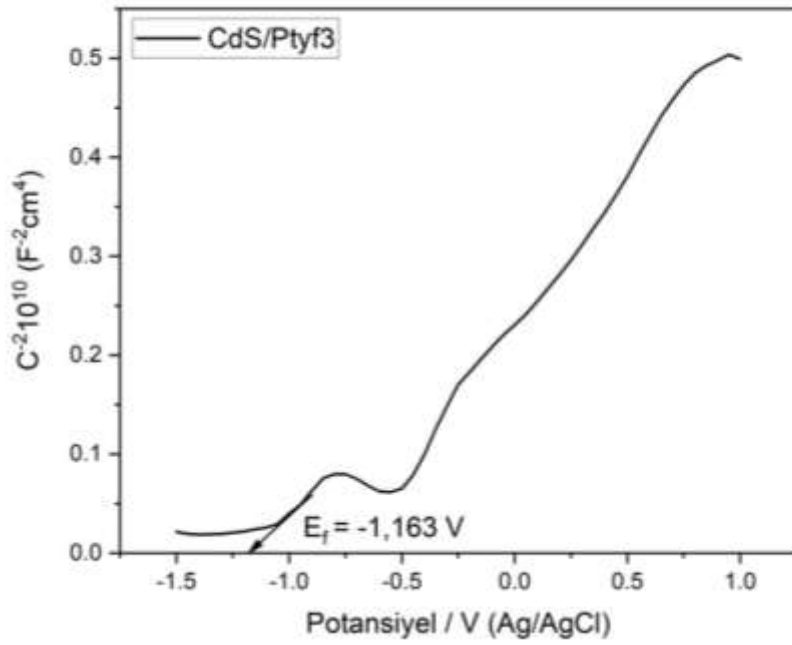
T: Sıcaklık

Mott-Schottky analizinde elde edilen eğim, yarıiletkenin türü ve taşıyıcı konsantrasyonu hakkında bilgi sağlar. Eğim pozitif ise yarıiletkenin n-tipi olduğunu ve taşıyıcı konsantrasyonunun donör (donör dopantlar tarafından sağlanan elektronlar) olduğunu gösterir. Eğim negatif ise yarıiletkenin p-tipi olduğunu ve taşıyıcı konsantrasyonunun akseptör (akseptör dopantlar tarafından sağlanan boşluklar veya eksitonlar) olduğunu gösterir. Bu bilgi, Mott-Schottky grafiği üzerindeki eğim değişimlerini yorumlayarak yarıiletkenin tipini ve taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemekte kullanılır.

Hazırlanan katalizörlerin n ya da p tipi olduğu anlamak üzere 0,1 M Na_2SO_4 ortamında Mott-Schottky ölçümü alınmıştır. Şekil 4.7 ve 4.8’de karanlık ortamda kaydedilen Mott-Schottky eğrileri görülmektedir. CdS ve CdS/Ptyf3 için alınan Mott-Schottky eğrilerine bakıldığında her ikisinin de pozitif eğime sahip olduğu ve dolayısıyla her ikisinin de n tipi özellik gösterdiği belirlenmiştir. Diğer taraftan Mott-Schottky eğrilerinin eğiminin x eksenini kestiği potansiyel değeri flat band potansiyelini (düz bant) vermektedir. Flat band potansiyeli, fotouyarılma sonucu oluşan elektronların ve boşlukların yeniden birleşme olasılığı ile ilgili bir kavramdır. n tipi katalizörler için flat band potansiyelinin daha negatif değerler alması fotouyarılma sonucu oluşan yüklerin birleşme olasılığının azaldığını ifade etmektedir. Şekil 4.7 ve 4.8’de CdS ve CdS/Ptyf3 için flat band potansiyeli sırasıyla -1,08 V ; -1,163 V bulunmuştur. Bu sonuçla birlikte CdS’ün Ptyf varlığında fotouyarılma sonucu oluşan yüklerin tekrar birleşme olasılığının azaldığını ve dolayısıyla fotokatalitik aktivitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan Mott-Schottky analizi ile elektrotların yük taşıma kapasitesi de (N_d) ölçülebilmektedir. Eşitlik 4.1’de yer alan kısma her bir elektrot için eğim değeri yazıldığında CdS ve CdS/Ptyf3 için yük taşıma kapasitesi sırası ile $82,28 \times 10^{23}$ ve $520,3 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ bulunmuştur.



Şekil 4.7. CdS elektrodunun 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü.

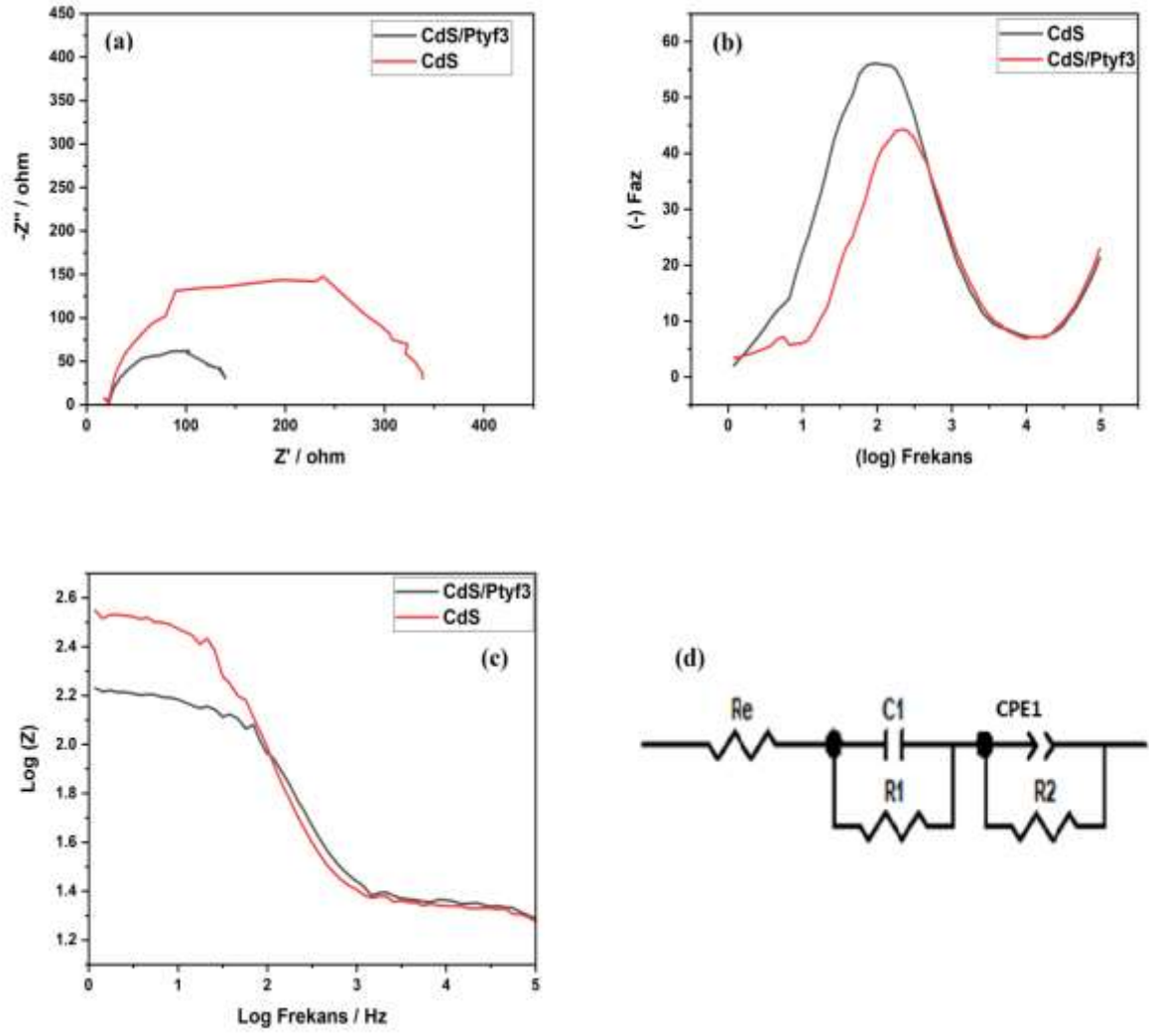


Şekil 4.8. CdS/Ptyf3 elektrodunun 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü.

