



**CdS KUANTUM PARÇACIK
DEKORE EDİLMİŞ ZnO/ERGO
NANOKOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mohammad HOSSEINPOUR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2019
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CdS KUANTUM PARÇACIK DEKORE EDİLMİŞ ZnO/ERGO
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
FOTOELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mohammad HOSSEINPOUR

**KİMYA ANABİLİM DALI
Organik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**CdS KUANTUM PARÇACIK DEKORE EDİLMİŞ ZnO/ERGO
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında, Mohammad HOSSEINPOUR tarafından hazırlanan bu çalışma 01.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Organik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Songül DUMAN

İmza:

Üye: Prof.Dr. Ümit DEMİR

İmza:

Üye: Doç.Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER

İmza:

Yukarıdaki sonuç;
Enstitü Yönetim Kurulu .../07/2019 tarih ve 28./...97... nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1003 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 315M421

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CdS KUANTUM PARÇACIK DEKORE EDİLMİŞ ZnO/ERGO NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mohammad HOSSEİNPOUR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Organik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Üstün fotovoltaiik özelliklerinden dolayı son yıllarda kapsamlı bir şekilde araştırılmakta olan ZnO malzemesinin, optoelektronik etkilerinin artırılması amacı ile ZnO/ERGO nanokompozitleri sentezlenerek CdS kuantum parçacıkları ile dekore edildi. ZnO/ERGO nanokompozitleri ITO kaplı cam yüzeyinde aynı çözültiden ve sabit tek potansiyelde elektrokimyasal yöntemle depozit edildi. Çinko kaynağı olarak Zn(CH₃COO)₂ tuzu içeren çözülti kullanıldı ve elektrodpozisyon GO karışımıyla birlikte -1100 mV'ta 30 dakika boyunca sürdürüldü. Kompozit malzemenin yapısal, morfolojik, optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu yapılarak elektrokimyasal teknik ile başarılı bir şekilde sentezlenebildiği kanıtlandı. Yapay güneş ışığı altında yapılan fotoakım yoğunluğu ölçümleri, kompozit malzemenin ZnO'e oranla daha fotoaktif olduğunu ve güneş pillerinde fotoanot olarak kullanılabileceğini gösterdi. Kompozitin fotovoltaiik etkilerinin geliştirilebilmesi için yüzeyi CdS kuantum parçacıkları ile dekore edildi. Dekorasyon işleminde SILAR yöntemi kullanıldı. CdS dekore edilen ITO/ZnO/ERGO elektrotları XRD, XPS, EDS, EIS, SEM, UV-VIS teknikleriyle karakterize edildi ve ITO/ZnO/ERGO/CdS nanokompozit yapısının başarılı bir şekilde sentezlenebileceği görüldü. ZnO/ERGO nanokompozitlerinin yapılan elektrokimyasal fotoakım ölçümleriyle CdS dekorasyonu sonrasında fotoakım yoğunluğunda önemli bir artış tespit edildi. Son aşamada ITO/ZnO/ERGO/CdS elektrotların QDSSC'lerde kullanılabilecek şekilde Na₂S + Na₂SO₃ elektrolitinde fotokorozyona uğramadığı ve fotokatalitik özelliklerinin iyileştirildiği belirlendi.

2019, 154 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, ZnO, CdS, elektrokimyasal depozisyon, metal oksit, nanokompozit, kuantum parçacık, fotovoltaiik, güneş pili

ABSTRACT

Master Thesis

CdS QUANTUM PARTICLE DECORATED ZnO/ERGO NANOCOMPOSITES SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Mohammad HOSSEINPOUR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Organic Science

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

In order to increase the optoelectronic effects of ZnO material, which has been investigated extensively in recent years due to its superior photovoltaic properties, ZnO/ERGO nanocomposites were synthesized and decorated with CdS quantum dots. ZnO/ERGO nanocomposites were deposited on the ITO coated glass surface from same solution and constant single potential by electrochemical method. The $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ salt-containing solution as the zinc source was used and electrodeposition was continued for 30 minutes at -1100 mV with the GO mixture. The structural, morphological, optical and photoelectrochemical characterization of the composite material has been proven to be successfully synthesized by the electrochemical technique. Photocurrent density measurements under artificial sunlight showed that the composite material was more photoactive than ZnO and can be used as a photoanode in solar cells. The surface was decorated with CdS quantum dots in order to improve the photovoltaic effects of the composite. SILAR method was used for the decoration process. The best method and the optimum conditions for this method were determined with photocurrent density measurements. CdS decorated ITO/ZnO/ERGO electrodes were characterized by XRD, XPS, EDS, EIS, SEM, UV-VIS techniques and it was seen that ITO/ZnO/ERGO/CdS nanocomposite structure could be successfully synthesized. ZnO/ERGO nanocomposites were determined by electrochemical photocurrent measurements and CdS decoration showed an important increase in photocurrent density. In the final stage, it was determined that ITO/ZnO/ERGO/CdS electrodes were not photocorroded in $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ electrolyte and their photocatalytic properties were improved which can be used in QDSSC's.

2019, 154 pages

Keywords: Electrochemically reduced graphene oxide, ZnO, CdS, electrochemical deposition, metal oxide, nanocomposite, quantum dot, photovoltaic, solar cell

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar geçen sürede engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, öğrencilerine ve çevresine sergilediği ufuk ile büyük bir örnek teşkil eden yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımızın gerçekleşmesi için laboratuvar imkânlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na, çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm, hocalığının yanısıra bir arkadaş gibi içtenlikle davranarak moral ve motivasyon desteğini eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımı yürütmemde ve tez çalışmalarım sırasında yanımda olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a, Analitik Kimya laboratuvarı arkadaşlarım Mesut ERYIĞIT'e, Bingül KURT URHAN'a ve Analitik Kimya Anabilim dalındaki hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek lisans hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ve arkadaştan çok kardeş gibi olduğum değerli dostlarım Tahar HOSSEINPOUR'a, Emir ÇEPNİ'ye teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Ali HOSSEINPOUR'a, annem Ziba KULİPOUR'a, abilerim Bahman HOSSEINPOUR'a, Jafar HOSSEINPOUR'a ve diğer sevgili aile bireylerime teşekkür ederim.

Mohammad HOSSEINPOUR

Haziran, 2019

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Güneş Hücreleri..... | 2 |
| 1.1.1. Birinci nesil güneş hücreleri..... | 3 |
| 1.1.2. İkinci nesil güneş hücreleri..... | 4 |
| 1.1.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri | 5 |
| 1.1.4. QDSSC'lerin çalışma mekanizması..... | 6 |
| 1.2. Yarıiletkenler..... | 8 |
| 1.3. Karbonun Önemi ve Allotropları | 14 |
| 1.4. GO /Metal ve GO/Metal Oksit Nanokompozitler | 17 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 22 |
| 2.1. Grafen Oksitin Elektrokimyasal İndirgenme Yöntemleri | 25 |
| 2.2. ZnO'in elektrokimyasal olarak sentezi..... | 32 |
| 2.2.1. Çinko Klorür çözeltisi kullanıldığında:..... | 33 |
| 2.2.2. Çinko Nitrat çözeltisi kullanıldığında | 34 |
| 2.3. CdS Ince Filmlerinin Sentezi | 37 |
| 2.3.1. Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) | 37 |
| 2.3.2. Elektrokimyasal sentez..... | 42 |
| 2.4. ZnO/ERGO Nanokompozitlerin Sentezi..... | 47 |
| 2.5. ZnO/ERGO/CdS Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmesi | 53 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 60 |
| 3.1. Materyal..... | 60 |
| 3.1.1. Elektrokimyasal hücreler..... | 60 |
| 3.1.2. Elektrotlar | 61 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.2.a. Çalışma elektrotları..... | 61 |
| 3.1.2.b. Referans elektrot..... | 63 |
| 3.1.2.c. Karşıt elektrotlar | 65 |
| 3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit | 65 |
| 3.1.4. Kimyasallar ve çözeltiler | 65 |
| 3.1.5. Potansiyostat..... | 66 |
| 3.2. Yöntemler | 67 |
| 3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler..... | 67 |
| 3.2.1.a. Dönüşümlü voltametri tekniği | 67 |
| 3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri | 70 |
| 3.2.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... | 70 |
| 3.2.2.b. X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi..... | 72 |
| 3.2.2.c. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)..... | 73 |
| 3.2.2.d. Raman spektroskopisi..... | 75 |
| 3.2.2.e. Enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS veya EDX)..... | 77 |
| 3.2.2.f. Fotoakım ölçümleri | 78 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 80 |
| 4.1. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Elektrokimyasal Depozisyonu | 81 |
| 4.2. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu..... | 86 |
| 4.2.1. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin yapısal analizi | 86 |
| 4.2.1.a. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XRD ile yapısal analizi | 86 |
| 4.2.1.b. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XPS ve EDS ile analitik analizi | 93 |
| 4.2.1.c. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin raman analizi | 99 |
| 4.2.2. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin morfolojik karakterizasyonu | 101 |
| 4.2.3. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu | 116 |
| 4.3. ZnO/ERGO Nanokompozitlerinin CdS Kuantum Parçacıkları İle Dekorasyonu..... | 122 |
| 4.3.1. ZnO /ERGO kompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS kuantum parçacıkları ile dekorasyonu | 122 |

| | |
|--|------------|
| 4.4.CdS Kuantum Parçacık Dekore Edilmiş ZnO/ERGO Nano kompozitlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu | 125 |
| 4.4.1. ITO-ERGO/ZnO/CdS kompozit filmlerinin XRD ile yapısal analizi | 125 |
| 4.4.2. ITO-ERGO/ZnO/CdS kompozit filmlerinin XPS ve EDS ile analitik analizi | 127 |
| 4.4.3. ZnO/ERGO/CdS nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu | 131 |
| 4.4.4. ZnO/ERGO/CdS nanokompozitlerinin optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu | 133 |
| 5. SONUÇ | 139 |
| KAYNAKLAR | 147 |
| ÖZGEÇMİŞ | 155 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|----------------|--|
| ° | Derece |
| Å | Angstrom |
| cm | Santimetre |
| d | Ortalama partikül boyutu |
| dk | Dakika |
| E | Enerji |
| E _f | Bantlar arası boşluk |
| eV | Elektron volt |
| g | Gram |
| J | Joule |
| K | Kelvin |
| M | Molar |
| meV | Mili elektron volt |
| mL | Mililitre |
| mV | Milivolt |
| nm | nano metre |
| Vs | Voltsaniye |
| θ | X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı |
| µA | Mikroamper |
| µM | Mikromolar |
| Ω | Ohm |

Kısaltmalar

| | |
|------|------------------------------|
| CNT | Karbon nanotüp |
| DSSC | Boya duyarlı güneş hücreleri |

| | |
|-------|--|
| ERGO | Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit |
| ITO | İndiyum kalay oksit |
| PEC | Fotoelektrokimyasal hücreler |
| PV | Fotovoltaik teknolojisi |
| QD | Kuantum nokta |
| QDSSC | Kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| UV | Ultra viyole |
| XPS | X-Ray fotoelektron spektroskopisi |
| XRD | X-ışını kırınım difraktometresi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Birinci (I), ikinci (II) ve üçüncü nesil (III) fotovoltaik teknoloji için verimlilik ve maliyet grafiği | 3 |
| Şekil 1.2. Tipik QDSSC'lerin çalışma mekanizması | 7 |
| Şekil 1.3. (a) iletken , (b) yarıiletken ve (c) yalıtkanlar maddeler için enerji bantları | 9 |
| Şekil 1.4. Bazı yarı iletkenlerin iletken bant durumları | 10 |
| Şekil 1.5. ZnO'e ait hekzagonal würtzit yapısının gösterimi | 12 |
| Şekil 1.6. ZnO kristal yapılarının çubuk ve top gösterimi | 13 |
| Şekil 1.7. Karbon allotropları..... | 16 |
| Şekil 1.8. Tüm grafit formların temeli | 17 |
| Şekil 1.9. Grafen ve metal oksitler arasındaki sinerjik etkilerle grafen/metal oksit kompozitlerin şematik hazırlanması..... | 20 |
| Şekil 1.10. Grafen tabanlı nanokompozit malzemelerinin farklı yapılarının şematik gösterimi | 21 |
| Şekil 2.1. ERGO sentezinde elektrokimyasal indirgeme yaklaşımının şematik gösterimi | 27 |
| Şekil 2.2. Au elektrot üzerinde GO süspansiyonunda GO'in doğrudan indirgenmesine ait 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınan voltamogram | 28 |
| Şekil 2.3. (a) grafit yüzeyi (b) grafit üzerinde buharlaştırılmış GO ve (c) grafit üzerinde ERGO in FESEM görüntüleri..... | 29 |
| Şekil 2.4. (a ve b) GCE üzerinde ERGO'in SEM görüntüsü (c) ERGO'in TEM görüntüsü (d) ERGO'in HRTEM görüntüsü ve ERGO'in katlanmış kenarındaki ardışık tabakalar arasındaki mesafeleri göstermektedir..... | 30 |
| Şekil 2.5. (A) ERGO'nun SEM görüntüsü. (B) UV ışın spektrumu $20 \mu\text{g}^{-1}$ (a) GO and (b) ERGO. Sağ üstteki fotoğraflar GO ve ERGO çözeltisinin görüntüsünü gösterirken, sol alttaki fotoğraf ise ERGO'in çözeltisini göstermektedir. (C) Farklı pH'lar altında GO'in ve ERGO'in Zeta Potansiyeli. | 31 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.6. 10 mV.s ⁻¹ 'de 0,5M Et ₄ NBF ₄ içeren organik solventlerde FTO ve GO (0,1 mg)/FTO elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları..... | 32 |
| Şekil 2.7. Sıcaklığının X-ışını kırınım desenlerine etkisi | 34 |
| Şekil 2.8. Çeşitli katodik potansiyellerde (a) -0,8V (SCE), (b) -1,0V (SCE), (c) -1,2V (SCE) hazırlanan ZnO filmlerinin X-ışını kırınım modelleri..... | 36 |
| Şekil 2.9. Banyo sıcaklığı 80°C (a) -0,8V (SCE), (b) -0,9V (SCE), (c) -1,1V (SCE)'de çeşitli katodik potansiyellerde biriktirilen ZnO filmlerin SEM görüntüleri | 37 |
| Şekil 2.10. CdS ince film için SILAR tekniği | 38 |
| Şekil 2.11. CdS ince filmin X-ışını kırınımı deseni..... | 39 |
| Şekil 2.12a. CdS ince filmin absorpsiyon spektrumu..... | 40 |
| Şekil 2.12b. CdS ince filmin hv karşı (ahv) ² grafiği..... | 40 |
| Şekil 2.13. CdS ince filmlerin SEM görüntüsü | 41 |
| Şekil 2.14. Depozisyon için döngü sayısı ile kalınlık değişimi | 42 |
| Şekil 2.15. Au (111) substratının (a) 0,005 M Na ₂ S ve 0,15 M EDTA ,(b) 0,050 M CdSO ₄ ve 0,1 M KCl (c) 0,050 M CdSO ₄ ve 0,15 M EDTA Çözelti içerisinde 100 mV.s ⁻¹ 'de kaydedilen dönüşümlü voltamogramları | 43 |
| Şekil 2.16. Şekil 2.15 a ve c'de gösterilen voltamogramların üst üste çakıştırılması | 44 |
| Şekil 2.17. ITO kaplı kuvars substratlar üzerinde çeşitli zamanlarda biriken CdS filmlerinin UV-görünür spektrumları..... | 45 |
| Şekil 2.18. Çeşitli sürelerde depozit edilen CdS filmlerinin hv ye karşı (αhv) ² grafiği | 46 |
| Şekil 2.19. PH = 5'de 2 saat boyunca biriktirilen CdS ince filminin EDS spektrumu..... | 47 |
| Şekil 2.20. (a) Modifiye edilmemiş ITO, (b) RGO/ITO, (c) ZnO/ITO ve (d) ZnO-RGO/ITO üzerinde 0,1 M HCl'de 0,5 µM Hg ²⁺ için kaydedilen DPV. (e) 0,1 M HCl'de Hg ²⁺ 'sız ortamda ZnO-RGO / ITO'in DPV'si | 48 |
| Şekil 2.21. (A, B) ZnO ince film ve (C, D) ZnO-RGO ince filmin SEM görüntüleri | 49 |
| Şekil 2.22. Grafit, GO, ZnO ve RGO/ZnO'in XRD spektrumları..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Şekil 2.23. RGO filmlrinin üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ZnO'in SEM görüntüleri..... | 52 |
| Şekil 2.24. a-d Örneklerinin XRD spektrumları | 53 |
| Şekil 2.25. RGO filminin ve RGO filminin üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ZnO NR'lerin (RGO/ZnO NR) raman spektrumları..... | 53 |
| Şekil 2.26. (a) ZnO'in SEM görüntüsü (b) ZnO/RGO ve ZnO nanotellerinin genişletilmiş bir görüntüsü (c) ZnO/RGO/CdS (d) ZnO/RGO/CdS heteroyapısının EDS spektrumu..... | 55 |
| Şekil 2.27. ZnO/GO ve ZnO/RGO fotokatalistlerinin Raman spektrumları | 56 |
| Şekil 2.28. (a) ZnO/GO ve (b) ZnO/RGO/CdS'ün C1 XPS spektrumları..... | 57 |
| Şekil 2.29. Karbon yüzey, ZnO, ZnO/RGO, ZnO/CdS ve ZnO/RGO/CdS heteroyapının UV-vis DRS | 58 |
| Şekil 2.30. ZnO, ZnO/RGO, ZnO/CdS ve ZnO/RGO/CdS'ün fotoakım eğrileri | 59 |
| Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre sisteminin şeması..... | 61 |
| Şekil 3.2. İndium kalay oksit (ITO) çalışma elektrotları | 63 |
| Şekil 3.3. Ag/AgCl referans elektrodu..... | 64 |
| Şekil 3.4. Platin tel karşıt elektrotlar..... | 65 |
| Şekil 3.5. Bir potansiyostat düzeneği..... | 67 |
| Şekil 3.6. Dönüşümlü voltametri tekniğinde (a) çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel ve (b) oluşan akım-potansiyel eğrisi..... | 68 |
| Şekil 3.7. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar ve temel reaksiyonları | 69 |
| Şekil 3.8. SEM cihazının çalışma prensibi | 70 |
| Şekil 3.9. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi | 73 |
| Şekil 3.10. Bir XPS sisteminin şematik gösterimi..... | 75 |
| Şekil 3.11. $\lambda=488$ nm ($\sigma=20492$ cm ⁻¹) lazer ile uyarılmış karbon tetraklorür (CCl ₄)'ün raman spektrumu | 76 |
| Şekil 3.12. GO ve elektrokimyasal indirgenmiş GO'in Raman spektrumları. | 77 |
| Şekil 3.13. ZnO/CdS'ün SEM görüntüsü ve EDS spektrumları..... | 78 |
| Şekil 3.14. Fotoakım için kullanılan düzeneğin şeması..... | 79 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.1. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M KNO ₃ içeren çözeltide (pH:4) ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram..... | 83 |
| Şekil 4.2. GO ve 0,1 M KNO ₃ içeren pH'sı 4 olana asetat tamponu içerisinde ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram..... | 84 |
| Şekil 4.3. ZnO'nin üç farklı doğal kristal yönelimine ait birim hücre gösterimleri | 87 |
| Şekil 4.4. GO ve 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisinde ITO elektrot üzerinde a) -900 mV ve b) -1300 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO filmlerine ait XRD difraktogramları..... | 90 |
| Şekil 4.5. GO içeren ve içermeyen 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M KNO ₃ çözeltilerinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO ve ZnO/ERGO filmlerine ait XRD difraktogramları..... | 91 |
| Şekil 4.6. GO içeren ve içermeyen 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M KNO ₃ çözeltilerinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO filmlerininin (a) tavlama öncesi ve (b) sonrasına ait XRD difraktogramları. | 93 |
| Şekil 4.7. ITO elektrot üzerinde 0,3 M Zn ²⁺ iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO ₃ içeren çözeltiden -1100 mV'da elektrodepozit edilen ZnO/ERGO ince filmine ait a) Genel tarama b) C 1s'nin c) Zn 2p'nin d) O 1s'in XPS spektrumları | 97 |
| Şekil 4.8. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait EDS spektrumu | 98 |
| Şekil 4.9. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait Raman spektrumu | 99 |
| Şekil 4.10. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -500 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO'e ait a) düşük büyütme (5000x) b) yüksek büyütme (30000x) SEM görüntüleri..... | 102 |
| Şekil 4.11. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen | |

| | |
|--|-----|
| ZnO'e ait a) düşük büyütme (5000x) b) yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüleri..... | 104 |
| Şekil 4.12. 0,1 M KNO ₃ ve GO (1 mg/ml) çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ERGO tabakasına ait a) düşük büyütme (8000x) b) yüksek büyütme (27000x) SEM görüntüleri | 105 |
| Şekil 4.13. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve GO içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait SEM görüntüleri..... | 107 |
| Şekil 4.14. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve GO içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde a) -900 mV ve b) -1300 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait SEM görüntüleri | 108 |
| Şekil 4.15. a) 0,1 M ve b) 0,5 M Zn ²⁺ iyonlarını ve GO içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait SEM görüntüleri | 110 |
| Şekil 4.16. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve GO içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerinin a) 200°C ve b) 600°C sıcaklıklarda tavlandıktan sonraki FE-SEM görüntüleri..... | 111 |
| Şekil 4.17. 0,3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ ve GO içeren 0,1 M KNO ₃ çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerinin 400°C sıcaklıklarda tavlandıktan sonraki çeşitli büyütmelelerdeki FE-SEM görüntüleri | 113 |
| Şekil 4.18. ITO elektrot üzerinde depozit edilen ve 400°C'de tavlanan ZnO/ERGO filmine ait a) absorpsiyon spektrumu b) optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği..... | 116 |
| Şekil 4.19. Kesikli yapay güneş ışığı altında ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO filmlerinin 0,24 M Na ₂ S ve 0,35 M Na ₂ SO ₃ çözeltisi içindeki fotoakım geçişleri..... | 121 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.20. SILAR yöntemiyle farklı çevrimlerde CdS modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotların yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları. | 124 |
| Şekil 4.21. ITO-ERGO/ZnO ve ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotların XRD spektrumları..... | 127 |
| Şekil 4.22. CdS/ZnO/ERGO kompozit filmlerinin a) Cd3d, b) S2p, c) O1s d) Zn2p e) C1s, ve bölgelerine ait XPS spektrumları..... | 130 |
| Şekil 4.23. ITO-ERGO/ZnO/CdS nanokompozitinin EDS spektrumu. | 131 |
| Şekil 4.24. CdS/ZnO/ERGO kompozitine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. | 132 |
| Şekil 4.25. ERGO, CdS, ZnO, ZnO/ERGO ve ZnO/ERGO/CdS nanokompozitlerine ait UV-görünür bölge spektrumları (iç grafik: optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği) | 135 |
| Şekil 4.26. ZnO, CdS, ZnO/ERGO ve ZnO/ERGO CdS elektrotların yapay güneş ışığı altında Nyquist diyagramları | 136 |
| Şekil 4.27. CdS nanoparçacıklarıyla dekore edilen ITO-ERGO/ZnO ve sadece ZnO/ERGO elektrotlarının 0,24 M Na ₂ S+0,35 M Na ₂ SO ₃ elektroliti içerisinde yapay görünür ışık altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları | 138 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 1.1. ZnO'in fiziksel özellikleri..... | 13 |
| Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanış yöntemleri | 66 |
| Çizelge 4.1. GO, ERGO ve ZnO/ERGO'e ait C _{1s} XPS piklerinin dekonvülyasyonu ile elde edilen fonksiyonel grupların yüzde dağılımları..... | 95 |



1. GİRİŞ

Enerji, günümüzde ve özellikle gelecekte insanlıkla ilgili hayati öneme sahiptir. Enerji ihtiyacı için fosil yakıtların aşırı tüketimi, küresel bir enerji krizine ve çevre kirliliği sorunlarına yol açmıştır. Bu nedenle, bu sorunları çözebilmek için yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur. Büyük ölçekli talebi karşılamak için farklı enerji kaynakları araştırılmaktadır. Bu kaynaklar; rüzgâr türbinleri, hidroelektrik, dalga, gelgit enerjisi ve güneş pilleridir. Bu tür enerji kaynakları arasında, güneş enerjisi, sonsuz bir enerji kaynağı ve çevre dostu gibi avantajlarından dolayı artan enerji talebine çözüm olarak büyük ilgi görmektedir. Güneş, gezegenimizin enerji ihtiyacını önemli miktarda sağlamaktadır. Yılda 3×10^{24} J olmak üzere güneş tarafından sağlanan enerji küresel talepten yaklaşık olarak 10.000 kat daha fazladır. Diğer bir deyişle, dünya yüzeyinin %0,1'lik alanında %10 verime sahip güneş pili tarlası oluşturulması, bugün ki enerji ihtiyacının tamamını karşılayacaktır.

Fotovoltaik (PV) sistemi kullanılarak oluşturulan güneş pili, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilir ve dönüştürdüğü bu enerjiyi bir bataryada kimyasal enerji olarak depolayabilir. Fotovoltaik sistemlerin temiz ve düşük maliyetli olması tüm yenilenebilir enerji teknolojilerinin umut verici kaynağı olmuştur (Hagfeldt *et al.* 2010). Güneş enerjisinin dönüşüm veriminin iyi olması için, kullanılan yarıiletkenin bant aralığı enerjisi 2,2 eV'dan küçük olmalıdır. Bu aralıktaki enerjiye sahip olan yarıiletken materyallerin sulu ortamda fotokimyasal olarak kararlı olmaması en büyük dezavantajlarıdır. Bu dezavantajlardan ve toksik özelliklerinden dolayı bazı yarıiletkenlerin (GaAs, InAs, InP, Cd ve Pb bileşikleri vs.) kullanımı sınırlıdır. Fotokimyasal hücre sistemlerinde kararlı bir davranış sergileyen ZnO, Cu₂O ve Fe₂O₃ gibi yarıiletkenler bu malzemelere göre daha yaygın olarak kullanılabilir. Bu yarıiletken malzemeler, toksik özellik göstermemeleri ve kimyasal kararlılıklarından dolayı en ideal malzeme olarak bilinmektedirler.

Bilindiği gibi metallerde değerlik elektronları gevşek bir şekilde çekirdeğe bağlı olduğu için, metaller iyi bir elektrik iletkenliğine sahipler ama oksijenle tepkimeye girdiğinde

ve metal oksit formunu oluşturduğu zaman değerlik elektron veya elektronları oksijen tarafından absorbe edildiği için metaller değerli bir şekilde elektrik iletkenliği gösteremediklerinden dolayı düşük bir iletkenlik performansı sergilemekte ve bu da bir dezavantaj olarak kabul edilir, ayrıca metal oksitlerin performansı küçük yüzey alanıyla sınırlıdır, bu sorunları gidermek için grafen metal oksit kombinasyonu yapılmaktadır, bu kombinasyon metal oksitlerin spesifik yüzey alanlarının gelişmesinde ve iyonik ve elektrik iletkenliklerinin artırılmasında önemli rol oynamaktadır (Khan *et al.* 2015).

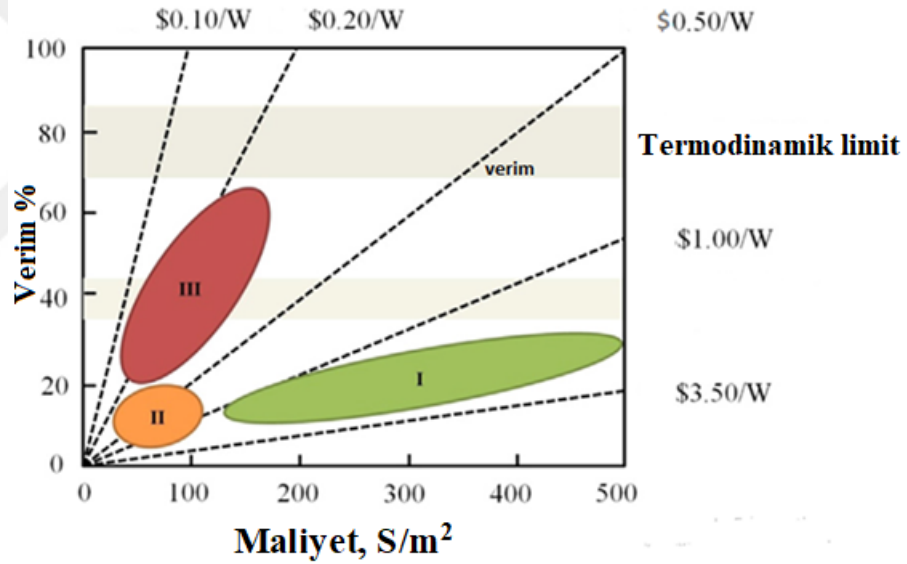
Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların temel amacı; metal oksitlerin bant aralığı enerjilerini ve yük transfer özelliklerini iyileştirmektir. Elektrokimyasal metot kullanarak nano boyutta malzeme hazırlanabilir ve böylece görünür bölge spektrumunun büyük bir kısmı hasat edilebilir.

1.1. Güneş Hücreleri

Güneş hücresinin kronolojik tarihçesi incelendiğinde, ilk olarak Bell Labs tarafından 1954 yılında kristal silikon malzemesinden yapılan güneş pilinin ortaya çıkmasından bu yana, güneş pili teknolojisinin çok hızlı bir gelişme içerisinde olduğu görülmektedir (Chapin *et al.* 1954). Güneş hücreleri malzeme ve teknoloji gelişimine göre, üç başlık altında sınıflandırılabilirler.

Birinci nesil güneş pilleri; monokristal bir yarıiletken olan silisyum üzerine kurulu fotovoltaiik aygıtlardır (Jun *et al.* 2013). Silikon güneş pilleri en kullanışlı fotovoltaiik aygıtlardır ve mevcut güneş paneli sistemlerinin %90'ından fazlasını oluştururlar. İkinci nesil güneş pillerini, amorf silikon, bakır indiyum galyum selenit (CIGS), GaAs ve CdTe temelli ince film malzemeleri oluşturur (Wu 2004; Jackson *et al.* 2011). İnce film güneş pili üretimi, malzeme tasarrufu ve daha düşük bir işleme sıcaklığının nedeniyle daha az maliyetlidir. İkinci nesil güneş pilleri, silikon tabanlı güneş pillerinden daha düşük verimlilikte (%14'ten az) olduğu için yeni nesil güneş pili araştırmaları devam etmiştir.

Üçüncü nesil güneş pilleri, hala bilimsel olarak araştırma aşamasında ve gelişmekte olan güneş pilleri olarak tanımlanmaktadır (Gratzel 2009; Hagfeldt *et al.* 2010). Üretim maliyeti büyük ölçüde azaltılabilen yeni malzemeler ve yapılar kullanılarak oluşturulan bu güneş hücrelerinin gelişimi ile daha yüksek verimli bir güneş pili elde etmek mümkündür. Günümüzde, üçüncü nesil güneş pillerine boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik/polimer güneş pilleri (OSC), perovskit güneş pilleri (PSC) ve kuantum parçacık tabanlı güneş pilleri (QDSSC) örnek gösterilebilir (Jun *et al.* 2013). Son yirmi yılda, üçüncü nesil güneş pilleri muazzam bir araştırma ilgisi çekmiş ve hızlı bir şekilde gelişmiştir. Şekil 1.1'de birinci, ikinci ve üçüncü nesil PV teknolojileri için verim-maliyet grafiği gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Birinci (I), ikinci (II) ve üçüncü nesil (III) fotovoltaiik teknoloji için verimlilik ve maliyet grafiği

1.1.1. Birinci nesil güneş hücreleri

Güneş hücre sistemlerinde ticari olarak daha çok tercih edilen yapı silisyum (Si) tabanlı p-n eklem diyot güneş hücresi yapısıdır (Li *et al.* 2006). Tek veya çok kristalli p-n eklem silikon hücreleri en yaygın PV dönüştürücülerdir. Silisyum oksit yüksek sıcaklık ortamında karbon ile girdiği reaksiyon sonucunda yaklaşık %98 saflıkta silisyum (Si),

karbonmonoksit ve karbondioksit elde edilir. Silisyumun saflaştırılmasından sonra sıcaklık 1400°C'ye çıkartılarak silisyum eriyik haline getirilir. Daha sonra bu eriyik farklı yöntemler ile soğutma işlemine tabi tutulduğunda tekli veya çoklu kristaller elde edilmektedir. Elde edilen bu yapılar güneş hücrelerinin alt yapısı olan silisyum pullar üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Silikon tabanlı güneş hücrelerinin verimi laboratuvar ortamında %20'nin üzerindeyken, endüstride yaklaşık olarak %15 civarındadır. Bunun yanı sıra silisyum tabanlı güneş pilleri kararlılık, dayanıklılık gibi avantajlara da sahiptir. Fakat yüksek üretim maliyeti, yüksek saflık gereksinimleri ve zararlı kimyasalların kullanılması silisyum güneş hücresinin yaygınlaşmasını engellemiştir (Ooyama and Harima 2009). Bu sebeplerden dolayı daha ucuz ve çevre dostu olan güneş hücresi sistemlerine ihtiyaç duyulmuştur.