4.1.2. Elektrokimyasal İmpedans Ölçümleri

Bu ölçümde optimum şartlara sahip olan 16 döngülük CdS/Ptyf3 elektrot ile CdS elektrodun elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri kıyaslanmıştır. Şekil 4.9 da 0,1 M Na₂S + 0,1 M Na₂SO₃ çözelti ortamında kaydedilen her iki elektroda ait a) Nyquist b) faz açısı-frekans c) Bode eğrileri görülmektedir.

Bode eğrilerine bakıldığında düşük frekans bölgesinde CdS/Ptyf3 elektrodunun daha düşük dirence sahip olduğu görülmektedir. Diğer taraftan faz açısı-frekans eğrilerinde en düşük faz açısının yine CdS/Ptyf3 elektroda ait olduğu görülmüş ve bu durumla birlikte bu elektrodun CdS'e kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu anlaşılmıştır. CdS/Ptyf3 ve CdS elektrotlarına ait Nyquist diyagramlarına bakıldığında her iki diyagramı da düşük frekans bölgesi ve yüksek frekans bölgesi olmak üzere iki kısımda incelemek mümkündür. EIS ölçümleri Zview.2b programı ile simüle edilerek Tablo 4.1 ve 4.2'de verilen kinetik veriler elde edilmiştir. Bu veriler Şekil 4.9 (d)'da görülen eşdeğer devre yardımıyla elde edilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen kapasitans (C) elektrot elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük birikimini ifade etmektedir. R_e çözelti direncidir. R₂ düşük frekans bölgesindeki R_{ct} (yük transfer direnci) değeri ve CPE1 ona bağlı sabit faz elementidir. Tablo 4.1 ve 4.2' de her iki elektrot için kapasitans değerlerine bakıldığında CdS/Ptyf3 elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde CdS' e kıyasla daha fazla yük birikimi olduğu anlaşılmıştır. Bu durum CdS/Ptyf3' e ait R₁ direncinin CdS'e kıyasla bir miktar artmasına neden olmuştur. Ptyf varlığında ara yüzdeki yük birikmesi durumu amperometrik ölçümlerde de belirtildiği gibi akım düşüşüyle kendini göstermiştir. Dolayısı ile burada söz edilen R₁ direnci por direnci olarak nitelendirilmiştir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen basık yarım daire yük transfer direnci olarak tanımlanır. Tablo 4.1 ve 4.2' ye bakıldığında bu değer CdS için 320,1 ohm iken CdS/Ptyf3 elektrodu için 139,7 ohm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç fotoelektrokimyasal reaksiyon esnasında oluşan elektron ve boşlukların Ptyf varlığında ayrılmasının kolaylaştığını ve buna bağlı olarak bu yüklerin transferinin kolaylaştığını göstermektedir. Tüm EIS verilerinden yola çıkarak, Ptyf varlığında CdS elektrodunun fotokataliz özelliğini iyileştirdiği net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.9. a)CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarına ait Nyquist eğrileri b) $(-)$ Faz- $(\log)$ frekans eğrisi c) $\log(Z)$ -log frekans d) Simülasyon devresi.

Tablo 4.1. CdS elektrodun simülasyon sonrası elde edilen impedans değerleri.

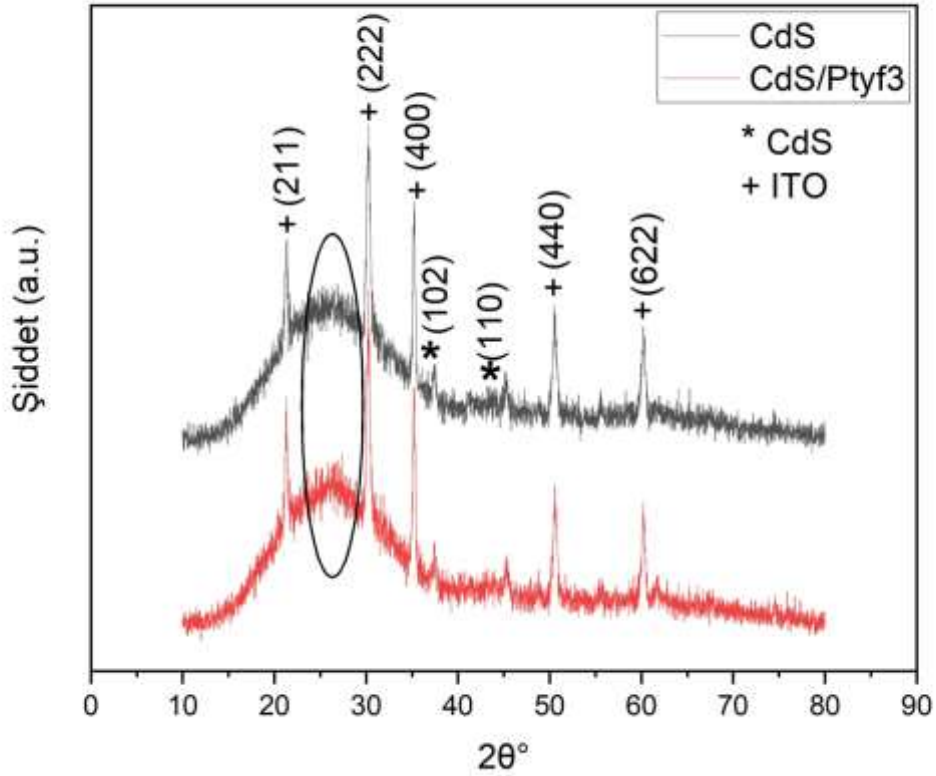
Elektrot	Re	C1 (nF)	R1(Ω)	CPE1-T (μ F)	CPE1-P(n)	R2(Ω)
CdS	1	3,62	20,61	0,277	0,93325	320,1

Tablo 4.2. CdS/Ptyf3 elektrodun simülasyon sonrası elde edilen impedans değerleri.

Elektrot	Re	C1 (nF)	R1(Ω)	CPE1-T (μ F)	CPE1-P(n)	R2(Ω)
CdS/Ptyf3	1	3,67	21,17	0,268	0,91546	139,7

4.2.Karakterizasyon Ölçümleri

4.2.1. CdS ve CdS/Ptyf3 Elektrodunun XRD Ölçümü



Şekil 4.10. ITO yüzeyine sentezlenen CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının XRD spektrumları.

Sentezlenen CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının kristal yapılarının ve büyüme eğilimlerinin (hkl) açıklanması için XRD ölçümü alınmış ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Destek elektrot olarak kullanılan ITO'dan gelen girişimin ayırt edilebilmesi için 2θ açısına karşılık gelen pikler + işareti ile gösterilmiştir. CdS katalizörüne ait 2θ açılarının sırasıyla $36,62^\circ$; $43,68^\circ$ da ortaya çıktığı ve bu değerlerin de (102); (110) hkl parametrelerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu piklerin CdS/Ptyf3 katalizöründe de varlığını koruduğunu ve bu sonuç Ptyf varlığında CdS'e ait kristal yapının değişmediğini göstermektedir. XRD difraksiyon pikinin $2\theta = 20^\circ / 30^\circ$ arasında gözlenen yayvan bir pikin varlığı her ne kadar polimerlere ait olsa da bu çalışmada belirtilen dereceler arasındaki gözlenen yayvan pikin ITO ya ait olduğu belirlenmiştir. Ancak CdS/Ptyf3 difraksiyonu yayvan pik ile birlikte yaklaşık $2\theta = 28^\circ$ de gözlenen pikin politiyofene ait olduğu düşünülmektedir.

Literatürde, $2\theta = 36,62^\circ$; $43,68^\circ$ de gözlenen ve (110), (102) parametrelerine karşılık gelen hkl değerlerine göre elde edilen CdS ince filmlerinin hekzagonal (wurtzite-tipi) kristal yapıya sahip olduğunu belirtilmektedir. (Srinivasa vd., 2011 ; Ashok vd. 2020 ; Omrani vd. 2020).

4.2.1.1. XRD Boyut Analizi

CdS ince filmlerindeki kristal büyüklüğü, X-ışını kırınım spektrumunda gözlenen piklerin yarı genişliklerinden yararlanılarak, Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanabilir. Debye-Scherrer eşitliği;

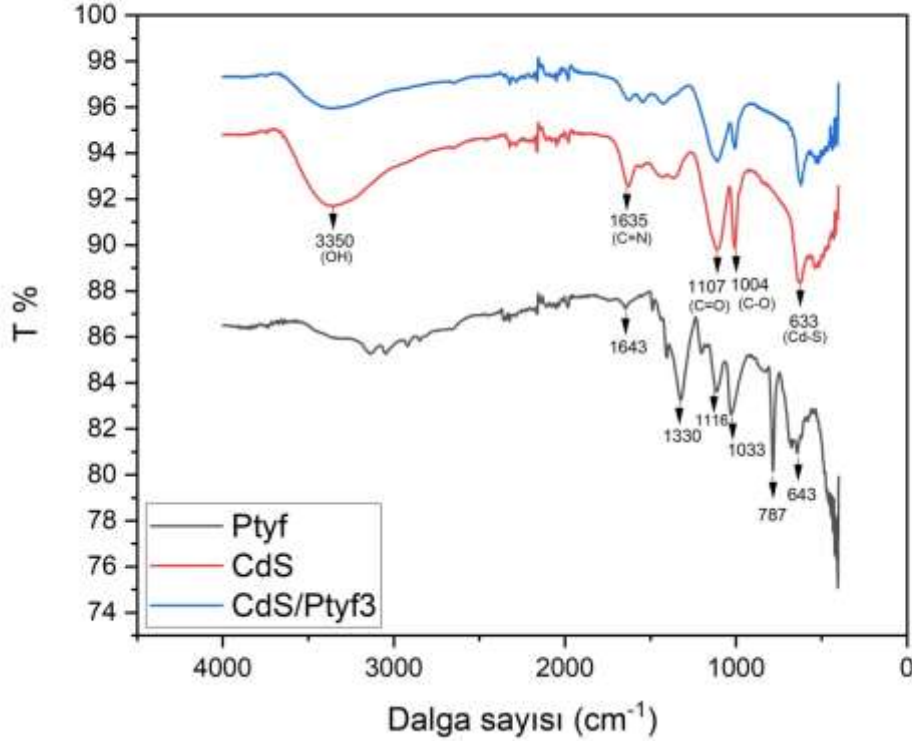
$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

olarak verilir. X ışınlarıyla yapılan XRD analizinden elde edilen grafikte, pikin tam yarı genişliğinde çizilen doğrunun X eksenine dik indirildiği noktalar arasındaki fark (FWHM), pik genişliğini radyan cinsinden ifade eder. Bu değer, θ olarak bilinen Bragg açısına karşılık gelen 2θ 'dan elde edilir ve ardından radyana dönüştürülür. Kristal boyutu hesaplamak için bu değerler kullanılır. CdS-ITO ve CdS/Ptyf3-ITO elektrotları için hesaplanan kristal boyutları Çizelge 4.2'de belirtilmiştir. Burada D, nanometre cinsinden kristal boyutunu; K, sabit 0.94'ü; λ (0.154056 nm), Cu-K α ışınması ile elde edilen X ışınım dalga boyunu; β ise XRD'den elde edilen verilerde maksimum şiddete sahip pikin FWHM'sini ifade eder. CdS-ITO elektrodunun nanopartikül boyutu 14,63 nm iken; CdS/Ptyf3-ITO elektrodu 12,63 nm'dir. Bu değerlerin düşmesinin sebebi amorf yapıya sahip politiyofenin kristalin içinde kusur yaratması olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Bu kusurlar X-ışınlarıyla analiz edildiğinde, pik genişliği artabilir ve kristal boyutu daha küçük olarak analiz edilebilir.

Tablo 4.3. CdS-ITO ve CdS/Ptyf3-ITO elektrotlarına ait XRD boyut analizi değerleri.

Katalizör adı	2θ	FWHM (deg)	D(nm)
CdS-ITO	45,23	0,614	14,63
CdS/Ptyf3-ITO	45,34	0,729	12,33

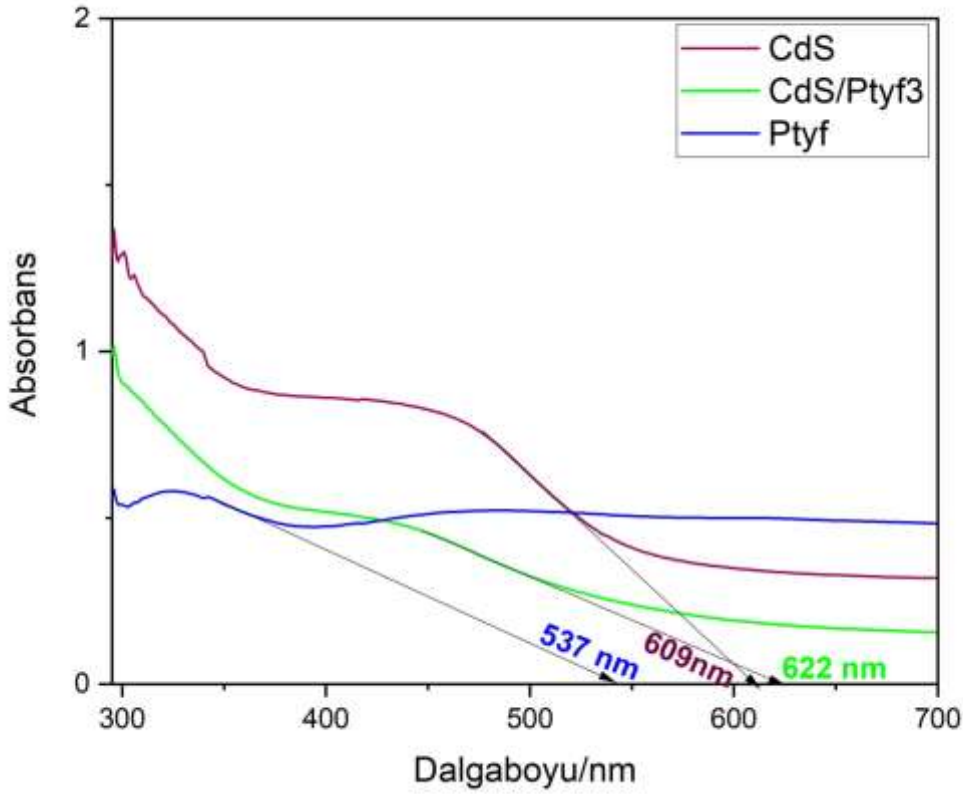
4.2.2. CdS Elektrotların FT-IR Spektrometresi



Şekil 4.11. Elektrokimyasal olarak sentezlenen Ptyf, CdS, CdS/Ptyf3 elektrotların FT-IR spektrumları.

Şekil 4.11.'de Ptyf, CdS ve CdS/Ptyf3 katalizörlerine ait 4000-500 cm^{-1} aralığında kaydedilmiş FTIR spektrumu görülmektedir. Ptyf'ye ait spektrumda 1643 cm^{-1} ve 1330 cm^{-1} 'deki bantlar, sırasıyla tiyofen halkasının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir. 643 cm^{-1} 'deki pikin tiyofen halkasında bulunan C-S-C halka deformasyon gerilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 1116 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} 'deki titreşim bantlarının CH bükülme ve C-H düzlem içi deformasyona ait olduğu belirlenmiştir. Politiyofenin karakteristik bandı 787 cm^{-1} 'de görülmektedir, bu pik tiyofen polimerizasyonunun başarılı olduğunu doğrulamaktadır (Thekkedath vd. 2020). CdS' e ait spektrumda 3350 cm^{-1} piki -OH gerilmesinin varlığını göstermektedir. Bu pikin örnekteki nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1107 cm^{-1} 'deki güçlü soğurma bağı simetrik gerilmeye (C=O bağı) ve 633 cm^{-1} pikin ise CdS' e ait olduğu belirlenmiştir. CdS/Ptyf3 spektrumu incelendiğinde CdS'e ait piklerin daha baskın gözlendiği, Ptyf'e ait herhangi bir karakteristik pikin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durumun CdS/Ptyf3 katalizöründe Ptyf miktarının CdS miktarına kıyasla çok düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

4.2.3. CdS Elektrotların UV-Vis Spektrometresi



Şekil 4.12. Elektrokimyasal olarak sentezlenen Ptyf, CdS, CdS/Ptyf3 elektrotların UV-Vis spektrumları.