1.1.2. İkinci nesil güneş hücreleri

İkinci nesil güneş hücreleri, inorganik ince filmlere dayalı PV cihazlardır. İkinci nesil PV cihazları daha ucuzdur, ancak birinci nesil güneş hücrelerinden daha az verimlidir (%14) (Shockley and Queisser 1961). İnorganik ince film güneş hücreleri ilk defa 1970 yılında amorf silisyum materyali kullanılarak çalışılmıştır. Laboratuvar ortamında yaklaşık %14 verim elde edilirken modül olarak %4 ile %8 arasında bir verimlilik elde edilmiştir (Yang *et al.* 1997). İkinci nesil güneş hücreleri yapımında verimi daha da arttırabilmek için bakır indinyum diselenit (CIS) ve CdTe gibi yarıiletkenler çok fazla kullanılmıştır. Ancak bu yarıiletkenlerin bant aralığının değiştirilmesindeki zorluklar, vakum ortamındaki üretim işlemleri, maliyet ve çevre kirliliğine sebep olması nedeniyle çok fazla tercih edilmemişlerdir (Fthenakis *et al.* 1995). Bu inorganik güneş hücreleri, geleneksel şebeke elektriği ile rekabet etmek için hala çok pahalıdırlar. Organik veya polimer malzemeler kullanılarak yapılan alternatif yaklaşımlar, düşük maliyet, hafiflik ve esneklik nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Liu *et al.* 2012).

1.1.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri

Birinci nesil güneş pillerinin dezavantajı yüksek üretim maliyeti ve çevresel kirliliktir. İkinci nesil güneş pillerinin daha düşük üretim maliyeti avantajı olsada, düşük verimlilikleri dolayısıyla bilim insanları daha yüksek verimlilikde güneş hücresi geliştirmek için araştırmalarını sürdürmüşlerdir. Düşük üretim maliyetlerine sahip yüksek verimli cihazlar, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), kuantum parçacık duyarlı güneş hücreleri (QDSSC) ve organik güneş hücreleri gibi üçüncü nesil güneş hücrelerinin ilerlemesi ile mümkündür. QDSSC'ler, silisyum tabanlı hücrelere göre düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek verimliliğe sahip olmasından dolayı son yıllarda ilgi görmüşlerdir.

QDSSC'ler, Oregon ve Greatzel tarafından ilk kez 1991 yılında DSSC'lerin türevleri olarak gösterilmişlerdir (Tian *et al.* 2014; Shen *et al.* 2016). QDSSC'ler ve DSSC'ler arasındaki fark, güneş ışığını absorblamak için kullanılan materyallerdir. QDSSC'lerde kullanılan materyal inorganik bir yarıiletken malzeme olan kuantum parçacık (QD), DSSC'lerde ise organik boya molekülü veya bir metal organik kompleks materyalidir (Emin *et al.* 2011). DSSC'lerin yüksek veriminden ilham alınarak geliştirilen CdS, CdSe, PbS, PbSe, InP ve InAs QD'lar, boyut ve şekle bağlı absorpsiyon özelliklerinden dolayı QDSSC uygulamalarında fotoaktif malzeme olarak kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2010).

QDSSC'ler, soğurucu (absorplayıcı) malzeme olarak kullanılan QD'ların boyutlarını değiştirerek soğurulacak dalga boyunu değiştirmeye imkân tanıyan bir güneş hücresi tasarımıdır (Kamat 2008). Yasak enerji bant aralığı (kuantlaşma özelliği), yüksek ekstinksiyon (emisyon) katsayısı, darbeli iyonizasyon ile tek bir fotonla etkileşmesi sonucu çoklu eksiton üretimi (MEG), su ve oksijene karşı yüksek kararlılık gibi sıradışı optik ve elektriksel (opto elektronik) özelliklerinden dolayı, organik boyalar yerine foto duyarlı olarak yarıiletken QD'lar kullanılmaktadır. QDSSC'lerin teorik fotovoltaj dönüşüm verimliliği (PCE), QD'ların MEG etkisi açısından, Shockley-Queisser

sınırına göre yarıiletken güneş hücrelerinden (%31) çok daha yüksek değerlere (%42'ye kadar) ulaşabilir (Sero *et al.* 2009; Tian *et al.* 2014; Tian *et al.* 2016).

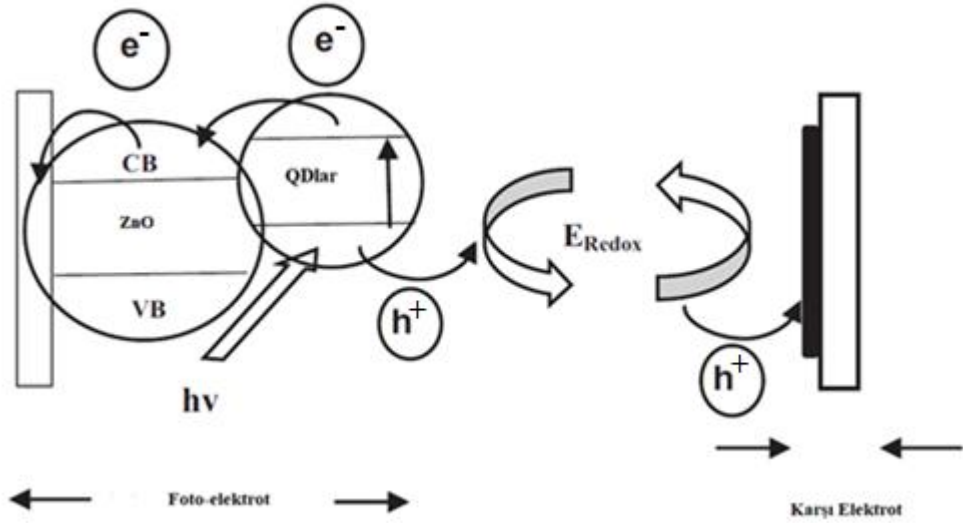
QD materyalleri gibi inorganik yarıiletkenler, sıra dışı optik özelliklerinden dolayı yeni nesil sensitizörler için boyaların bir alternatifi olarak kullanılabilirler (Vogel *et al.* 1994; Choi Hongsik *et al.* 2013). Ayarlanabilir bant boşluklarına sahip QD'lar, güneş spektrumunun kızılötesi (IR) bölgelerine görünür ışık enerjisini hasat etmek için alternatif bir yol sunmuştur (Ruhle Sven *et al.* 2010; Zhu Guang *et al.* 2011). QD'lar ayrıca, çoklu eksiton üretimi, yüksek molar sönmüleme katsayıları, yeterli fotostabilite ve uygun boyut bağımlılığı gibi rekabet özelliklerine sahiptirler, bu da güneş hücreleri üzerinde yapılacak çalışmalarda potansiyel bir araştırma konusu olmuştur.

1.1.4. QDSSC'lerin çalışma mekanizması

Shockley-Queisser sınırı olarak da bilinen fotovoltaik dönüşüm verimliliği için termodinamik limit, 1 güneş aydınlatması altında tek bir güneş hücresi için %33'tür. Son zamanlarda, bu limiti aşma girişimleri DSSC'leri ve QDSSC'leri içeren fotoelektrik kimyasal güneş pili gibi üçüncü nesil sistemlerin ortaya çıkışı ile gerçekleştirilmektedir. Bir QDSSC'si, dar bant aralıklı yarıiletken nano kristal, karşıt elektrot ile duyarlı hale getirilen mezo gözenekli geniş bant aralıklı yarıiletken (genellikle TiO_2 veya ZnO) ve redoks elektrolit çözeltisinden meydana gelmektedir (Hod *et al.* 2014). QD'lar, bir ekzitonun Bohr yarıçapına eşdeğer boyutlara yakın 3D sınırlı yarıiletken nanopartiküllerdir. Yarıiletken nanopartiküllerin boyutları ekziton Bohr yarıçapına yakın veya daha kuvvetli olduğundan, yük taşıyıcısının davranışı değişir ve kuantum sınırlama etkisi baskındır (Baskoutas and Terzis 2006). Bu etki, QD'ların boyut ve şeklini ayarlayarak malzemenin optik ve elektriksel özelliklerinin ayarlanmasını sağlar. Ekziton Bohr yarıçapının değeri farklı malzemeler için farklıdır: 2,2 nm (ZnO), 3,1 nm (CdS), 4,2 nm (Si), 6,1 nm (CdSe), 20,4 nm (PbS) ve 67,5 nm (InSb) (Talapin DV. 2012). Daha büyük bir ekziton Bohr yarıçapı daha güçlü kuantum sınırlama etkisi ile sonuçlanır. İkinci önemli ölçekleme parametresi de Broglie dalga boyudur. Kuantum sınırlama etkisi, yarıiletken nanopartikülün boyutu, yığın yarıiletken içerisindeki yük

taşıyıcıların (elektronlar ve delikler) de Broglie dalga boyuna yaklaştığı zaman meydana gelir. Yığın yarıiletken içerisindeki elektronlar, 10 -100 nm aralığında bir de Broglie dalga boyuna sahiptir. Kuantum sınırlama etkisi, $E_g = 1/r^2$ ile verilen kuantum parçasının büyüklüğüne bağlı olarak enerji bandı boşluk farklarına yol açar. Daha küçük QD'lar daha büyük bant genişliği enerjilerine sahiptir. Böylece, küçük boyutlu QD'lari uyarmak için büyük boyutlu QD'lardan daha fazla enerji gerekir. Büyük dalga boyundaki QD'lar kırmızıya kaymış bir enerji spektrumuna sahipken, küçük dalga boyundaki QD'lar maviye kaymış bir spektruma sahiptir.

QDSSC'nin çalışma prensibi, Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Bir QDSSC ayrıca, iletkenlik için aralarında bir elektrolit bulunan iki elektrottan oluşan bir foto elektrokimyasal hücre olarak bilinir. FTO / ITO ile kaplanmış cam genellikle her iki elektrot için tercih edilen substrattır (Zhang and Cao 2011).



Şekil 1.2. Tipik QDSSC'lerin çalışma mekanizması

Işık aydınlatması üzerine, hassaslaştırıcı malzemenin valans bandında bulunan elektronlar, fotonları soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu uyarılmış elektronlar, fotoanodun iletkenlik bandına enjekte edilir ve holler, redoks elektrolitine aktarılır. Elektronlar harici bir devre üzerinden karşı elektrotuna (CE) ulaşır. Duyarlaştırıcı

tabakası, redoks aracılığı ile elektronu kabul eder ve okside redoks aracılığı, karşı elektrotta doğru yayılır (Zhang and Cao 2011).

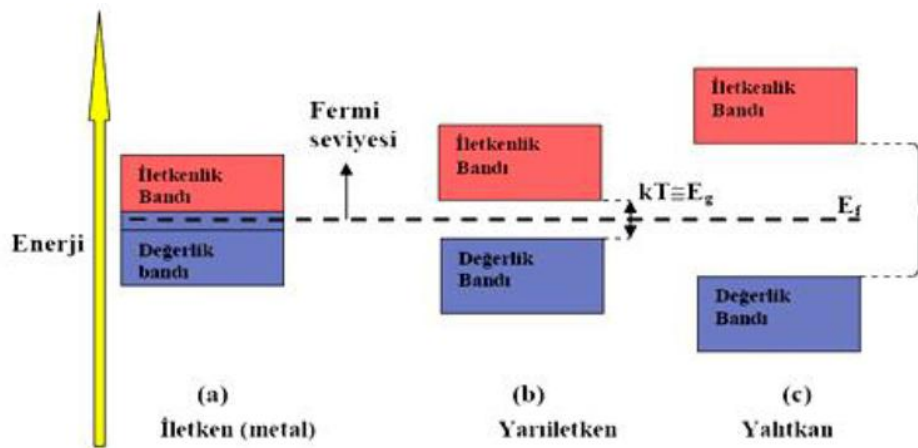
Duyarlılaştırıcı olarak geniş bant aralıklı geleneksel TiO₂ ve ZnO yarıiletken gözenekli nanokristalin filmler hem DSSC'lerde hem de QDSSC'lerde kullanılmıştır. Yüksek elektron mobilitesine sahip olduğundan dolayı ZnO, bir foto elektrot olarak mükemmel bir aday malzeme olarak kabul edilmektedir. Buna ek olarak, ZnO yarıiletkeni kolayca NRs ve NWs gibi anizotropik yapılar oluşturabilir. ZnO, direkt elektron taşıma için kısa ulaşım mesafeleri sağlayarak ZnO NRs'in yapısı için omurga görevi görebilir. Ayrıca, 1D yapısına (YR ve NW) dayanan QDSSC'ler, düşük yüzey alanlarından dolayı, QD yüklenmelerinin azalmasına yol açması nedeniyle beklendiği kadar yüksek mevcut dönüşüm verimliliğine ulaşmamıştır. Nanopartikül ile birleştirilmiş ZnO NR'lerin hiyerarşik yapıları, DSSC performansını arttırmanın etkili bir aracı olarak tanımlanmıştır. QDSSC'ler DSSC'lerden biraz farklı yapıya sahip olmalarına rağmen, hiyerarşik olarak yapılandırılmış fotoelektrodun montaj yöntemi ile QDSSC'lerin performansında iyileştirilmelere neden olacağı öngörülmüştür (Tian *et al.* 2014).

1.2. Yarıiletkenler

Bütün materyaller; elektrik enerjisine gösterdikleri tepkiye bağlı olarak başlıca 3 gruba ayrılırlar. Bu gruplar; iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak tanımlanır. Yalıtkanlar, normal koşullar altında elektrik akımını iletmeyen malzemedir. Yalıtkan malzemelerde, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında büyük boşluk bulunur. Bu nedenle elektronların iletkenlik bandına geçişi zordur. İletkenler, elektrik akımını kolayca ileten ve çoğu metallere oluşmuş malzemelerdir. En iyi iletkenler, bakır (Cu), gümüş (Ag), altın (Au) ve alüminyum (Al) gibi tek elementli materyallerden oluşmaktadır; bunlar, atomlara çok zayıf bir şekilde bağlı tek bir değerlik elektronuna sahip atomlar ile karakterize edilir. İletkenlerde, iletkenlik bandı değerlik bandı ile çakışır ve elektronlar, katı içindeki serbestçe dolaşabilir ve değerlik bandındaki boş deliklere geçebilir (Kondarides 2010). İletkenlerin elektrik direnci çok düşük bir değere sahiptir.

İletkenlerde, valans elektronları iletkenlik bandında serbestçe hareket etmektedir (Kurbanoglu 2006).