Şekil 4.12’de Ptyf, CdS, CdS/Ptyf3 elektrotlarına ait UV-Vis spektrometreleri görülmektedir. Her bir elektrodun absorbens verdiği noktadan dalga boyuna çizilen eğriler sonucunda dalga boyu değerleri bulunmuştur. Spektrumda Ptyf varlığında CdS’nin daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülür. Bu Ptyf’de bulunan π elektronları ve konjuge yapı tarafından ışığın daha fazla emilmesine bağlı olabilir (Nie vd. 2024). Aynı zamanda bu kayma yalnızca Ptyf’nin CdS’ye başarılı bir şekilde katkılındığını göstermekle kalmaz, Ptyf’nin CdS’nin moleküler konfigürasyonunu etkilediğini de gösterir (Abdunazar vd. 2020).

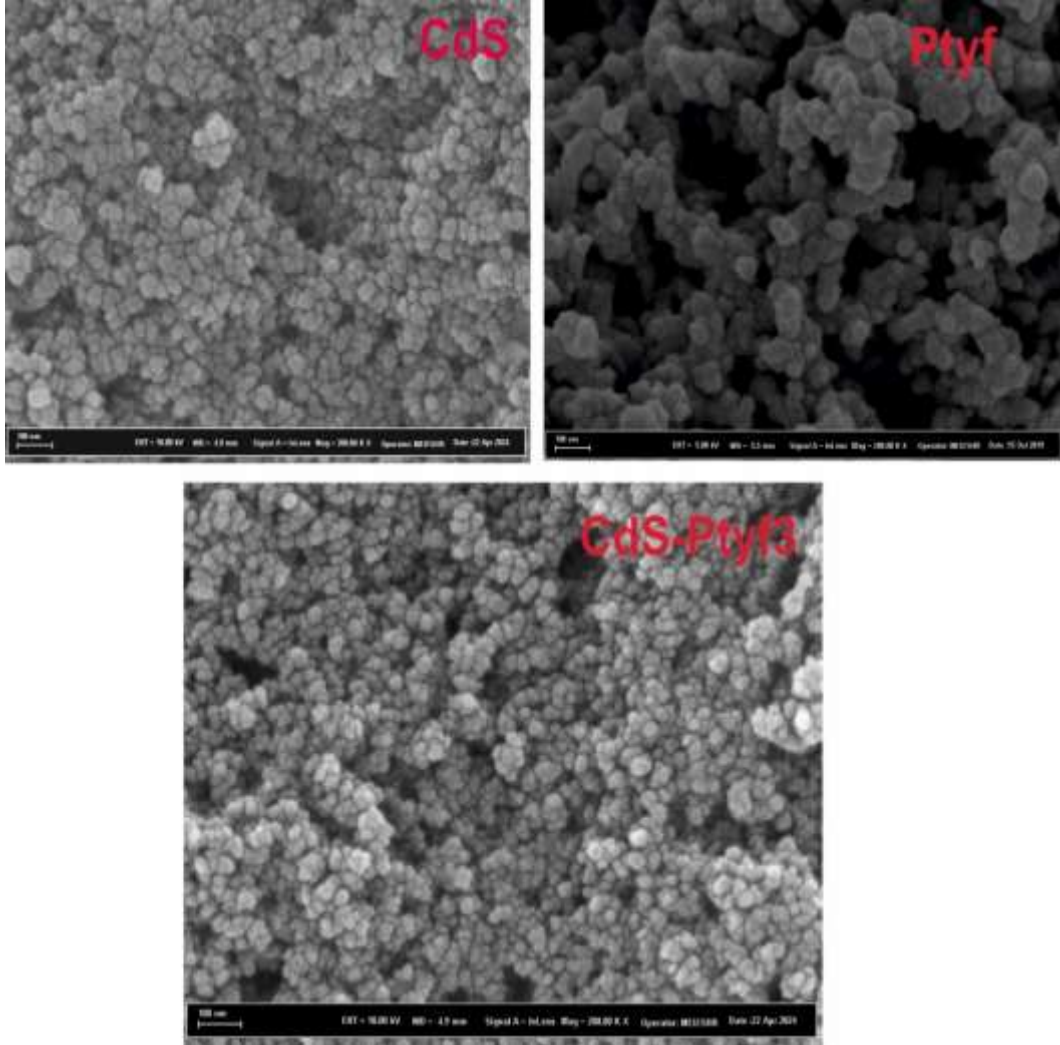
Yarı iletken gelen fotonun enerjisi $E = h\nu$ ile hesaplanır. Burada; E: fotonun enerjisi ν : fotonun frekansı h: Planck sabiti ($4,135 \times 10^{-15}$ eV.s) Fotonun frekansı; $\nu = c/\lambda$ formülü ile hesaplanır. Burada; c: Fotonun hızı (3×10^{17} nm/s) λ : Dalga boyu (nm) Enerji ifadesi yeniden düzenlenirse $E = hc/\lambda$ denklemi elde edilir. hc değeri hesaplandığında 1240 eV.nm değeri elde edilir. Bu değer formülde yerine konulursa $E = h\nu = 1240/\lambda$ (eV) formülü elde edilmiş olur (Boz, 2014). Şekil 4.12’deki dalga boyları formülde yerine yazıldığında her bir elektrodun bant aralığı değeri bulunmaktadır.(Tablo 4.4)

Bant aralığının düşmesi politiyofen eklenmesinin saf CdS'nin enerji aralığını azaltabileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar CdS/Ptyf3'ün yalnızca ultraviyole ışığı değil aynı zamanda görünür ışığı da absorplayabileceğini gösterir (Jia vd.2023).

Tablo 4.4. CdS, Ptyf ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının hesaplanan bant aralığı değerleri.

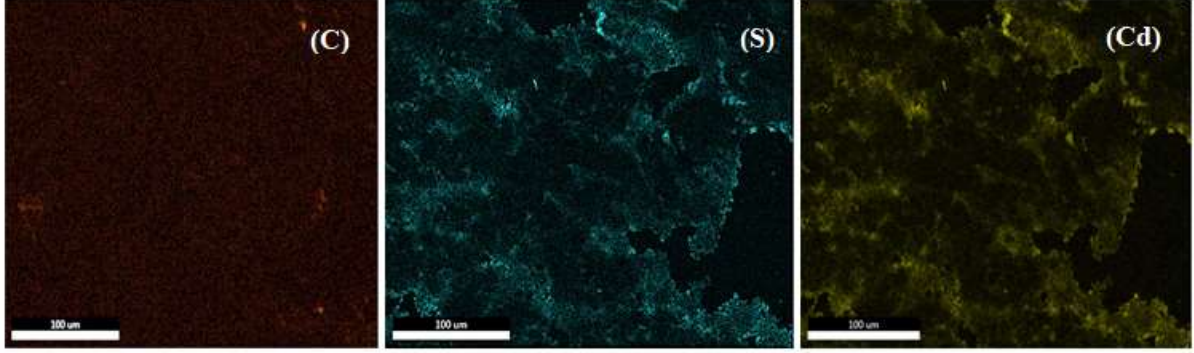
Elektrot	Dalga Boyu	1240/Dalga Boyu
CdS	609 nm	2,02
Ptyf	537 nm	2,30
CdS/Ptyf3	622 nm	1,99

4.2.4. CdS Elektrotların SEM görüntüleri



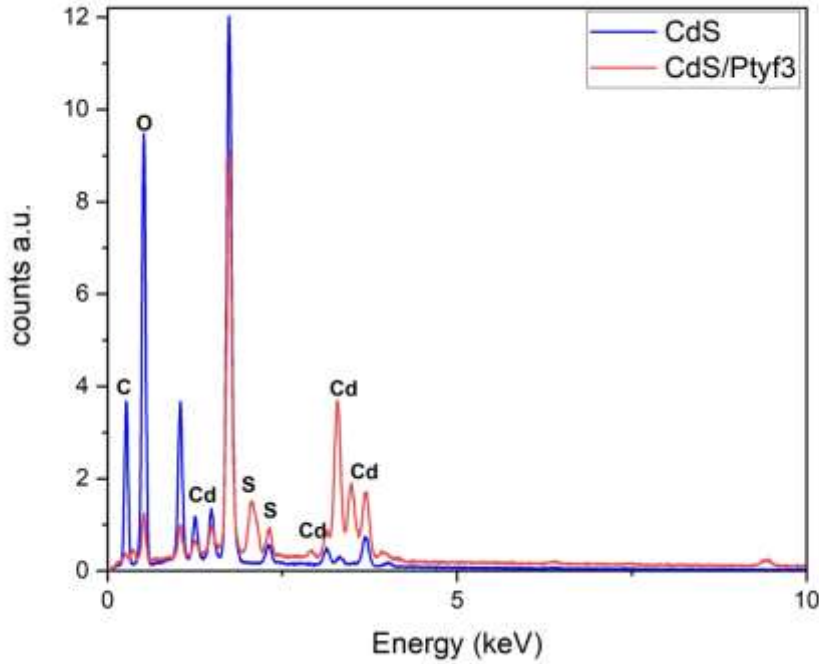
Şekil 4.13. CdS, Ptyf ve CdS/Ptyf3 elektrotlara ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.13’de CdS, Ptyf ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının SEM görüntüleri görülmektedir. CdS elektrodunda karnabakar şeklinde yığın bir morfolojisi olduğu görülmektedir. Ptyf ve CdS’nin bu çalışma için morfolojik yapıları her ne kadar benzer olsa da Ptyf ye ait SEM görüntüsü ile kıyaslandığında yığından çok kısa fibrillere sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan Ptyf varlığında CdS’nin daha da porözleştiği görülmektedir.



Şekil 4.14. C, S ve Cd’a ait haritalama görüntüleri.

Şekil 4.14’te C, S ve Cd elementlerine ait haritalama görüntüleri görülmektedir. Bu sonuca göre CdS/Ptyf3 elektrodu %42 S, %28 C ve % 30 Cd içermektedir. Haritalama görüntüleri incelendiğinde belirlenen elementlerin homojen olarak yüzeye dağıldığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarına ait EDX sonuçları.

Şekil 4.15'te CdS ve CdS/Ptyf3 elektrotlarına ait EDX sonuçları görülmektedir. CdS spektrumunda Cd ve S'ye karşılık gelen ikişer farklı tepe bulunur, bu da CdS ince filmini doğrular. CdS/Ptyf3 elektrodunda S yüzdesinin artması Ptyf'nin CdS kafesinde uygun şekilde ikame edildiğini açıkça gösterir.

4.3.Fotoelektrokimyasal Hücrede Suyun Parçalanma Mekanizması

Yapılan ölçümlerde CdS'e ait bant aralığı 2,02 eV bulunmuştur. Mulliken'in elektronegativite teorisinden CdS'e ait DB ve İB değerleri aşağıda eşitlik kullanılarak bulunabilmektedir. Eşitlikte X, CdS'e ait eV cinsinden elektronegativite (CdS için 5,18 eV), E değeri de sabit olup 4,5 eV dur.

$$E_{DB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (4.3)$$

$$E_g = E_{DB} - E_{IB} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikle birlikte CdS'e ait E_{DB} değeri 1,69 eV ve E_{IB} değeri de -0,33 eV bulunmuştur. Diğer taraftan politiyofene ait E_{IB} ve E_{DB} değerlerini bulmak üzere politiyofene ait HOMO ve LUMO değerinin bilinmesi gereklidir. Organik maddeleri karakterize etmek ve enerji bant diyagramını tahmin etmek için en doğru yöntemlerden biri döngüsel voltametridir (CV). Yükseltgenme ve indirgenme başlangıç potansiyelleri döngüsel voltametri ile belirlenebilir ve ardından HOMO ve LUMO değerleri hesaplanabilir. Bu deney, çalışma elektrotu, karşı elektrot ve referans elektrottan oluşan üç elektrot kullanılarak yapılabilir. Tahminler,

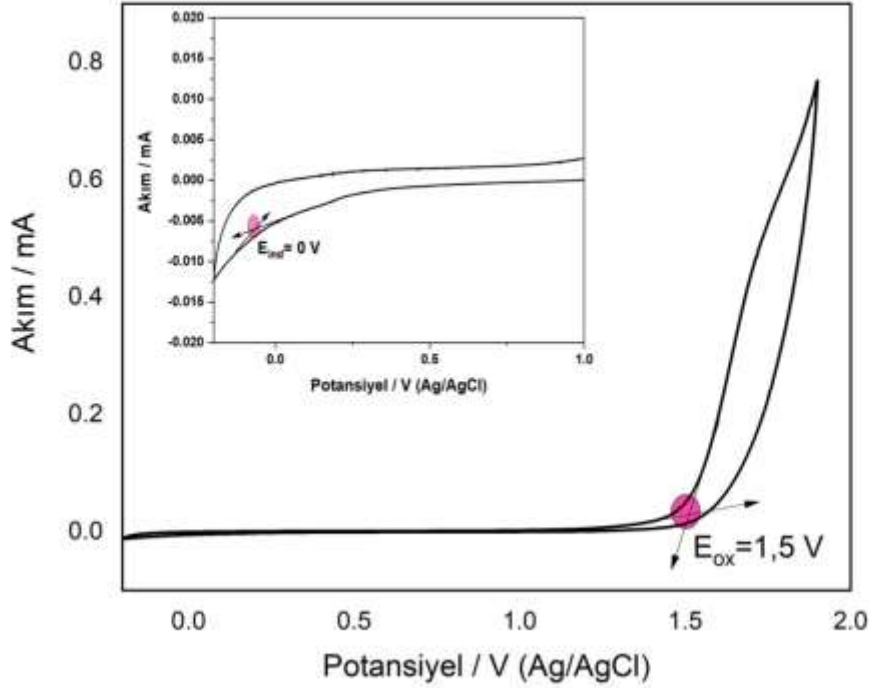
$$E_{HOMO} = [(E_{pc} - E_{1/2(ferrosen)}) + 4,8] e \quad (4.5)$$

$$E_{LUMO} = [(E_{red} - E_{1/2(ferrosen)}) + 4,8] eV \text{ ve} \quad (4.6)$$

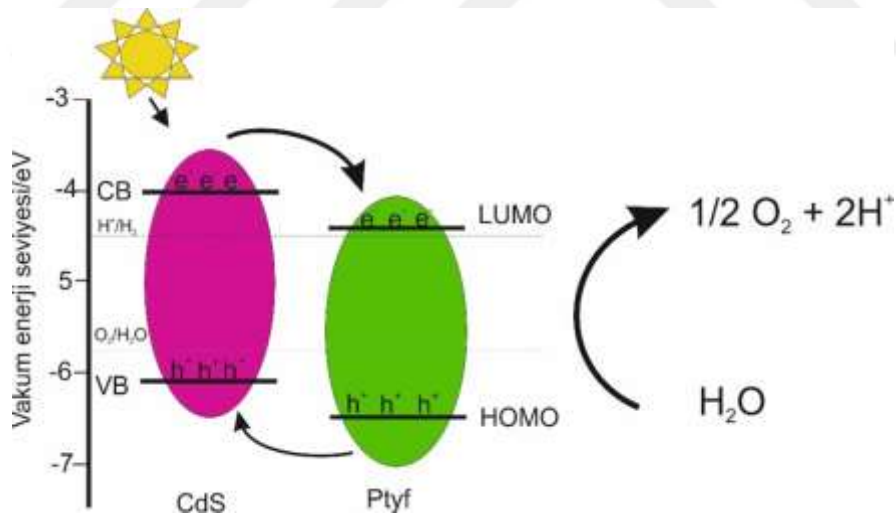
$$E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (4.7)$$

ampirik bağıntısı ile yapılabilir.

Şekil 4.16'de tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonuna ait CV diyagramı görülmektedir. Buradan indirgenme ve yükseltgenme başlangıç potansiyelleri sırasıyla 0 V ve 1,5 V olarak belirlenmiştir. Bu değerler yukarıda belirtilen eşitliklere yazıldığında HOMO ve LUMO değerleri vakum enerji seviyesine karşı sırasıyla -6,21 eV ve -4,75 eV bulunmuştur. Yukarıda belirlenen CdS'e ait E_{IB} ve E_{DB} değeri de vakum enerji seviyesine göre hesaplanıp aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını özetleyen şema (Şekil 4.18) elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonuna ait CV diyagramı.



Şekil 4.17. Fotoelektrokimyasal hücrede suyun parçalanma şeması.