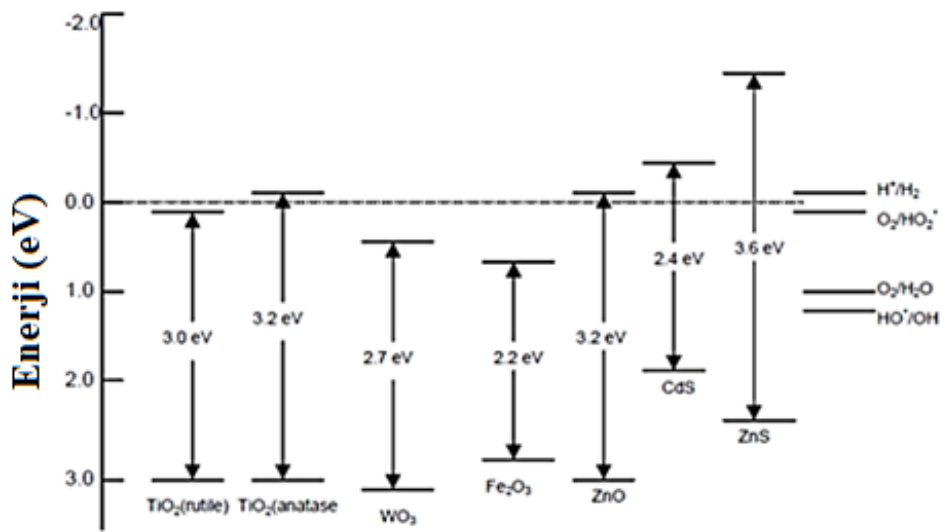
Yarıiletkenler, elektrik akımı iletme konusunda iletkenler ve yalıtkanlar arasında bulunan bir malzemedir. Tek elemanlı yarıiletkenler antimon (Sb), arsenik (As), astatin (At), bor (B), polonyum (Po), tellür (Te), silikon (Si) ve germanyumdur (Ge). Ayrıca galyum arsenit, indiyum fosfid, galyum nitrid, silikon karbür ve silikon germanyum gibi bileşik yarıiletkenler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek elemanlı yarıiletkenler, dört valans elektronlu atomlarla karakterize edilir. Yaygın olarak bilinen yarıiletken metal oksitlere örnek olarak ZnO, Fe₂O₃, TiO₂, CdS ve ZnS bileşikleri verilebilir (Linsebigler *et al.* 1995; Gadzhiev 2003). Şekil 1.3'te iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar için enerji bantları şematik olarak gösterilmiştir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji aralığı bulunmayan malzemelere iletken, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı elektronların atlayabileceği kadar küçük olan malzemelere yarıiletken ve elektronların atlayamayacağı kadar büyük olan malzemelere yalıtkan denir (Sarıkaya 2003).



Şekil 1.3. (a) iletken , (b) yarıiletken ve (c) yalıtkan maddeler için enerji bantları

Yarıiletkenler normal halde yalıtkandırlar. Fakat optiksel uyarılma, ısıl işlem uygulaması, manyetik etki altında bırakma gibi yöntemlerle yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Bu şekilde bir miktar valans elektronu serbest hale geçer ve

böylece yarıiletkenler belirli oranda iletkenlik özelliği kazanır. Yarıiletkenlerin bu yöntemlerle iletkenlik özelliği kazanması geçici olup dış etki kalkınca valans elektronlar tekrar eski haline döner. Ayrıca, bu tür yarıiletkenlerin içlerine bazı özel maddeler doplanarak da iletkenlikleri artırılabilir (Yanış 2008). Bir yarıiletkene yeterli miktarda enerji verildiğinde, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması ile yarıiletkenler iletken hale gelmektedir. Bu uyarılma ile değerlik bandında boşluklar bırakılmaktadır ve bundan dolayı elektron-boşluk çiftleri (EHPs) oluşmaktadır. Bu elektron-boşluk çiftleri iyi bir etkileşim halinde olduğunda “eksiton” olarak adlandırılır (Çoğal 2009). Yarıiletkenlerin iletkenliği, elektronların termal uyarımıyla artırılabilir. Yani, yarıiletkenlerin çoğunda elektrik iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Buna iyi bir örnek olarak ZnO verilebilir. ZnO’ın elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça artmaktadır. Yarıiletkenlerde fotonların enerjisi elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına yükseltmektedir (Kurbanoglu 2006). Yarıiletken malzemelerden; günümüzde kullanılan transistör, bilgisayar, anahtar, ışık yayan diyotlar, sensörler, dokunmatik ekranlı LCD monitörler, optik filtreler gibi çok sayıda elektronik devre elemanı yapılabilmektedir. Yarıiletken metal oksitler, kendi kendini temizleme uygulamalarında, fotokatalistlerde ve gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı yarıiletkenlerin enerji bantları Şekil 1.4’te verilmektedir.



Şekil 1.4. Bazı yarıiletkenlerin iletken bant durumları

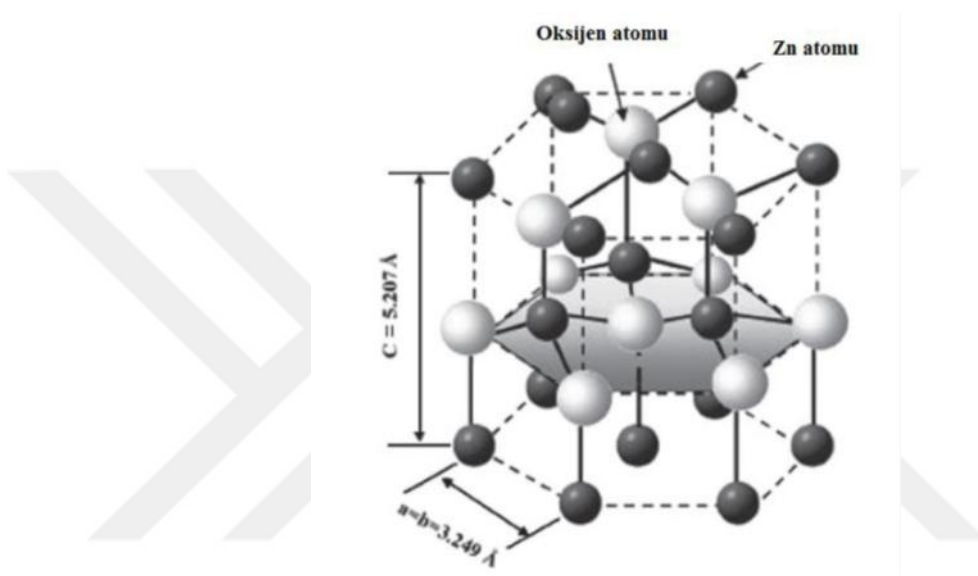
ZnO günümüzde birçok teknolojik uygulama alanı olan ve kristal yapıya sahip bir yarıiletkenidir. Tabiatta basit element halinde bulunabildiği gibi laboratuvar ortamında bileşik halinde de elde edilir. ZnO, çevre dostu, kolay elde edilebilir ve ucuz bir malzeme olmasının dışında, elektro-optik aygıtlar için istenen pek çok özelliği birlikte bulundurmasıyla yarıiletken çalışmalarında hem teknolojik hem de bilimsel öneme sahiptir. Ayrıca, ZnO'in radyasyon dayanıklılığı, yarıiletkenler içerisinde en yüksek olması nedeniyle günümüzde yoğun olarak araştırılmakta ve çalışılmaktadır (Özgür *et al.* 2005).

II. grup elementi olan çinko (Zn) ve VI. Grup elementi olan oksijen (O), ZnO bileşik yarıiletkenini meydana getirmektedir. ZnO yarıiletkeni, görünür dalga boyunda şeffaf bir metal oksittir. ZnO 300 K'de $\sim 3,37$ eV'luk geniş ve yasak enerji aralığına, 60 meV'luk yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip n tipi bir yarıiletkenidir. Bu özelliklerinden dolayı yarıiletkenler arasında önemli bir yere sahiptir (Vaseem *et al.* 2010; Manzano *et al.* 2013). Elektrokimyasal olarak aktif, kimyasal olarak kararlı olması, yüksek termal iletkenliği, yüksek elektron mobilitesi, UV bölgesindeki yüksek absorptansı ZnO'in en iyi bilinen özelliklerindedir (Bley *et al.* 2015). Buna ilaveten optoelektronik uygulamalar için umut verici bir materyal olarak kabul edilmektedir (Djurisic and Leung 2006).

ZnO, yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ve doğrudan geniş bant aralığına (3,37 eV) sahip geniş bir uygulama yelpazesi ile stratejik, fonksiyonel, umut verici ve çok yönlü bir inorganik malzeme olarak tanımlanmaktadır (Sirelkhatim *et al.* 2015). Mükemmel elektriksel ve optik özellikleriyle güneş pilleri, lazerler, fotodetektörler, kimyasal sensörler, fotokatalizörler ve ışık yayan diyotlar için bir perspektif malzemesi olarak düşünülmektedir (Yang *et al.* 2012).

Grup II-VI bileşik yarıiletkenleri tipik bir sp^3 kovalent bağlara sahiptir, ancak bunun yanında iyonik karakter de göstermektedir (Moezzi *et al.* 2012). ZnO de hafif kovalent karakter göstermesine rağmen, çok güçlü iyonik bağlara sahiptir (Sirelkhatim *et al.* 2015). Grup-II-VI ikili bileşik yarıiletkenlerinin çoğu Rocksalt (B1), Zinc blende (B3)

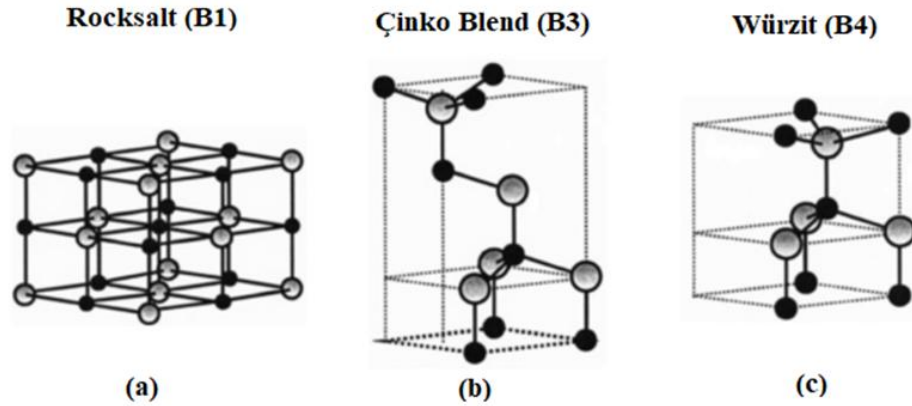
ve Hekzagonal Würtzit (B4) yapılarında kristallenmektedir. ZnO'in oda koşullarında termodinamik olarak kararlı yapısı Würtzit yapısıdır. Würtzit yapı içiçe geçmiş iki hekzagonal birim hücreden oluşmaktadır ve birim hücreler dört atom içerir. Yapı a ve c olmak üzere iki örgü sabitiyle temsil edilir (Özgür *et al.* 2005; Vaseem *et al.* 2010). Şekil 1.5'de ZnO'e ait Hekzagonal Würtzit yapısının gösterimi verilmektedir.



Şekil 1.5. ZnO'e ait hekzagonal würtzit yapısının gösterimi

Şekil 1.6'da görüldüğü gibi büyük beyaz küreler O atomunu, siyah küçük küreler ise Zn atomunu göstermektedir. ZnO'in hekzagonal yapısı, boşlukların başka molekül veya atomlarca doldurulabilmesine imkan sağlamaktadır (Wang 2004).

ZnO tarafından paylaşılan kristal yapıları, Şekil 1.6'da şematik olarak gösterildiği gibi, würtzit (B4), çinko blend (B3) ve rocksalt (B1)'dir. Çinko-blend ZnO kübik (ZnS tipi) yapısı kararlı olup, sadece kristal yapısına uyumlu olan alt tabakalar üzerinde tek kristal olarak büyütülebilir. Rocksalt (NaCl) ZnO yapısı nispeten aşırı basınç (~ 2 GPa) altında karalıdır (Özgür *et al.* 2005; Vaseem *et al.* 2010).



Şekil 1.6. ZnO kristal yapılarının çubuk ve top gösterimi

(a) kübik rocksalt (B1), (b) kübik çinko blend (B3) ve (c) altıgen würtzit (B4) (Gri küreler çinko, siyah küreler oksijen atomlarını temsil eder) (Özgür *et al.* 2005)

Karakteristik olarak iyonik ile yarıiletken malzeme sınırında yer alan ZnO, genelde normal basınç altında çinko fazlalığından dolayı n-tipi yarıiletken özellik göstermesine rağmen, belirli şartlar altında p-tipi özellik göstermektedir (Steiner 2004). II-VI bileşik yarıiletken ZnO, görünür dalgaboyu bölgesinde ve morötesi bölgedeki ihtiyaçlara cevap verebildiğinden ve bunun dışında birçok mükemmel özelliklere sahip olduğundan dolayı oldukça cazip bir yarıiletken olduğu söylenebilir (Özgür *et al.* 2005). Çizelge 1.1’de ZnO’in bazı fiziksel özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.1. ZnO’in fiziksel özellikleri

| | |
|--|------------------------------------|
| Kararlı Kristal Yapısı | Hekzagonal/würtzit |
| Moleküler kütle | 81,408 g/mol |
| Dielektrik sabiti | 8,66 |
| Enerji Boşluğu | 3,337 eV-Direkt |
| Eksiton Bağlama (uyarım) Enerjisi | 60 meV (T=300 K) |
| Yoğunluk | 5,606 g/cm ³ |
| Ergime Noktası | 2248 K |
| Örgü Sabitleri | a = 3,246 Å, c = 5,207 Å (T=300 K) |
| Termal İletkenlik | 25 W/K (T=20°C) |
| Kırılma İndisi | 2,008 |

ZnO, geniş band aralığı olan, tam anlamıyla transparan, oda sıcaklığında lüminesans özellikleri gösteren ve yüksek mobiliteye sahip bir yarıiletkenidir. Bu gibi özelliklerinden dolayı ZnO kristallerinin birçok uygulama alanı bulunmaktadır (Thongtem *et al.* 2010). ZnO, önemli bir teknolojik malzeme olup piezoelektrik, yarı iletken, ısısal, manyetik ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biridir. ZnO, kısa dalga boyundaki optoelektronik uygulamaları için uygun olan geniş bant aralığına sahip bir bileşiktir. Bu özelliklerinden dolayı gaz sensörleri, morötesi nano-opto elektronik aygıtlar, oda sıcaklığında işleyen lazerler, LED'ler, transistörler ve ultrasonik osilatörler gibi birçok teknolojik uygulama alanında kullanılabilir olması bu malzemeye olan ilginin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca UV ışınlarını absorbe etmelerinden dolayı dermatolojik olarak kremlerde ve savunma sanayiinde kullanılan ısı kameralarda ve gece görüş sistemlerinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, ZnO temelli nano yapılar, biyoyumlu olduğundan, entegre biyosensör cihazları için uygun bir materyaldir.

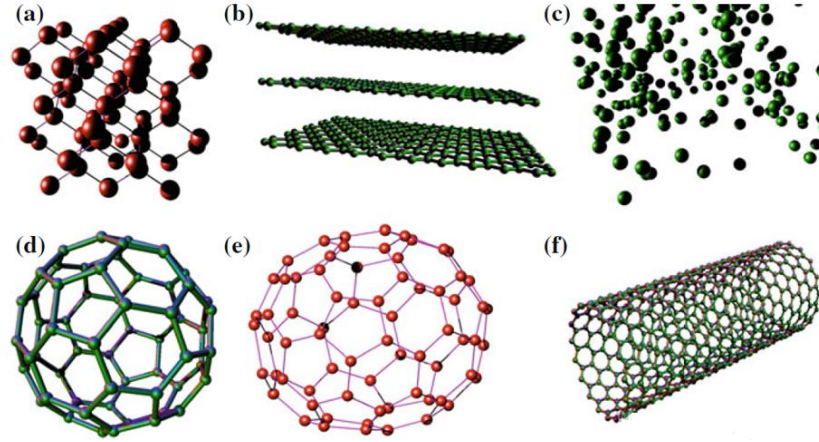
1.3. Karbonun Önemi ve Allotropları

Bilinen tüm kimyasal bileşiklerin %95'inden fazlası 'karbon bileşikleridir'. Karbon elementi DNA'nın ve dünyadaki tüm yaşamın temelini oluşturmaktadır. Karbon esaslı yapılar karbon elementinin farklı hibritleşmelerinden dolayı birçok farklı şekillerde var olabilir (Geim and Novoselov 2007). Karbonun atom numarası altı olup elektron düzenlemesi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Periyodik tablonun 4A grubunda yer alan karbon, etkin bir element olup kolay bir şekilde zincir oluşturabilir. Oluşturduğu bu zincirler, dallanabilir ve halka yapmak üzere kapanabilir. Karbon, hem elektronegatif hem de elektropozitif unsurlarla bağlanır ve daha önemlisi, tek başına (ortalama bağ enerjisi $\sim 350 \text{ kJ mol}^{-1}$), çifte ($\sim 610 \text{ kJ mol}^{-1}$) veya üçlü ($\sim 840 \text{ kJ mol}^{-1}$) bağlar ile sınırsız olarak kendisine bağlanabilir (Streitwieser *et al.* 1992).

Karbon atomları birçok valans bağı oluşturabilir. Karbon temelli sistemler bağ yapısındaki esneklikten dolayı ve karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanmasına göre farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çok sayıda yapılar meydana

getirmektedir. Karbon atomunun değerlik elektronları sp^1 , sp^2 ve sp^3 olarak gösterilen üç farklı şekilde hibritleşmektedir (Saito *et al.* 1998). Hibritleşme; karbon esaslı yapıların hangi boyutta olacağını belirleyicisidir. Karbon temelli sistemlerin çeşitli boyutlarda var olmasıyla farklı fiziksel özelliklere sahip karbon içerikli yapılar meydana gelmektedir. Karbon elementi, kristal yapılarının yanı sıra sıfır boyuttan (0D) üç boyuta (3D) kadar izomerleri olan ve bu sonlu boyutlardaki yapılarında sağlam olması bakımından istisnai bir elementtir. Bu yapılar arasında olan iki boyutlu (2D) grafen, diğer allotroplarında özelliklerini anlayabilmemizi sağlamaktadır (Castro Neto *et al.* 2009; Abergel *et al.* 2010).

Karbon elementinin birçok değişik formundan bahsedebiliriz. Karbonun en genel şekli hekzagonal yapıyla karbonun yığın yapraklarını içeren grafitir. Karbonun allotropları arasında elektriksel iletkenliğe ve düzenli bir yapıya sahip olan grafit, altıgen örgü yapısında yani bal peteği şeklinde sıralanmış karbon atomu tabakalarının üst üste dizilmiş bir şeklidir. Grafitin her bir katmanı çok kararlı, esnek ve güçlü bir yapıya sahiptir (Geim and Novoselov 2007). Grafen, karbon atomlarının düzgün tek tabakalı olarak biraraya gelmelerinden oluşan farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır (Wallace 1947). Yüksek basınç altında karbonun yarı kararlı bir şekli olan elmas oluşur (Geim and Novoselov 2007). Karbonun diğer bir önemli formu karbon nanotüpleridir. Petek şekline sahip olan grafit tabakasını kendi üzerinde döndürüp sarıldığında ve kenarları birleştirildiğinde karbon nanotüp elde edilir. Moleküler karbonun yeni bir şekli fullerenlerdir. En genel ismi C60 olan fullerenler karbon atomlarının beşgen ve altıgen yüzeyler oluşturmasıyla meydana gelen küre şeklindeki yapılardır. Şekil 1.7'de karbon esaslı yapılar verilmektedir.



Şekil 1.7. Karbon allotropları

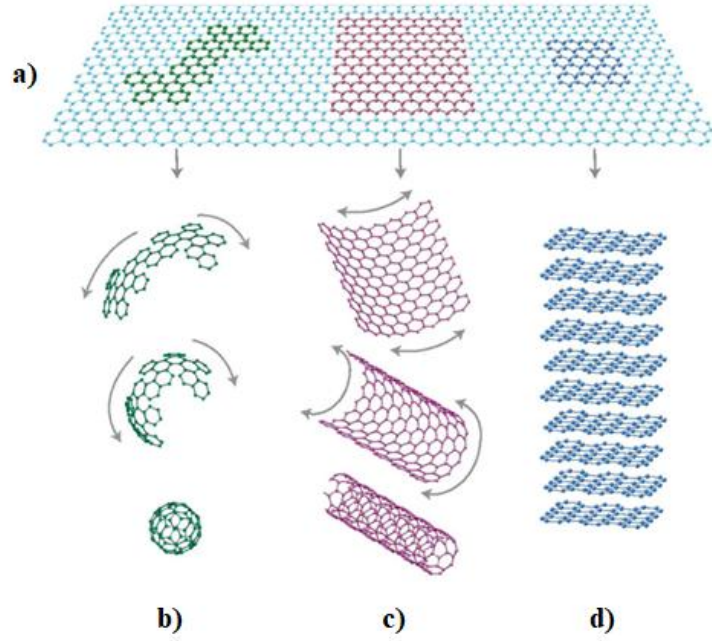
(a) elmas, karbon atomları tetrahedral kafes düzeninde birbirine bağlanır. Karbon atomları sp^3 hibridize edilir. (b) Grafit, karbon atomları, bir altıgen kafesin tabakalarında birbirine bağlanır. Van der Waals kuvvetleri levhaları birbirine bağlar. Atomlar Sp^2 hibritlenmiştir. (c) Amorf karbon, karbon atomları rastgele düzenlenmiştir. (d) Küresel fullerene, C60. (e) Elipsoidal fullerene, C70. (f) Karbon nanotüp

Karbon atomunun üç temel formu olduğu sanıldığından dolayı literatürde 1980'li yıllara kadar grafen tanımına rastlanmamıştır. Grafitin tek tabakalı hali olan grafenin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Geç sentezlenmesine rağmen, grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması daha eski tarihlere dayanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından biri P.R. Wallace tarafından yapılmıştır (Wallace 1947).

Grafen bütün allotropların yapı taşıdır. Bu allotropların birçok elektronik ve yapısal özelliği grafenin özelliklerinden elde edilir. Buna rağmen bu allotroplar arasında keşfi yapılan en son yapı grafendir. Fullerenler 1980'lerde, nanotüp 1990'larda keşfedilirken grafen ise 2004 yılında Andre Geim ve çalışma grubu tarafından şaşırtıcı bir şekilde selo bant metodu olarak bilinen grafitten tabaka soyma yöntemi ile elde edilmiştir (Novoselov *et al.* 2004).

2 boyuta (2D) sahip olan grafen, grafit bazlı malzemelerin temelini oluşturmakla birlikte sıfır boyutta (0D) olan fullerenlere sarmalanabilir, bir boyutta (1D) olan karbon nanotüplere silindirik şekilde katlanabilir veya üç boyutta (3D) olan grafit şeklinde kümelenebilir (Geim and Novoselov 2007, Wei and Liu 2010). Grafen, karbon nanotüp ve fullerenlerden çok daha farklı sıra dışı özelliklere sahiptir. Ayarlanabilen bant aralığı,

Kuantum Hall etkisi, ambipolar elektrik alan etkisi grafeni farklı kılan özellikler arasındadır (Rao *et al.* 2009).



Şekil 1.8. Tüm grafit formların temeli

Graphene, diğer boyutlardaki karbon malzemeler için bir 2D yapı malzemesidir (a). Grafit yapılarının temeli olan grafen, (b) Sarılı grafen molekülleri olan fullerenler (C60), (c) Grafenin silindir şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan karbon nanotüpler, (d) Grafen tabakalarının üst üste gelmesiyle oluşan grafit (Geim and Novoselov 2007)

1.4. GO /Metal ve GO/Metal Oksit Nanokompozitler

Son yıllarda nanokompozit (NC) materyaller, tek metal nanopartiküllerden daha gelişmiş özelliklerinden dolayı bilim adamlarının ilgisini çekmiştir. Nano-kompozit malzemelerin bir tanesi 1-100 nm arasında bir büyüklüğe sahiptir. Bu malzemelerin yeni özelliklerini geliştirmek için farklı malzemelerin birleştiği bir kombinasyon veya matris vardır (Di Ventura *et al.* 2004; Twardowski 2007). Bu nedenle NC üzerinde iki bölüm mevcuttur, yani sürekli faz ve süreksiz takviye fazı. Nanokompozitler, metaller, seramikler ve polimerler olmak üzere üç temel yapı taşı olarak kategorize edilebilir (Twardowski 2007; Camargo PHC *et al.* 2009). Bu nedenle, nanokompozit, bileşen materyallerden önemli ölçüde farklı mekanik, elektrokimyasal, elektriksel, katalitik, termal ve optik özelliklere sahip olabilir (Rafiee *et al.* 2009; Hu *et al.* 2010; Mariano *et*

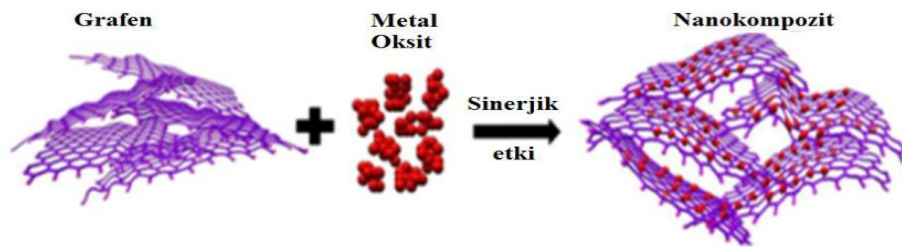
al. 2014; Pina *et al.* 2015). Nanokompozitler, sıfır boyutlu (çekirdek kabuk), tek boyutlu (nanoteller ve nanotüpler), iki boyutlu (lamellar) ve üç boyutlu (metal matriks kompozitler) olarak farklı fazlara sahiplerdir (Ajayan 2003). Yapısal özelliklerine göre bu nanokompozitler nano katmanlı kompozitler, nano-filamanlı kompozitler ve nano-parçacıklı kompozitler olarak sınıflandırılmıştır.

Enerji uygulamaları için son yıllarda karbon temelli nano malzemeler oldukça dikkat çekmektedir. Karbon nano malzemeler, geleneksel enerji malzemeleri ile kıyaslandığında, enerji dönüşümüne yönelik aygıtların performansını arttıran alışılmışın dışında boyut ve yüzey bağımlı (ör; elektrik, optik, morfolojik ve mekanik) özellikler sergiler. Özellikle, yakıt hücreleri ve güneş hücreleri olmak üzere yüksek performanslı enerji dönüştürme aygıtlarında, grafenin benzersiz özelliklerinden yararlanmak için önemli çalışmalar yapılmaktadır (Kamat 2010; Liu *et al.* 2012). Eşsiz özelliklerinden dolayı karbon nanotüp (CNT) parçacık nanokompozitlerinin, sensörler, biyotıp ve katalizörler gibi benzeri alanlarda önemli ölçüde dikkat çektiği iyi bilinmektedir. Grafen, CNT'lere benzer istikrarlı fiziksel özellikler sergilemektedir. Ancak bu özelliklere ek olarak daha geniş yüzey alanlarına sahiptir. Metalik, yarıiletken nano kristaller gibi inorganik materyallerin grafenle bir araya getirilmesi ilginç grafen türevlerini oluşturarak yararlı yeni spesifik özellikler sunmaktadır. Ayrıca, büyük miktarlarda grafen levhaların üretim maliyeti CNT'lerin fiyatından çok daha düşüktür. Grafen, ekonomik oluşu, diğer moleküllerle işlevselliğinin kolaylığı ve kolay sentez yaklaşımlarından dolayı metal oksit ile birlikte nanokompozitlerin oluşturulması için umut verici bir nano malzemedir (Xu *et al.* 2008; Liu *et al.* 2011; Pumera 2011; Sun *et al.* 2011; Zhi *et al.* 2013; Upadhyay *et al.* 2014).

Günümüzde, grafen metal ve grafen metal oksit nanokompozitleri, çeşitli uygulama alanlarına sahip olduğundan yoğun bir araştırma konusu olmuştur. Bu tür nanokompozit malzemeler grafenin türevleri olup elektronik cihazlarda kullanılabilir (Ali *et al.* 2014). Bireysel materyallerin ötesinde farklı malzemelerin melezleşmesi ile çok yönlü ve daha iyi özellikler sergilenmektedir. Bu özellikler yüksek performans sağlayarak grafen uygulamasını geliştirmek için güçlü bir yol sunar (Yang *et al.* 2011). Ayrıca grafen

oksit (GO), ilginç elektrokimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı ve yüzeyinde çeşitli fonksiyon gruplarının fazlalığına ek olarak kitlesel üretiminin kolaylığı, hassas ve güvenilir elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler oluşturmak için dikkat çekici nano malzemedir (Salih *et al.* 2016). Grafende verilen bu eşsiz özellikler, güneş pilleri, kapasitörler, piller, sensörler ve su arıtımı gibi pek çok uygulama için cazip bir malzeme haline gelmesini sağlar (Upadhyay *et al.* 2014). İndirgenmiş grafen oksit, güneş hücrelerinin performansını geliştirmek ve metal nanopartikülleri stabilize etmek için bir destek malzemesi olarak görev yapmaktadır (Kamat 2010).

Enerji dönüştürme aygıtlarında grafenin tüm potansiyel avantajlarından tam olarak yararlanmak için, grafen metal oksit bileşiklerinin üretiminin etkili ve pratik bir yöntemle olması beklenmektedir (Wu *et al.* 2012). Bu amaçla, grafen veya metal oksitlerin bireysel bileşenlerinin mevcut elektrot problemleri çözülür ve hem grafen hem de metal oksitlerin, aktif materyaller olarak enerji depolamasını iyileştirmek ve geliştirmek için kombine avantajlarının pratik kullanımı maksimize edilir. Grafen nanokompozit, kimyasal işlevsellik ve uyumluluk sağlayarak bileşik içindeki metal oksitlerin kolaylıkla işlenmesine izin verir. Metal oksit bileşenin yüksek bir kapasite sergilemesi esas olarak kristallik oranına, yapısına ve boyutuna bağlıdır. Ortaya çıkan bileşik sadece tek tek bileşenlerin toplamı değil, yeni özellikleri ve işlevsellikleri olan yeni bir materyaldir. Bu yeni grafen esaslı metal oksit materyaller, kısa iyon taşıma yolları ve gelişmiş bir elektron iletken ağı ile mükemmel entegre bir yapı oluşturabilir. Arayüzey etkileşimlerinden dolayı grafen/metal oksit kompozit materyallerinde önemli sinerjik (güç) etkiler sıklıkla görülmektedir (Wu *et al.* 2012). Şekil 1.9'da grafen ve metal oksitler arasındaki sinerjik etkilerle grafen/metal oksit kompozitlerinin hazırlanma şeması verilmektedir.

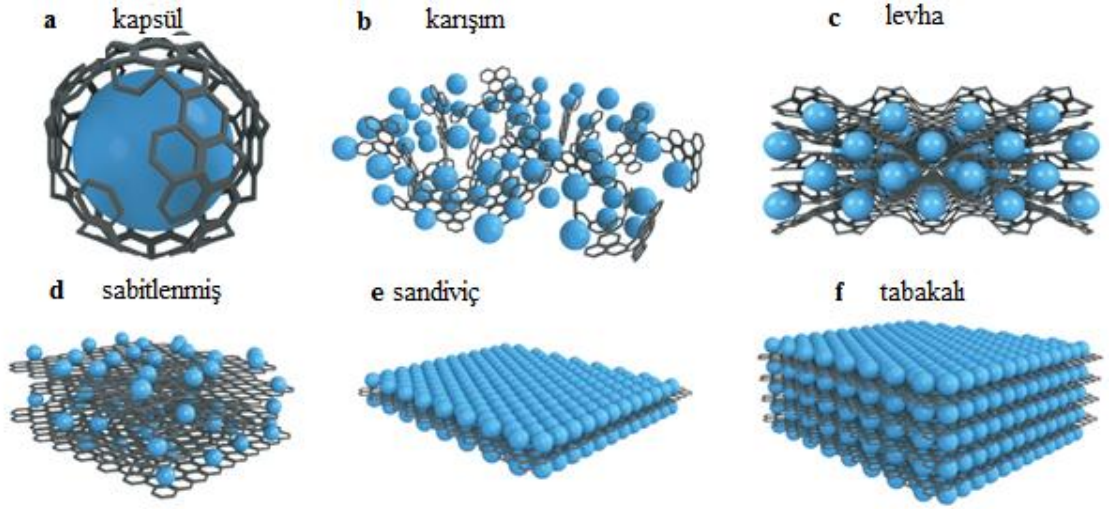


Şekil 1.9. Grafen ve metal oksitler arasındaki sinerjik etkilerle grafen/metal oksit kompozitlerin şematik hazırlanması

Nanokompozitler, grafen veya grafen oksit yapılarına metal oksitlerin ilave edilmesiyle oluşur. Yüksek kalitede grafen/metal oksit veya GO/metal oksit nanokompozitlerinin sentezlenmesinde kullanılan en yaygın teknikler; hidrotermal ve solvotermal yöntem, sol-gel yöntemi ve elektrodpozisyon yöntemidir (Camargo *et al.* 2009; Marlinda *et al.* 2012; Ali *et al.* 2014).