Hazırlanan heteroeklemin değerlik bant ve iletkenlik bant değerleri vakum enerji seviyesi skalasına yerleştirildiğinde Şekil 4.17 elde edilmiştir. Hazırlanan CdS bazlı heteroeklemin fotoelektrokimyasal reaksiyonlardan biri olan suyun foto parçalanmasına uygunluğu araştırılmıştır. Bu şemaya göre CdS elektrodunda bulunan elektronlar ışık ile uyarıldıklarında DB'dan İB'a oradan da hızlıca Ptyf'ye ait LUMO seviyesine taşınırlar. Bu esnada Ptyf'ye ait HOMO seviyesinde oluşan pozitif yüklü holler CdS'e ait DB seviyesine taşınırlar. Daha sonra elektronlar katot tarafına taşınarak

H₂ gazı oluşumunu sağlarlar. Pozitif holler ise anotta kalıp ya O₂ oluşumunda ya da kurban ajanları (S²⁻/SO₃⁻) yükseltgemedede rol oynarlar.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan çeşitli yarıiletkenler arasında oksitler (TiO_2 , ZnO), sülfidler (ZnS , CdS), oksinitritler ve polimerik materyaller yer almaktadır. Özellikle, CdS 'nin yüksek katalitik aktivitesi, elektronik yük transferindeki verimliliği ve iletkenlik (İB) ile değerlik bant (DB) arasındaki uygun bant aralığı (2,42 eV) onu fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda önemli bir fotokatalizör yapmaktadır. Bununla birlikte, CdS 'nin fotokorozyona uğraması ve fotoreaksiyonlarda kararsız olması, aktif yüzey alanının azalmasına ve parçacıkların rekombinasyonuna neden olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sorunları aşmak ve CdS 'nin fotokatalitik performansını artırmak amacıyla, CdS çeşitli malzemelerle modifiye edilmektedir.

Bu çalışmada, CdS 'nin fotokatalitik performansını iyileştirmek için politiyofen ile modifiye edilmiştir. İlk olarak, SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) yöntemiyle CdS sentezlenmiştir. Daha sonra, sentezlenen CdS 'ye, farklı miktarlarda elektrokimyasal olarak hazırlanmış politiyofen çözeltisi eklenmiştir. Bu çözeltiler, SILAR yöntemi kullanılarak ITO destek elektrotlarına kaplanmış ve belirli döngü sayılarında dört farklı elektrot (CdS/Ptyf1 , CdS/Ptyf2 , CdS/Ptyf3 , CdS/Ptyf4) elde edilmiştir. Fotokatalitik performansları değerlendirilmiş ve en yüksek akım değerine sahip elektrot belirlendikten sonra, döngü sayıları (8, 12, 16, 20) değiştirilerek optimum döngü sayısı belirlenmiştir.

CdS , CdS/Ptyf1 , CdS/Ptyf2 , CdS/Ptyf3 , CdS/Ptyf4 elektrotlarının 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde simüle güneş ışığı altında kaydedilen doğrusal tarama voltamogramı, Ptyf bazlı CdS elektrotların fotoelektrokimyasal olarak aktiviteleri kıyaslandığında en yüksek akımın CdS/Ptyf3 ile elde edildiğini göstermiştir. Bu durum CdS/Ptyf3 ' e ait CdS ile Ptyf arasında oksijen oluşum reaksiyonu için foto sinerjistik etkinin diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Çizilen akım-zaman eğrileri ışığın düşürülmesi ile birlikte akımın artması ve karanlıkta akım yoğunluğunun azalması hazırlanan elektrotların fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. LSV sonuçlarından en iyi fotokatalitik aktivite gösteren elektrodun CdS/Ptyf3 olduğu anlaşıldıktan sonra, ITO içinde 0,8 mL'lik Ptyf çözeltisi bulunan Cd^{2+} çözeltisine eklenmiş; 8, 12, 16 ve 20 döngü olacak şekilde ITO kaplanmıştır. I-t ölçümü ile sabit derişimdeki en iyi fotokatalitik aktivite gösterecek olan döngü sayısındaki elektrodun belirlenmesi sağlanmıştır. I-t ölçümü sonucunda döngü sayılarının artması ile birlikte fotoakımın arttığı, en yüksek fotoakımın 16 döngülük CdS/Ptyf3 'e ait olduğu anlaşılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin n ya da p tipi olduğu anlamak üzere 0,1 M Na_2SO_4 ortamında Mott-Schottky ölçümü alınmıştır. CdS ve CdS/Ptyf3 için alınan Mott-Schottky eğrilerine bakıldığında her ikisinin de pozitif eğime sahip olduğu ve dolayısıyla her ikisinin de n tipi özellik gösterdiği belirlenmiştir. N tipi katalizörler için flat band potansiyelinin daha negatif değerler alması fotouyarılma sonucu oluşan yüklerin birleşme olasılığının azaldığını ifade etmektedir. CdS ve CdS/Ptyf3 için flat bant potansiyeli sırasıyla -1,08 V ; -1,163 V bulunmuştur. Bu sonuçla birlikte CdS 'ün Ptyf varlığında fotouyarılma sonucu oluşan yüklerin tekrar birleşme olasılığının azaldığını ve

dolayısıyla fotokatalitik aktivitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan Mott schotky analizi ile elektrotların yük taşıma kapasitesi de (Nd) ölçülebilmektedir. CdS ve CdS/Ptyf3 için yük taşıma kapasitesi sırası ile $82,28 \times 10^{23}$ ve $520,3 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ bulunmuştur.

EIS ölçümlerinde her iki elektrodun kapasitans değerlerine bakıldığında, CdS/Ptyf3 elektrodunun elektrolit ara yüzeyinde CdS'ye kıyasla daha fazla yük birikimi sağladığı gözlemlenmiştir. Bu durum, CdS/Ptyf3 elektrodundaki R1 direncinin CdS'ye göre bir miktar artmasına yol açmıştır. Politiyofen varlığında ara yüzeydeki yük birikimi, amperometrik ölçümlerle doğrulandığı üzere akımda bir düşüş olarak kendini göstermiştir. Düşük frekans bölgesinde gözlemlenen basık yarım daire, yük transfer direnci olarak değerlendirilir. Yapılan ölçümlerde, yük transfer direnci CdS için 320,1 ohm ve CdS/Ptyf3 elektrodu için ise 139,7 ohm olarak belirlenmiştir.

Kristal yapıların aydınlatılmasında kullanılan XRD ölçümlerinde CdS katalizörüne ait 2 θ açılarının sırasıyla 36,62; 43,68 da ortaya çıktığı ve bu değerlerin de (102); (110) hkl parametrelerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu piklerin CdS/Ptyf3 katalizöründe de varlığını koruduğunu ve bu sonuç Ptyf varlığında CdS'e ait kristal yapısının değişmediğini göstermektedir. Bu hkl değerleri elde edilen CdS ince filmlerinin hekzagonal (wurtzite-tipi) kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. CdS-ITO ve CdS/Ptyf3-ITO elektrotları için kristal boyutları hesaplandı. CdS-ITO elektrodunun nanopartikül boyutu 14,63 nm iken; CdS/Ptyf3-ITO elektrodu 12,63 nm'dir.

Ptyf, CdS, CdS/Ptyf3 elektrotların FT-IR spektrumunda 643 cm^{-1} 'deki pikin tiyofen halkasında bulunan C-S-C halka deformasyon gerilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 1116 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} 'deki titreşim bantlarının CH bükülme ve C-H düzlem içi deformasyona ait olduğu belirlenmiştir. Politiyofenin karakteristik bandı 787 cm^{-1} 'de görülmektedir, bu pik tiyofen polimerizasyonunun başarılı olduğunu doğrulamaktadır.

UV-Vis spektroskopisi sonuçlarından her bir elektrodun absorpsiyon verdiği noktadan dalga boyuna çizilen eğriler sonucunda dalga boyu değerleri bulunmuştur. Spektrumda Ptyf varlığında CdS'nin daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülür. Bu Ptyf'de bulunan π elektronları ve konjuge yapı tarafından ışığın daha fazla emilmesine bağlı olabilir. Aynı zamanda bu kayma yalnızca Ptyf'nin CdS'ye başarılı bir şekilde katkılандığını göstermekle kalmaz, Ptyf'nin CdS'nin moleküler konfigürasyonunu etkilediğini de gösterir. $E = h\nu = 1240/\lambda$ (eV) formülünde dalda boyları yerine yazıldığında her bir elektrodun bant aralığı değeri bulunmaktadır. Bant aralığının düşmesi Politiyofen eklenmesinin saf CdS'nin enerji aralığını azaltabileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar CdS/Ptyf3'ün yalnızca ultraviyole ışığı değil aynı zamanda görünür ışığı da emebileceğini göstermiştir.