Grafen tabanlı nanokompozitlere olan ilgi, belirli bir uygulama için yapı taşlarının istenen şartlarda elde edilmesi gibi özellikleri nedeniyle sürekli artmaktadır. Bugüne kadar, nanomalzemelerin farklı çeşitlerini grafen ile homojen bir şekilde birleştirmek ve elektronik, kimyasal ve biyolojik sensörler, elektrokimyasal, enerji dönüşümü ve depolama, güneş enerjisi toplama, vb. gibi alanlarda uygulamalarını keşfetmek için büyük çaba sarf edilmiştir, Özellikleri arttırmak ve grafen uygulamalarını genişletmek için çeşitli metal ve metal oksit NP'ler grafen üzerinde dekore edilmiştir (Zhang *et al.* 2012; Liu *et al.* 2012). Grafen özelliklerinin geliştirilmesinin bir parçası olan NP'ler, grafen tabakaları arasındaki güçlü van der Waals etkileşimlerinin neden olduğu tek tek grafen tabakalarının birikmesine karşı bir dengeleyici görevi görür.

Sentezlenmek istenen grafen temelli nanokompozitlere ait yapısal modellemeler farklı şekillerde olabilmektedir (Şekil 1.10). Kompozit malzemeyi oluşturacak parçacığın (metal veya metal oksit) etrafı grafen düzlemi tarafından çevrelenirse parçacık bu yapı içerisine hapsolür ve böylece kapsül halinde bir şekil alır (Şekil 1.10.a). Kompozit hazırlanırken grafen ve nanokompozit materyaller ayrı ayrı sentezlenir ve mekanik olarak karıştırılırsa karışım yapı elde edilir (Şekil 1.10.b). Bu yapıda, grafen iletken bir matris malzeme olarak işlev görür. Nanokompozit malzeme çoklu grafen levhalarla sarılabilir (Şekil 1.10.c) ve nanokompozitler grafen yüzeyine sabitlenirse sabitlenmiş kompozit yapı elde edilir (Şekil 1.10.d). Bu kompozit yapısı grafen kompozitler için en yaygın olanıdır. İki nanokompozit arasında tek bir tabaka grafen örgüsünün yer alması ile de sandviç yapı olarak bilinen yapı elde edilir (Şekil 1.10.e). Bu sandviç yapısının kendi içerisinde tekrar edilmesi ile tabakalı model oluşturulur (Şekil 1.10.f).



Şekil 1.10. Grafen tabanlı nanokompozit malzemelerin farklı yapılarının şematik gösterimi

Son yıllarda, kompozit nanometaryaller enerji depolama ve dönüştürme cihazlarında kullanılmaya başlandı. Grafen malzemesi tek başına üstün elektriksel özellikler sergilemesine rağmen süperkapasitör, güneş pili, biyosensör vs. gibi uygulamalarında kullanımı kısıtlıdır. Grafenin bu tür uygulamalarda kullanımı için metal oksitler ile nanokompozit yapılarak bu iki malzemenin bir araya gelmesiyle sinerjik etki oluşmuş ve nanokompozitin uygulama alanlarındaki verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Temiz ve yenilenebilir enerjinin elde edilmesi 21. yüzyılda insanoğlunun karşı karşıya olduğu en önemli zorluklardan birisidir (Lewis *et al.* 2006). Dünyada enerji talebinin 2100'e kadar üç katına çıkması beklenmektedir (Lewis *et al.* 2005). Çeşitli temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş ışığı en önemlisi olabilir. Güneş ışığının temiz bir enerji kaynağı olarak kullanılması, güneş enerjisini yakalayan, dönüştüren, depolayan ve dağıtan cihazların verimliliğine bağlıdır. Genel olarak, ısı (termokimyasal), yakıt (foto-elektrokimyasal) ve elektrik (elektroliz) olmak üzere güneş enerjisinden yararlanmak için üç yöntem bulunmaktadır. Güneş ışığının dünyaya sağladığı muazzam enerji akışına rağmen, bu üç yöntemin katkısı mevcut ihtiyaçlarımızın sadece bir kısmını karşılamaktadır (Lewis *et al.* 2006). Ayrıca fosil yakıtlar hala küresel arzın %87'sini sağlarken, yenilenebilir kaynaklar genel olarak yaklaşık %10'luk bir paya sahipler. (Armaroli *et al.* 2016).

Yenilenebilir enerji sürekli yenilenen doğal süreçlerden elde edilir. Bu enerji kaynaklarından yararlanmak hem ekolojik hem de ekonomik açıdan uygundur. Günümüzde, yenilenebilir enerji, hidroelektrik ve rüzgar enerjisinin ana katkılarıyla elektrik üretiminin en hızlı büyüyen kaynağıdır. Ayrıca, güneş enerjisi üretimi son on yılda hızlanmış bir büyüme yaşamıştır. Dünya çapında elektrik üretiminin yenilenebilir payının 2007 yılında yüzde 18'den 2035'te yüzde 23'e çıkması bekleniyor (International Energy Outlook. 2010). Dünyadaki toplam enerji talebi, demografik büyüme ve teknolojinin gelişmesiyle artmaktadır. Tüm yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, bol ve temiz bir enerji kaynağı olarak son derece yararlı ve ümit vericidir (Pawar *et al.* 2010). Fotovoltaik dönüşüm, güneş enerjisini bir yarı iletken kullanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmekten meydana gelen en gelişmiş teknolojilerden biridir. Fotovoltaik (PV) modüllerinin mevcut üretimi, dökme göfretlere dayanan kristalli silikon modülleri (hem büyük taneli polikristal hem de tek kristalli Si) içerir (Avrutin *et al.* 2011). Bu cihazlar, fotovoltaik hücrelerin ilk nesli olarak adlandırılan bir grubun ana üsleridir ve 2009 yılında pazarın yaklaşık %85'ini oluşturmaktadır (Kraft *et al.* 2009). Güneş enerjisi malzemelerinin yüksek üretim

maliyeti, fotovoltaik hücrelerin ticarileştirilmesi için ciddi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Çoğu yarıiletkenlerin üretimi ve işlenmesinde, çevresel sorunlara neden olan zehirli maddeler bulunmaktadır. Bu nedenle, özellikle son on yılda, çevresel uyumluluk, bolluk ve fotoaktivite açısından en uygun özellikleri garanti edebilen malzemeler geliştirmek için araştırma çalışmaları yapılmıştır (Arico *et al.* 1997).

Bilim ve teknolojide benzersiz özellikleri ve uygulamaları nedeni ile nanokristalin malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi için önemli çabalar sarf edilmektedir (Chandrasekar *et al.* 2010). Nano boyutlu optoelektronik ve çok işlevli elektronik cihazların üretiminde son derece faydalı olan önemli elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı nano boyutlu yarıiletkenlerin geliştirilmesi için artan bir talep olmuştur (Tokumoto *et al.* 2003). Fotovoltaik uygulamalar için çeşitli metal oksit malzemeler arasında, bilinen en eski yarıiletkenlerden biri olan çinko oksittir (ZnO). ZnO, 10^{-3} – 10^5 Ω .cm aralığında rezistivite kontrolü, görünür aralıktaki saydamlık, yüksek elektrokimyasal stabilite gibi ilginç özellikleri nedeniyle önemli bir ikili II-VI yarıiletken bileşenidir, (3.3 eV) doğrudan bant aralığı, oda sıcaklığında 60 meV'lık büyük eksiton bağlanma enerjisi, toksisit olmayan, doğada bolca bulunan ve yüksek emilim katsayısı ile güneş pili uygulamaları için uygun bir malzemedir. ZnO, altıgen würtzit yapısında tercihen kristalleşir ve kalıcı donörler nedeniyle tipik olarak N tipi elektrik iletkenliğini gösterir (Sahal *et al.* 2008). Böylece lazer diyot, elektronik ve optoelektronik, gaz sensörleri de dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında kullanılırlar (Singh *et al.* 2013). Ayrıca boya duyarlı güneş hücrelerinde saydam elektrotlar olarak da kullanılabilirler.

ZnO ince filmleri hazırlamak için genellikle darbeli lazer biriktirme, CVD (kimyasal buhar biriktirme), termal oksidasyon, sol jel, fotokimyasal biriktirme ve elektrodepozisyon gibi çeşitli sentez yöntemleri kullanılmaktadır (Khan *et al.* 2011). Bu yöntemlerin yanında, elektrodepozisyon, basitliği, düşük ekipman maliyeti, geniş alanlı ince filmler hazırlama imkanı ve film kalınlığının kontrolü nedeniyle diğer yöntemlere göre çeşitli avantajlara sahiptir (Wijesundera *et al.* 2006). Elektrodepozisyon, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında kalınlığın kolay kontrol edilmesine ve düşük üretim

maliyetine neden olduğu için daha avantajlıdır. Elektrokimyasal sentez, bir elektrolit ile ayrılan iki veya daha fazla elektrot arasında bir elektrik akımı geçirerek elde edilir. Tanım olarak, sentez elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşir. Elektrokimyasal sentezi diğer sentetik yöntemlerden ayıran birkaç özelliği şöyle ifade edebiliriz:

(i) Elektrokimyasal sentez, 10^5 V.cm⁻¹'lik çok yüksek bir potansiyel gradyanı olan elektriksel çift tabakası içinde elektroda yakın bir yerde gerçekleşir. Bu koşullar altında, elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle kimyasal bir sentezde elde edilemeyen ürünlere yol açabilirler.

(ii) Ürün, ince bir film veya bir kaplama halinde elektrot üzerine biriktirilir. Ayrıca, uygun şekilde bir karşı elektrot kullandığımız takdirde, düzgün polarizasyonu sağlayarak katı-sıvı bir arayüzeyde herhangi bir şekildeki substratlar üzerinde düzenli kaplamaların büyümesini kolaylaştırabiliriz. (iii) Kinetik ve termodinamik kontrolü sağlamak için sırsıyla hücreden geçen akımın ve uygulanan hücre potansiyelini kontrol edilmesi gerekiyor.

(iv) elektrokimyasal sentez bir oksidasyon veya indirgeme reaksiyonudur. Uygulanan hücre potansiyelini hassas bir şekilde ayarlayarak, oksitleyici veya indirgeyici güç sürekli olarak değiştirilebilir ve kimyasal sentez tarafından sağlanmayan bu özellik uygun bir şekilde seçilebilir.

(v) Film bileşimi, banyo kompozisyonunu değiştirerek kontrol edilebilir.

(vi) Deneylerin gerçekleştirilmesi basit, kullanılan aletler ucuz ve kolayca bulunabilir. Elektrokimyasal sentezin, bazı dezavantajları vardır. Elektrokimyasal sentez tekniği ortam sıcaklığına bağlı olarak, çoğu zaman yapısal karakterizasyonu zorlaştıran düzensiz ürünlere sebep olabilir. Genellikle üründe X-ışını karakterizasyonunda amorf safsızlıklar ile karşılaşabiliriz. Yüzeyi elektrokimyasal olarak biriktirmek için substratların iletken olması gerekiyor. Tipik bir elektro sentezde, elektrolit içinde çözünen reaktan, katı bir ürün olarak biriktirilir (Therese and Kamath 2000).

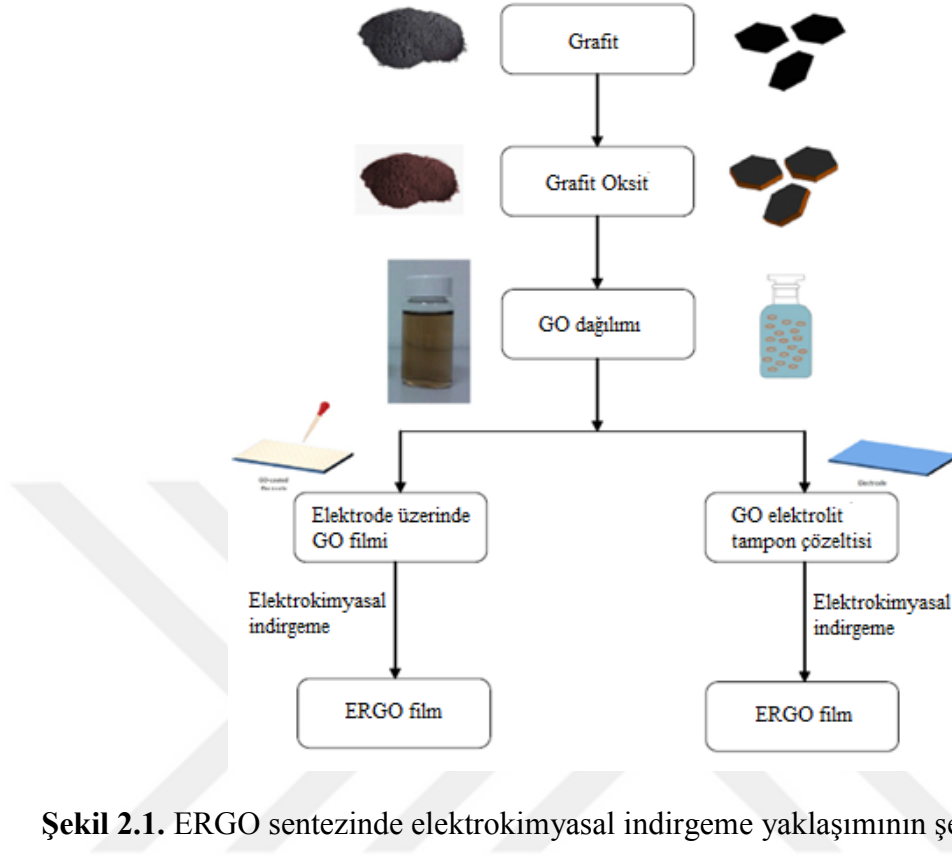
2.1. Grafen Oksitin Elektrokimyasal İndirgenme Yöntemleri

Sulu çözeltilerde oda sıcaklığında GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi ile yapısındaki oksijen fonksiyonel grupların elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen yapısı oluşturulabilir. Kimyasal indirgemeden farklı olarak elektrokimyasal indirgenmede hidrazin, sodyumborhidrür gibi zararlı kimyasal ajanlar olmaksızın GO, elektrot yüzeyinde indirgenebilir. Bu tür yöntemde zararlı indirgeyiciler kullanılmadığından oluşacak yan ürünlerin zararlı etkileri de ortadan kaldırılmış olur. Elektrokimyasal prosedür tek ve iki aşamalı olmak üzere farklı tekniklerle gerçekleştirilebilir. Tek kademeli elektrokimyasal sentez yöntemi ile elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ince filmleri üretmek için, tampon ortamında sulu bir koloidal süspansiyondan GO tabakaları elektrot yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Elektrokimyasal indirgeme işlemi, standart üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemde dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal tarama voltametrisi (LSV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve sabit potansiyel (CP) gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal indirgenme mekanizmasında, GO tabakaları elektrot yüzeyinde elektron alışverişi gerçekleştirir ve bu da doğrudan elektrot yüzeyine tutunan ve çözünmeyen ERGO ince filmlerinin oluşmasını sağlar.

Sabit potansiyel (CP) tekniğinde GO süspansiyonunu tamamen indirgemek için sabit bir negatif potansiyel belirli bir süre boyunca uygulanır. GO tüketildikçe sistemden geçen akım zamanla azalır ve indirgenme tamamlandığında sifıra yaklaşır. GO'nin ERGO'ye tamamen indirgenmesi için uygun katodik indirgenme potansiyeli ve zaman seçimi çok önemlidir. Daha negatif bir potansiyel uygulaması GO indirgenme oranını arttırdığı bulunmuştur. Guo ve arkadaşları (2008) doygun kalomel elektroda (SCE) karşı $-1,3$ V'ta GO'teki C=O fonksiyonel gruplarının indirgenme süresinin uzatılması ile tamamen indirgenebildiğini göstermişlerdir. Ancak O-H ve C-O-C fonksiyonel grupları SCE'ye karşı $-1,5$ V'luk daha negatif bir potansiyelde indirgenebilir. ERGO'teki oksijen içeriği daha negatif potansiyel uygulanması ile azalmasına rağmen, birkaç çalışmada SCE'ye karşı $-1,5$ V'tan daha negatif bir potansiyel uygulanmasının suyun indirgenmesinden kaynaklanan hidrojen gazı çıkışına yol açabileceği raporlanmıştır. Bu H₂ çıkış

reaksiyonu GO tabakalarının çalışma elektroduna yaklaşmasını ve elektrokimyasal indirgenme işlemini tamamlamasını engelleyen fiziksel bir bariyer oluşturur.