CdS, Ptyf ve CdS/Ptyf3 elektrotlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, CdS elektrotunun karnabahar şeklinde yığın bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ptyf ve CdS'nin morfolojik yapıları benzerlik gösterse de, Ptyf elektrotunun SEM görüntüsü, CdS elektrotuna kıyasla daha kısa fibrillere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, Ptyf elektrotunun varlığında, CdS elektrotunun daha poröz bir yapı kazandığı görülmüştür. Haritalama görüntülerinde ise CdS/Ptyf3 elektrotunun yüzeyinde %42 kükürt (S), %28 karbon (C) ve %30 kadmiyum (Cd) bulunduğu belirlenmiştir.

Görüntüler incelendiğinde, bu elementlerin yüzeye homojen olarak dağıldığı anlaşılmıştır. EDX sonuçları da bu durumu desteklemektedir. CdS/Ptyf3 elektrodunda S yüzdesinin artması Ptyf'nin CdS kafesinde uygun şekilde ikame edildiğini açıkça gösterir.

Mulliken'in elektronegativite teorisinden CdS'e ait DB değeri 1,69 eV ve İB değeri de -0,33 eV bulunmuştur. Aynı zamanda politiyofenin HOMO ve LUMO değerleri vakum enerji seviyesine karşı sırasıyla -6,21 eV ve -4,75 eV bulunmuştur. CdS'e ait İB ve DB değeri de vakum enerji seviyesine göre hesaplanıp fotoelektrokimyasal hücrede suyun parçalanma şeması çizilmiştir. Çizilen şemaya göre CdS elektrodunda bulunan elektronlar ışık ile uyarıldıklarında DB'dan İB'a oradan da hızlıca Ptyf'ye ait LUMO seviyesine taşınırlar. Bu esnada Ptyf'ye ait HOMO seviyesinde oluşan pozitif yüklü holler CdS'e ait DB seviyesine taşınırlar. Daha sonra elektronlar katot tarafına taşınarak H₂ gazı oluşumunu sağlarlar. Pozitif holler ise anotta kalıp ya O₂ oluşumunda ya da kurban ajanları (S²⁻/SO₃⁻) yükseltgemedede rol oynarlar.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde Ptyf varlığında CdS' ün partikül boyutunun azaldığı, ışığı absorplama yetisinin arttığı, ışığın uyarılması ile oluşan elektron çiftlerinin rekombinasyon ihtimalinin azaldığı ve belirli bir süre zarfında yapılan elektroliz deneyleri sonrasında kararlılığının arttığı belirlenmiştir. Bu durum Ptyf varlığında CdS' ün fotokatalitik aktivitesinin arttığını göstermektedir.

Sentezlenen CdS/Ptyf3 elektrodunun literatürde fotoelektrokimyasal reaksiyonlar ile ilgili yapılan çalışmalarla performansını kıyaslamak amacıyla uygun deneysel şartlar (ışık kaynağının şiddeti en az 15 mW cm⁻² olacak şekilde) sağlanarak fotokatalitik performansı incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Abdunazar, A. (2020). "Preparation and electrochemical characterization of carbon dots/polyaniline composite materials" *Polymer Bulletin*, Vol. 77, pp. 1067–1080.
- Ak, M. (2017). "Synthesis of conducting polymer with green chemistry and its electrochromic properties." *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, Vol. 23, No. 6, pp. 753-758.
- Akgöz, A. (2010). Polianilin-Pomza Kompozitinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, MSc Thesis, University of Pamukkale, Denizli, Turkey.
- Altowyan, A. (2022). "The Influence of Electrode Thickness on the Structure and Water Splitting Performance of Iridium Oxide Nanostructured Films" *Nanomaterials for Electrochemical Applications*, Vol. 12, No. 19, pp. 3272.
- Ashok, A. (2020). "Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a bufer layer for solar cell applications." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, pp. 7499–7518.
- Becquerel, E. (1839). Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence de la lumière. *Annales de Chimie et de Physique*, Vol. 3, pp. 272-277.
- Bilgöl, B. (2019). "Elektrobiriktirme Yöntemi İle Üretilen N-CdTe Ve P-CdTe Yariiletkenlerin Özelliklerinin İncelenmesi, MSc Thesis, University of Namık Kemal, Tekirdağ, Turkey.
- Boz, İ. (2014) Fotokatalitik Su Ayırması İçin Pt-Metalsülfür/Cds Katalizörlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, MSc Thesis, University of İstanbul, İstanbul, Turkey.
- Cao, X. (2022). "Ni-doped CdS porous cubes prepared from prussian blue nanoarchitectonics with enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance." *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No.6, pp. 3752-3761.
- Chava, R.K. (2021). "Controllable oxygen doping and sulfur vacancies in one dimensional CdS nanorods for boosted hydrogen evolution reaction" *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 873, No. 159797.

Chen, R. (2021). "Enhancing the hydrogen evolution performance of CdS by synergistic effect of Ni doping and SnO₂ coupling: Improved efficiency of charge transfer and H₂O disassociation." *International Journal Of Hydrogen Energy*, Vol. 46, No. 9, pp. 6299-6309.

Cui, S. (2024). "Phosphorous-doped cadmium sulfide hollow octahedrons for enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution." *International Journal Of Hydrogen Energy*, Vol. 51, Part A, pp. 848-856.

Çarbaş, B.B. (2016). "Conjugated Polymers And Their Energy Applications" *The Journal of Global Engineering Studies*, Vol. 3, No. 1, pp. 46-60.

Çalman, Y. (2021). "Fotovoltaik Uygulamaları İçin Elektrobiriktirme Yöntemi İle Büyütülmüş Zn Katkılı CdS İnce Filmlerinin Elektrofiziksel Özellikleri, MSc Thesis, University of Namık Kemal, Tekirdağ, Turkey.

Demir, O. (2011). Çok Cidarlı Karbon Nanotüp Ve TiO₂ Tabaka İlavesinin P3HT:PCBM Organik Güneş Pillerinin Performansına Etkileri, MSc Thesis, University of Selçuk, Konya, Turkey.

Einstein, A. (1905). On a heuristic point of view about the creation and conversion of light. *Annalen der Physik*, Vol. 17, pp. 132-148.

Fujishima, A., Honda, K. (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature*, Vol. 238 No. 5358, pp. 37-38.

Grätzel, M. (2001). "Photoelectrochemical cells". *Nature*, Vol. 414, No. 6861, pp. 338-344.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Amphol, J. (2019). "Solar cell efficiency tables (version 56)". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 27, No. 7, pp. 668-676.

Hashtiban, H. M. (2022). "Polyaniline film decorated with cadmium sulfide- NrGO nanosheet heterostructure hybrid as highly efficient photoelectrocatalyst for water splitting." *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 141.

He, Z.-L., Yuan, C., Gao, H., Mou, Z., Qian, S., Zhai, C., Lu, C. (2020). "Significantly enhanced photoelectrocatalytic alcohol oxidation performance of CdS nanowire-supported Pt via the "bridge" role of nitrogen-doped graphene quantum dots." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 8, No. 12, pp. 12331-12341.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". Chemical Reviews, Vol. 95, No.1, pp. 69-96.

İzgi, M.S. (2020). "Etkili Aktif Karbon Destekli CdS Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Uygulamaları" BEU Journal of Science, Vol. 9, No. 2, pp. 662-670.

Jeon, D. (2018). "WO₃/Conducting Polymer Heterojunction Photoanodes for Efficient and Stable Photoelectrochemical Water Splitting." ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 10, No. 9, pp. 8036–8044.

Jia, Y. (2023). "Novel CdS/PANI/MWCNTs photocatalysts for photocatalytic degradation of xanthate in wastewater" Separation and Purification Technology, Vol. 309, No. 123022.

Jing, S., Zhao, J., Wang, A., Ji, Q., Cheng, R., Liang, H., Chen, F., Kannan, P., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. (2024). "Efficient photocatalytic production of H₂O₂ and photodegradation of tetracycline by CdS/square tubular g-C₃N₄ S-scheme heterojunction photocatalyst." Chemical Engineering Journal, Vol. 479, No. 147150.

Kapluhan, E. (2014). "Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Güneş Enerjisinin Dünya'daki Ve Türkiye'deki Kullanım Durumu." Coğrafya Dergisi, Vol. 29, pp. 70-98.

Kalyani, N. (2016). "Metal ions doped and polythiophene coated nanophotocatalysts: Synthesis and spectroscopic characterization for H₂ production and dye degradation." Optik, Vol. 127, pp. 4741–4745.