Genellikle GO'nin sulu süspansiyonundan elektrokimyasal indirgemesi, 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında ve 20 ile 100 mV/s tarama oranlarında gerçekleştirilmiştir. Bir çalışma elektrodunda sulu bir süspansiyondan GO'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramın iki katodik akım piki sergilediği bildirilmiştir. Doğan *et al.* (2013) Ag/AgCl 3 M NaCl elektroduna karşı ilk indirgenme pikinin -0,4 V ile -0,6 V aralığında ve ikinci indirgenme pikinin -0,6 V ile -1,0 V aralığında oluştuğunu bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar da, katodik pik 2'yi GO'nin geri dönüşümsüz elektrokimyasal indirgenme sürecinden kaynaklandığını bildirdiler. Pik 1'in ise, grafen düzleminde CV tekniği kullanılarak indirgenemeyecek kadar kararlı olan oksijen içeren gruplardan dolayı oluştuğunu raporlamışlardır. Bir sulu süspansiyondan GO'nin elektrokimyasal indirgemesi için alınan dönüşümlü voltammogramın ilk taramada katodik pikler için bazı benzerlikler gözlemlenmesine rağmen, ardışık potansiyel taramalarında gözlem ve yorumda farklılıklar vardır. Chen *et al.* (2011) ve Liu *et al.* (2011) ardışık potansiyel taramalarda pik akımlarının sürekli bir şekilde arttığını bildirmişlerdir ve iletken grafenin doğrudan GO süspansiyonundan elektrot yüzeyine depozit olduğunu açıklamışlardır. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi için uygulanan bu yöntemler Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



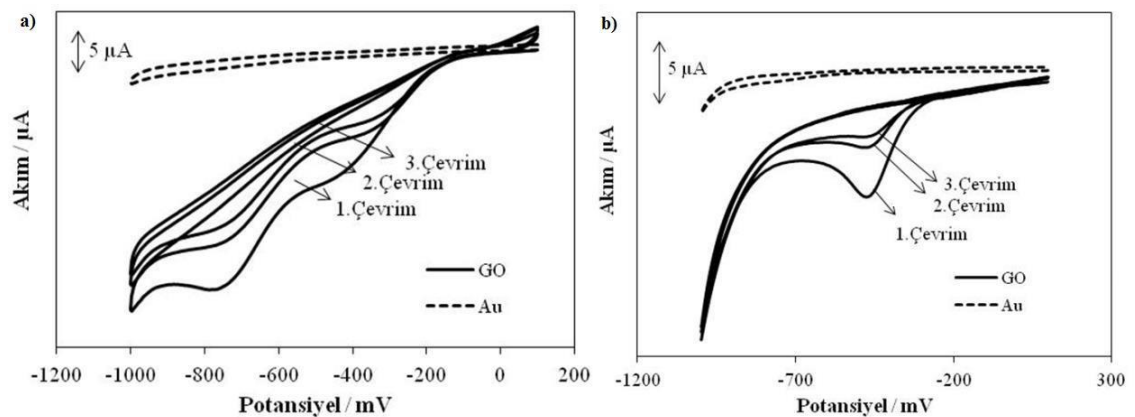
Şekil 2.1. ERGO sentezinde elektrokimyasal indirgeme yaklaşımının şematik gösterimi

İki aşamalı elektrokimyasal yaklaşımda ise, GO'nun ince bir filmi önce plastik veya cam gibi yalıtkan ya da indiyum kalay oksit, camsı karbon veya Au gibi iletken substratlar üzerine depozit edilir ve bu elektrot bir tabaka olarak işlev görür. Daha sonra bu tabaka GO-kaplı bir elektrot oluşturmak üzere kurutulur. GO-kaplı elektrot ERGO filmleri üretmek için bir tampon veya destek elektrolitinin varlığında, standart bir üç-elektrotlu elektrokimyasal sistem kullanılarak elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulur.

Fosfat tampon çözeltisi (PBS), GO filmlerin elektrot yüzeyine iki aşamalı elektrokimyasal indirgemesinde destekleyici bir elektrolit olarak yaygın olarak kullanılmasına rağmen, KCl, KNO₃ ve NaCl gibi diğer destek elektrolitlerinin de kullanılabileceği raporlanmıştır. GO süspansiyonlarının elektrokimyasal indirgemesi için fosfat tampon çözeltisi kullanılması asidik ortamda pH 4 ve bazik pH 7,2 değerlerine kadar çalışma imkanı sunmuştur. Tek adımlı elektrokimyasal yaklaşımın aksine, GO'nun iki aşamalı yaklaşımda film modifikasyonu genellikle elektrokimyasal

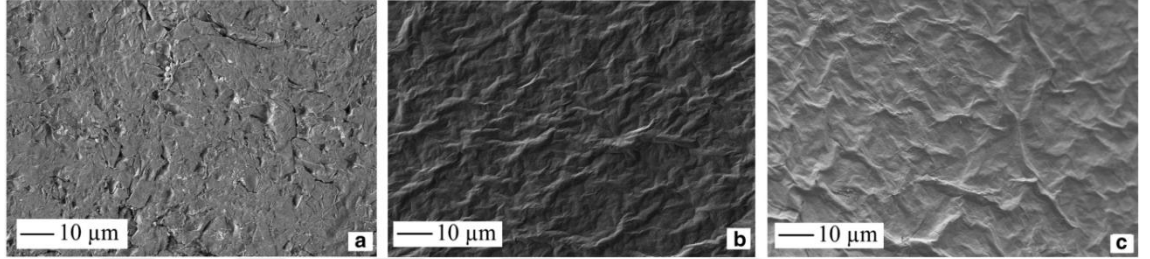
olarak asit veya hemen hemen nötr pH şartlarında elektrokimyasal olarak indirgenir. Düşük bir pH ortamı, GO'nin elektrokimyasal indirgenmesine katıldığına inanılan hidrojen iyonlarını (protonlar) oluşturur.

Doğan ve arkadaşları (2013) tarafından GO'nin elektrokimyasal olarak Au elektrot yüzeyinde doğrudan indirgenme ve adsorplanmış türlerin indirgenmesi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Çıplak Au elektrot için 0,1 M KNO₃ ve pH 2 tamponundan oluşan elektrolit ortamında GO süspansiyonunun doğrudan yapılan elektrokimyasal indirgenmesine ait voltamogram Şekil 2.2'de verilmiştir. Bu voltamogramda yayvan ve geri dönüşümsüz iki indirgenme piki elde edilmiştir. Bu piklerden düşük şiddetli ilk katodik pik -0,4 ile -0,6 V bölgesinde yer alırken, ikinci geri dönüşümsüz katodik pik -0,6 V ile -0,8 V potansiyel bölgesinde gözlenir. Doğrudan elektrokimyasal redüksiyon esnasında çevrim sayısı arttıkça indirgenme pik akımlarının azaldığı ama sabit bir değere asla ulaşmadığı gözlenmiştir. Voltametrik açıdan akımın sıfır olmaması yüzeye sürekli olarak difüzyon ile GO türlerinin yüzeye ulaştığını ifade etmektedir. Bu dönüşümlü voltametrik sonuçlar; -0,9 V potansiyel değerinde Au elektrot yüzeyinde GO çözeltisinden doğrudan elektrokimyasal indirgenme ile indirgenebilecek oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun ortamdan uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.2. Au elektrot üzerinde GO süspansiyonunda GO'nin doğrudan indirgenmesine ait 100 mV.s⁻¹ tarama hızında alınan voltamogram

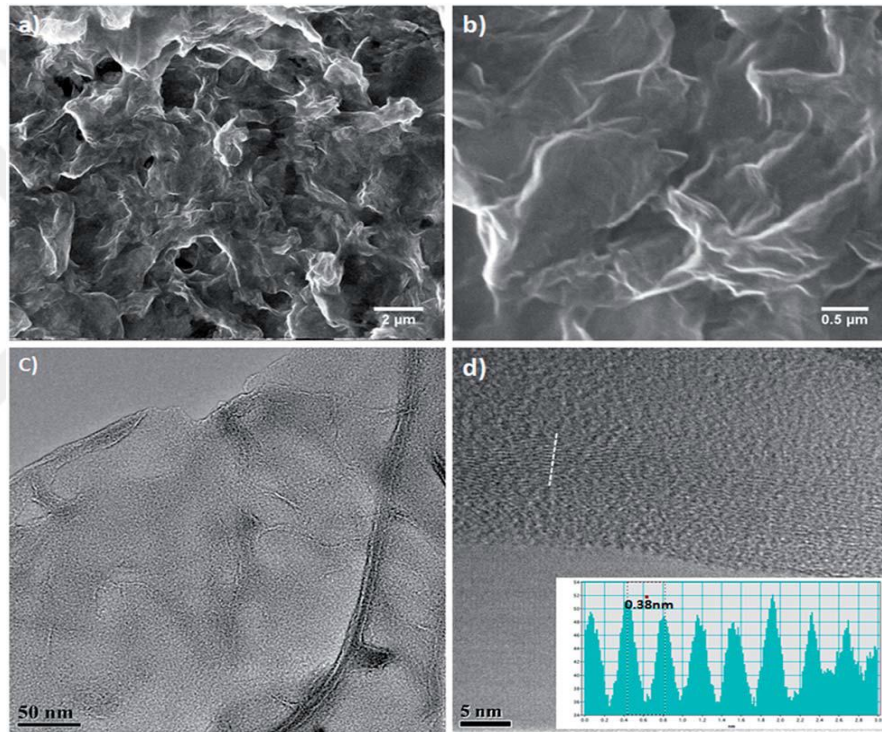
Basirun *et al.* (2013) GO filmini grafit üzerine buharlaştırmışlar ve GO'ı indirgeyerek ERGO filmleri üretmek için 6 M KOH çözeltisinde Hg/HgO referans elektroduna karşı 0 V ile -1,45 V potansiyel bölgesinde 25 mV.s^{-1} tarama hızında voltametrik çevrim yöntemi ile 40 çevrim yapılarak elektrokimyasal indirgeme yapmışlardır. Voltametrik incelemede çözeltiden oksijen uzaklaştırılmasının etkisi araştırılmıştır. Oksijen içeren çözeltide sistemden geçen hem akım hem de yük, pozitif ve negatif taramaların her ikisi için de daha yüksek bulunmuştur. Bu durum GO'in elektrokimyasal indirgenmesinin yanı sıra oksijen indirgenme reaksiyonunun da gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2.3. (a) grafit yüzeyi (b) grafit üzerinde buharlaştırılmış GO ve (c) grafit üzerinde ERGO in FESEM görüntüleri (Basirun *et al.* 2013)

GO elektrot yüzeyinde damlatıldıktan sonra elektrokimyasal olarak indirgendiğinde ERGO yapıları elde edilebilmektedir. Bikkarolla ve arkadaşlarının (2014) yaptıkları çalışmada toplam 5 mg grafen oksit, 1 ml saf su içinde 60 dakika ultrason işleminden geçirilmiştir. Homojen şekilde dağılan GO çözeltisine 50 µl Nafion ilave edilerek 30 dakika daha sonike edilmiştir. GO çözeltisi (4 µl), 3 mm çapındaki camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatılmış ve bir kızılötesi lamba altında kurutulmuştur. Elektrot yüzeyine tutunan GO'in elektrokimyasal indirgemesi, Ag/AgCl referans elektrotu ve platin karşıt elektrot içeren standart bir üç elektrotlu hücrede 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.4'te ERGO'in SEM, TEM ve HRTEM karakterizasyon analizleri göstermektedir. ERGO için alınan SEM görüntüsü GO tabakalarının hidrotermal indirgenmesi ile elde edilen 3-boyutlu poröz morfolojisi ile benzerlik göstermiştir. ERGO'in ileri düzey morfolojik analizi için TEM görüntüsü

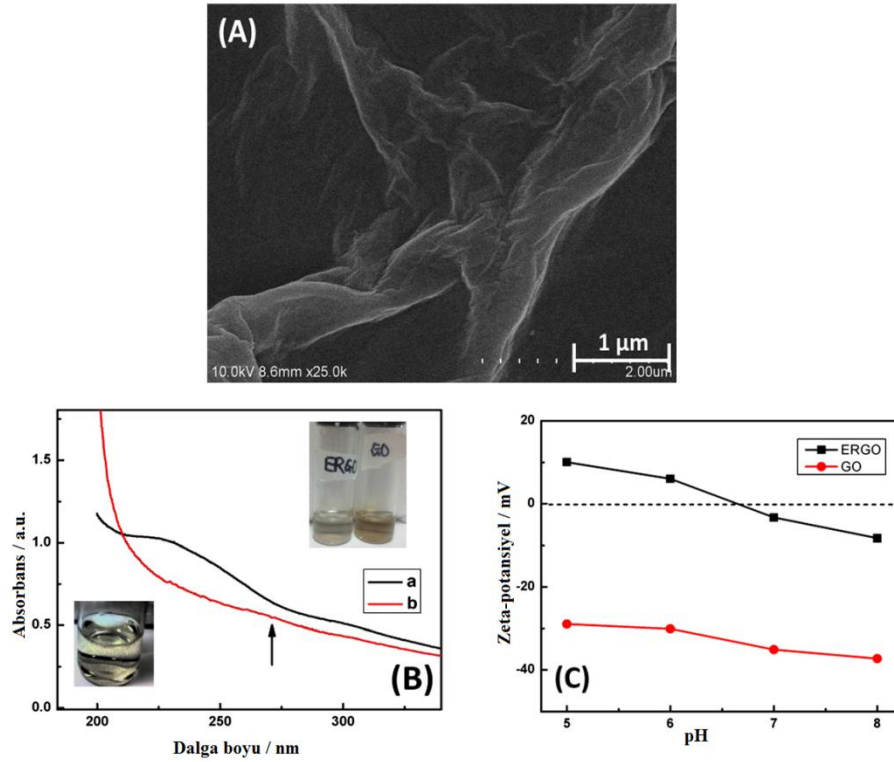
alınmıştır. Bu görüntüde transparan grafen tabakalarının elektrokimyasal indirgenme ile kusur yapılarının oluşmasından dolayı rastgele katlandığı gösterilmiştir. HRTEM görüntüsünde ise 8-9 tabaka grafen tabakası içerdiği ve iç tabakalar arası mesafelerinin yaklaşık 0,38 nm olmasına bağlı olarak ERGO'nun (002) düzleminde olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca GO ile kısmen indirgenmiş grafen oksit yapılarının alkali ortamda oksijen indirgeme reaksiyonuna (ORR) karşı katalitik etkileri karşılaştırılmış ve indirgenmiş yapıda daha iyi katalitik etkinlik gözlenmiştir.