Kawai, T., Kikuchi, Y. (2004). "Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production". Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 5 No. 3 pp. 129-155.

Khan, S. U. M., Ng, H. K. (2006). "Photocatalysis in Food Processing". Food Chemistry, Vol. 95, No. 2, pp. 235-241.

Kumar, D.P. (2022). "Ultrathin layered Zn-doped MoS₂ nanosheets deposited onto CdS nanorods for spectacular photocatalytic hydrogen evolution." Journal of Alloys and Compounds, Vol. 905, No. 164193.

Kumar, S. (2019). "Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation" Catalysis Reviews, Vol 62, No 3, pp. 346-405.

Kumara, T. R., Wang, T. (2012). "Recent Advances in Photocatalytic Organic Synthesis Using TiO₂". Green Chemistry, Vol. 14, No. 6, pp. 1381-1402.

Li, X., Cheng, Y., Kumar, J. M., Mao, Z., Han, C., Zhang, Y., Yu, R., (2024). "Construction of CdS/ZnO/TiO₂ ternary heterojunction with hierarchical structure as photo-anode for enhancing photo-electrochemical performance." Vacuum, Vol. 228, No. 113475.

Li, Y., Ding, C., Li, Y., Zeng, J., Kang, C., Chen, H., Wang, L., He, J., Li, C. (2023). "Engineering the inhomogeneity of metal-insulator-semiconductor junctions for photoelectrochemical methanol oxidation." ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 15, No. 49, pp. 59403–59412.

Li, X. (2022). "In-situ constructing cobalt incorporated nitrogendoped carbon/CdS heterojunction with efficient interfacial charge transfer for photocatalytic hydrogen evolution. ." International Journal Of Hydrogen Energy, Vol. 47, No. 65, pp. 27961-27972.

Liu, Z. (2024). "Energy band engineering over phosphorus-doped CdS/graphdiyne S-scheme heterojunction for enhance photocatalytic hydrogen production." Chemical Engineering Journal, Vol. 486, No. 150060.

Ma, Y. (2022). "Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution by intimately contacted Ni₂P decorated Ni-doped CdS nanospheres." Chemical Engineering Journal, Vol. 441.

Mohamedkhail, A. (2021). "Tuning Structural Properties of WO₃ Thin Films for Photoelectrocatalytic Water Oxidation" Photoelectrochemical and Photocatalytic Materials for Fuel Production, Vol. 11, No. 3 pp. 381.

Mou, Q., Guo, Z., Chai, Y., Liu, B., Liu, C. (2021). "Visible light assisted production of methanol from CO₂ using CdS@CeO₂ heterojunction." Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology," Vol. 219, No. 112205

Nie W. (2024). "Piezo-potential induced redox of polyaniline and CdS/PANI heterostructures for efficient photoelectrochemical water splitting" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 52, Part C, pp. 555-566.

Odian, G. (2004). Principles of Polymerization, 4th Edition, Statent Island, Newyork.

Omrani, N. (2020). "Focus on scavengers' effects and GC-MASS analysis of photodegradation intermediates of sulfasalazine by Cu₂O/CdS nanocomposite." Separation and Purification Technology, Vol. 235, No. 116228.

Önal, M. (2024). Güneş Pillerinde Kullanılan ZnO, CdS, CdSe Ve PbS İnce Filmlerin Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi İle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, PhD Thesis, University of Şeyh Edebali, Bilecik, Turkey.

Öztatlı, A. (2022). Cds Üzerine MgF₂ Temelli Yansıma Önleyici İnce Film Kaplamaların Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, MSc Thesis, University of Uludağ, Bursa, Turkey.

Pecher, J. (2010). "Nanoparticles of Conjugated Polymers" Chair of Chemical Materials Science, Vol. 110, No. 10, pp. 5675-6442.

Polat, S. (2012). Nanoyapılı İletken Polimerlerin Hazırlanması Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, MSc Thesis, University of İstanbul, İstanbul, Turkey.

Poornaprakash, B. (2024). "Synthesis of highly efficient (Cr, Gd) co-doped CdS quantum dots for photocatalytic H₂ evolution beneath artificial solar light irradiation" Ceramics International, Vol. 50, No. 4, pp. 6120-6127.

Prasad, C. (2023). "CdS based heterojunction for water splitting: A review." Materials Science and Engineering: B, Vol. 292, 116413.

Que, L. (2023). "The Ni²⁺-LaNiO₃/CdS hollow core-shell heterojunction towards enhanced visible light overall water splitting H₂ evolution via HER/OER synergism of Ni²⁺/Ov." Chemical Engineering Journal, Vol. 469.

Reddy, A.S. (2020). "An efficient g-C₃N₄-decorated CdS-nanoparticle-doped Fe₃O₄ hybrid catalyst for an enhanced H₂ evolution through photoelectrochemical water splitting." Applied Surface Science, Vol. 513, No. 145836.

Scharf, A. M., Scharf, W. A. (2013). "Photoelectrochemical Sensors". In Handbook of Electrochemical Science and Engineering pp. 113-126.

Sharma, S. (2021). "Hierarchical PANI/CdS nanoarchitecture system for visible light induced photocatalytic dye degradation and photoelectrochemical water splitting." Polymer, Vol. 231, No.28.

Srinivasa Rao, B. (2011). "Preparation And Characterization Of Cds Nanoparticles By Chemical Co-Precipitation Technique." Chalcogenide Letters, Vol. 8, No. 3, pp. 177 – 185.

Tarek, M., Karim, K. M. R., Sarmin, S., Ong, H. R., Abdullah, H., Cheng, C. K., Khan, M. M. R. (2020). "Photoelectrochemical activity of CuO-CdS heterostructured catalyst for CO₂ reduction." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 736, No. 4, pp. 042023.

Teranishi, T. (2013). "Charge Separation in Type-II Semiconductor Heterodimers." The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol 4, No 17, pp. 2789-3023.

Thekkedath, J. (2020). "Development Of Polypropylene Composites With Good Electrical Conductivity And High Dielectric Constant" Journal of Advanced Scientific Research, Vol. 11, No. 1, pp. 101-108.

Turan, E. (2007). Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen ZnS Filmlerinin Sandviç Ve Düzlemsel Formlarda Elektriksel Özellikleri, PhD Thesis, University of Anadolu, Eskişehir, Turkey.

Uyanık, C. (2011). X-Işınları Kristalografisi, MSc Thesis, University of Trakya, Edirne, Turkey.

Van de Krol R., Gratzel M., (2012). Electronic Materials: Science and Technology. (R. Van de Krol and M. Gratzel). London, s.330.

Wang, F. (2023). "Enhanced photocatalytic water splitting over nickel-doped CdS nanocomposites synthesized via one-step controllable irradiation routine at ambient conditions." Applied Surface Science, Vol. 614, No. 156190.

Wei, L., Guo, Z., Jia, X. (2021). "Probing photocorrosion mechanism of CdS films and enhancing photoelectrocatalytic activity via cocatalyst." Catalysis Letters, Vol. 151, No. 1, pp. 56–66.

Xu, S., Jiang, J., Ren, W., Wang, H., Zhang, R., Xie, Y., Chen, Y. (2021). "Construction of ZnO/CdS three-dimensional hierarchical photoelectrode for improved photoelectrochemical performance." Renewable Energy, Vol. 171, pp. 340–350.

Xu, Z. (2023). "Rational Synthesis of Au-CdS Composite Photocatalysts for Broad-Spectrum Photocatalytic Hydrogen Evolution." ACS Nano, Vol. 17, No.12, pp. 11655–11664.

Zhai, C., Zhu, M., Pang, F., Bin, D., Lu, C., Goh, M. C., Yang, P., Du, Y. (2016). “High efficiency photoelectrocatalytic methanol oxidation on CdS quantum dots sensitized Pt electrode.” ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 8 No. 9, pp. 5941–5948.

Zhao, Z. (2021). “Molecular Engineering of Photocathodes based on PolythiopheneOrganic Semiconductors for Photoelectrochemical Hydrogen Generation.” ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 13, No. 34, pp. 40602–40611.

Zou, Y. (2021). “Synthesis of CdS/CoP hollow nanocages with improved photocatalytic water splitting performance for hydrogen evolution.” Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 9, No. 106270.

Zhao, Y. (2022). “Improved Proton Adsorption and Charge Separation on Cadmium Sulfides for Photocatalytic Hydrogen Production.” Energy Technology, Vol. 10, No.12.