Şekil 2.4. (a ve b) GCE üzerinde ERGO'nun SEM görüntüsü (c) ERGO'nun TEM görüntüsü (d) ERGO'nun HRTEM görüntüsü ve ERGO'nun katlanmış kenarındaki ardışık tabakalar arasındaki mesafeleri göstermektedir (Bikkarolla *et al.* 2014)

Elektrot yüzeyine damlatılan GO'nin bir başka indirgenme ortamı olarak pH'sı 5 olan 0,05 M'lık $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ tampon çözeltisi kullanılmıştır (Yang ve Gunasekaran, 2013). Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında 100 çevrim alınarak GO'nin ERGO yapısına dönüşmesi sağlanmış ve EIS ve zeta-potansiyel ölçümlerinde daha düşük yük transfer direncine ulaşıldığı belirlenmiştir. Şekil 2.5'te bu deneysel şartlarda sentezlenen ERGO filminin karakterizasyonu

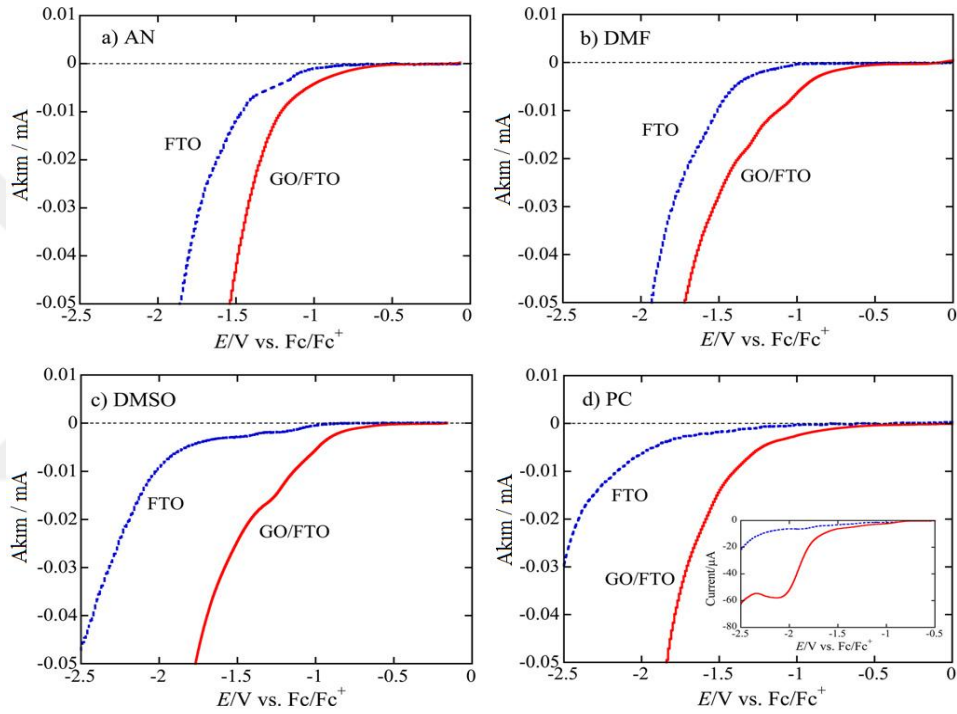
özetlenmiştir. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesinden sonra UV-Vis spektrumunda 230 nm'de gözlenen absorpsiyon piki 270 nm'ye kaydığı ve şiddetinde azaldığı belirlenmiştir. Bu meydana gelen değişiklikler aromatik C-C bağlarındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinin elektrokimyasal indirgenme ile zarar görmesinden kaynaklanmaktadır. GO sulu çözeltide iyi bir şekilde dağıldığında kahverengi renkte görülür ve GO'nun yüzeyinde bol miktarda oksijen içeren grupların bulunması sulu süspansiyonun aylarca stabil kalmasını sağlar. ERGO yapısı siyah renkte olup, elektrokimyasal indirgenmeden sonra oluşan hidrofobik grupların artmasından dolayı sulu çözeltide gözle görülebilen çözünmeyen küçük partiküller içerir.



Şekil 2.5. (A) ERGO'nun SEM görüntüsü. (B) UV ışın spektrumu 20 $\mu\text{g-1}$ (a) GO and (b) ERGO. Sağ üstteki fotoğraflar GO ve ERGO çözeltisinin görüntüsünü gösterirken, sol alttaki fotoğraf ise ERGO'nun çözeltisini göstermektedir. (C) Farklı pH'lar altında GO'nun ve ERGO'nun Zeta Potansiyeli.

Literatürde GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi için sulu ortam yerine bazı organik çözücülerin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur (Harima *et al.* 2011). İletken substratlar üzerine damlatılan GO filmleri için alınan akım-voltaj eğrileri, GO'nun asetonitril (AN),

dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve propilen karbonat (PC) çözeltilerinde başarılı bir şekilde indirgenliğini göstermiştir (Şekil 2.6). PC’de indirgenmiş GO filmleri diğer çözücülerde elde edilenler ile karşılaştırıldığında $147,2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ spesifik bir verim elde edilmiştir. GO’ün elektrokimyasal indirgenmesi ayrıca alüminyum folyo içeren Al elektrotları üzerinde araştırılmış ve spesifik kapasitansının diğer metal elektrotların değerlerine yakın olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.6. $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 'de $0,5\text{M Et}_4\text{NBF}_4$ içeren organik solventlerde FTO ve GO ($0,1 \text{ mg}$)/FTO elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları (a) asetonitril (AN), (b) dimetilformamid (DMF), (c) dimetilsülfoksit (DMSO) ve (d) propilen karbonat (PC).

2.2. ZnO'ün elektrokimyasal olarak sentezi

Katodik elektrodepozisyon tekniği, basitliği, düşük sıcaklık işlemi, yüksek biriktirme oranı, düşük maliyetli ve geniş alanlı substratlar için uygunluğu nedeniyle ZnO ince filmlerin üretimi için etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Al-Hardan ve arkadaşları (2013) bu teknikle, şeffaf iletken oksit veya başka bir metal plaka gibi herhangi bir

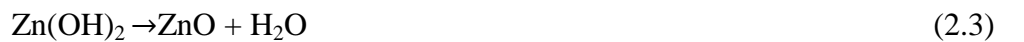
iletken substrat üzerinde ZnO ince filmi üretmek için çok düşük bir katot voltajı veya akımı kullanmışlardır. Bu biriktirme tekniğinde, film kalınlığı, morfoloji ve optik özellikler; akım yoğunluğu, uygulanan potansiyel, birikme süresi ve elektrolitik banyonun konsantrasyonu gibi çeşitli çalışma parametreleri ile kontrol edilebilir. Genel olarak, bu biriktirme yönteminde, bir öncü olarak çinko nitrat çözeltileri veya çinko klorür çözeltileri kullanılır.

2.2.1. Çinko Klorür çözeltisi kullanıldığında

Çözeltilerde yer alan iki ana mekanizma, katot yüzeyindeki birikme ve elektrokimyasal reaksiyonlardır. ZnO oluşumuna sebep olan temel reaksiyon, bir bazın elektrokimyasal üretimi çözeltideki çinko iyonlarının varlığında gerçekleşir (Goux *et al.* 2005). Moleküler oksijen ile meydana gelen reaksiyon şu şekilde özetlenebilir:

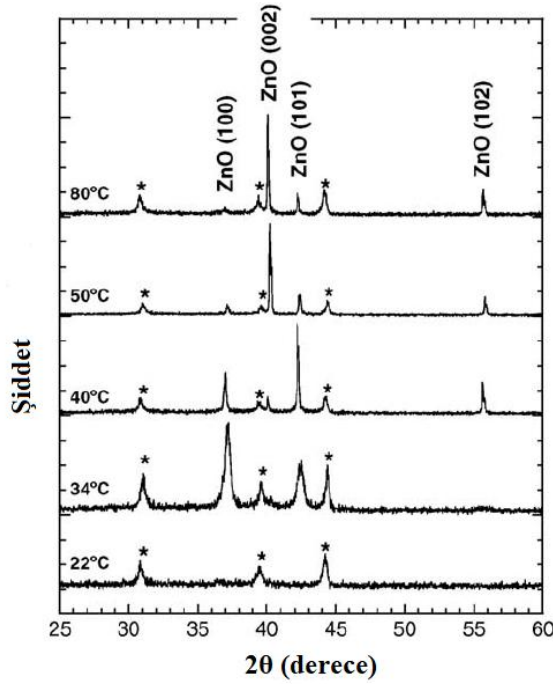


Goux *et al.* (2005), banyo sıcaklığının ZnO birikimine etkisini incelemiş ve sürekli film büyümesi ve yüzey pasivasyonunun 34°C sıcaklığının altında olmayacağını gözlemlemişlerdir. Çinko oksitin çekirdeklenmesi ve ince film büyümesinin, 34°C sıcaklığın üzerinde başladığını bildirmişlerdir, oysa optimum film saydamlığı ve kristallik, 40°C sıcaklığın üzerinde elde edilmiştir. Banyo sıcaklığı 40°C'un üzerine çıktığında, çinko hidroksit tabakası, reaksiyon 3 ile su kaybeder ve ZnO ince film oluşturur.



Depozit edilen yapılar XRD ile karakterize edilmiştir. 22°C'da gözlemlenen tek çizgi, oluşturulan filmler çok ince ve muhtemelen amorf olduğu için substrata aittir. 34°C'da

ekstra pikler, ZnO'in altıgen würtzit yapısının (100) ve (101) yansımalarıyla indekslenmiştir. Bu, kristalize ZnO'in, 34°C'a kadar düşük bir sıcaklıkta elektrokimyasal olarak elde edilebileceğini doğrulamaktadır. Birikim sıcaklığının artırılması iki ana olguya sebep olabilir: (i) çizgiler daha da küçülür, filmler daha iyi kristalize olur ve (ii) (002) yansıma ortaya çıkar ve ilerleyici olarak ana kırınım çizgisi haline gelir. Tekstürleme derecesi kabaca (002) yansımasının tepe yoğunluğunun ve (101) yansımasının oranından tahmin edilebilir. Toz kırınım standardından (Toz Kırılma Standartları (JCPDS) Ortak Komitesi'nin verileri 36-1451), (101) yansıması en yoğun ve yoğunluk oranı, $I(002)/I(101)$ iki çizgi arasında 0,44'e eşit olmalıdır, bu durumda, 50°C'da 2,3 ve 80°C'da 4,3, sıcaklıkla film yüzeyinde dik olan c ekseninde yapının arttırdığını gösteriyor (Goux *et al.* 2005).



Şekil 2.7. Sıcaklığının X-ışını kırınım desenlerine etkisi (Goux *et al.* 2005)

2.2.2. Çinko Nitrat çözeltisi kullanıldığında

Çinko oksit (ZnO) ince filmleri, basit bir sulu çinko nitrat elektrolitinden kalay oksit kaplı cam üzerine potentiostatik katodik biriktirme ile büyütülmüştür. Türlerin

reaksiyon kinetiğini belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri yapılmıştır. Potansiyel, pH ve banyo sıcaklığı gibi çeşitli optimum birikme parametreleri Sırasıyla -1,1V (SCE), 5 ± 0.1 ve 80°C olarak tayin edilmiştir.

Bir öncü olarak çinko nitrat suda çözüldüğünde, çözeltide NO_2^- ve OH^- gibi iki anyonik grup oluşur. Bundan sonra Zn^{2+} iyonları, çinko hidroksit oluşturmak için OH^- iyonları ile çökme reaksiyonuna uğrar. Sonunda çinko hidroksit su kaybederek, ZnO ve H_2O oluşur (Mahalingama *et al.* 2005).

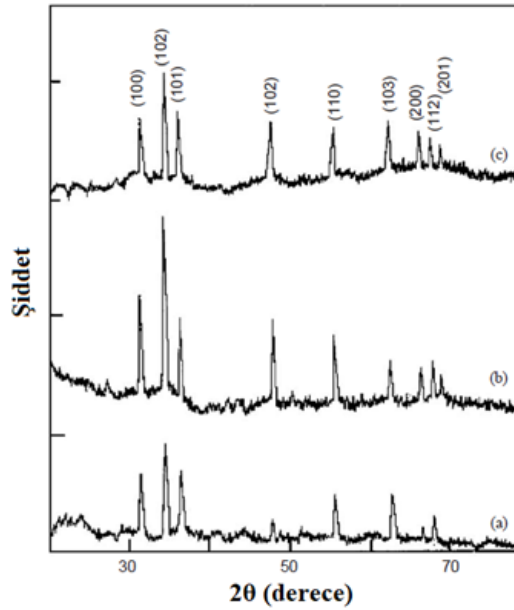


$\text{Zn}(\text{OH})_2$, biriktirme sırasında veya tavlama işlemi ile ZnO ve suya ayrılabilir. Çinko nitrat kullanmanın en önemli avantajlarından biri, sulu çözelti içinde oldukça çözünür olmasıdır.

Inamdar *et al.* (2007), Çinko oksit elektrodepozisyonu, 50 mM çinko asetat çözeltisinde ve elektrolitin iletkenliğini arttırmak için 0,1 M KCl içeren sulu bir çözeltide gerçekleştirmişlerdir.

Çeşitli potansiyellerde (-0,8, -1,0 ve -1,2, SCE karşı) biriktirilen ZnO filmlerinin X-ışını difraktogramları Şekil 2.8'de gösterilmektedir. ZnO filmlerinin hazırlanması için çinko nitrat konsantrasyonu ve biriktirme sıcaklığı sırasıyla 0,1 M ve 80°C olarak ayarlanmıştır. XRD'de birkaç pikin ortaya çıkması, filmlerin doğada polikristal olduğunu ve yapının altıgen (ASTM 5 - 0664) olarak tanımlandığını ortaya koymaktadır. Küçük çizgi genişliğine sahip en yoğun pik, XRD'deki (002) düzlemine karşılık gelir ve bu da daha büyük bir tane boyutuna sahip iyi bir kristalleşme durumunu

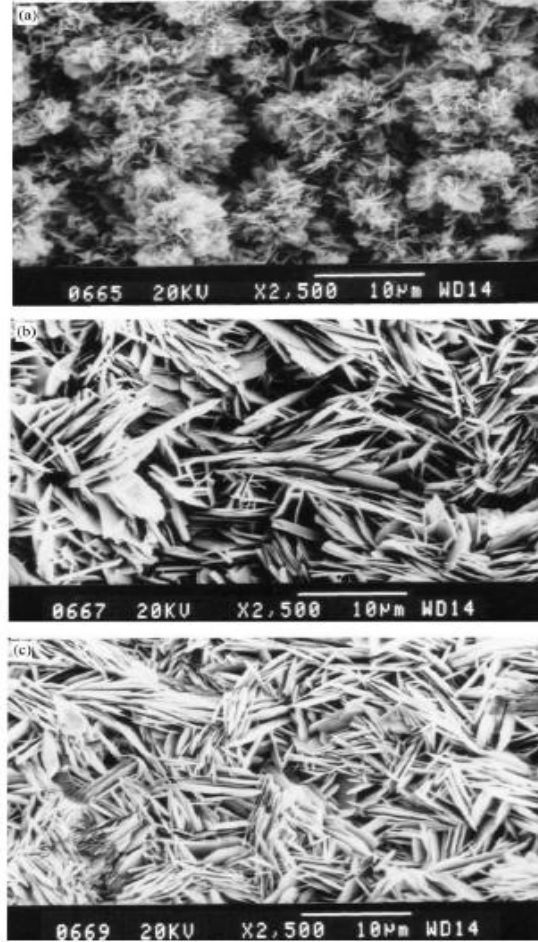
gösterir. Substratlara dik olan (002) yönü (c-ekseni) boyunca güçlü tercihli oryantasyon, genellikle gaz fazından diğer biriktirme yöntemleri ile biriktirilen ZnO filmleri için kanıtlanan büyüme alışkanlığı ile tutarlıdır. (002) düzleminin şiddeti, bir katodik potansiyel -1,0 V (SCE karşı) ile biriktirilen filmler için maksimum iken, diğer iki potansiyel için (-0,8 ve -1,1V'e karşı SCE), (002) düzleminin şiddeti azalır. Oda sıcaklığında, ZnO film tabakasının amorf veya mikrokristal olduğunu belirten kırınım pikleri yoktur (gösterilmemiştir). Sıcaklık arttığında kristallenme durumunun iyileştirilmesi, daha büyük tanecikleri gösteren pik genişliğinin azaltılması ile gerçekleşir. Bu çalışmalar, İyi kristalize ZnO filmlerini sentezlemek için optimum birikim potansiyeli ve banyo sıcaklığının sırasıyla -1,1 V SCE karşı ve 80°C olduğunu göstermektedir (Mahalingama *et al.* 2005).



Şekil 2.8. Çeşitli katodik potansiyellerde (a) -0,8V (SCE), (b) -1,0 V (SCE), (c) -1,2 V (SCE) hazırlanan ZnO filmlerinin X-ışını kırınım modelleri (Mahalingama *et al.* 2005).

Sabit bir banyo sıcaklığı (80°C) ile çeşitli biriktirme potansiyellerinde hazırlanan ZnO filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 2.9'da verilmiştir. SEM resimleri, biriken filmlerin gözenekli yapıya sahip olduklarını ve -0,8 V (SCE) 'da hazırlanan ZnO filminin oryantasyonu, altıgen sütunlardan oluşan ve kolonlar arasında bazı gözeneklerin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, SCE'ye karşı -0,9 V ve -1,1 V arasında

hazırlanan filmin, yumrulu yapıya sahip olduğunu ve SEM görüntülerinin yoğun bir şekilde alt-tabakaya dik olan c-ekseni ile büyük ve düz altıgen tanelerden oluştuğunu görülmektedir (Mahalingama *et al.* 2005).



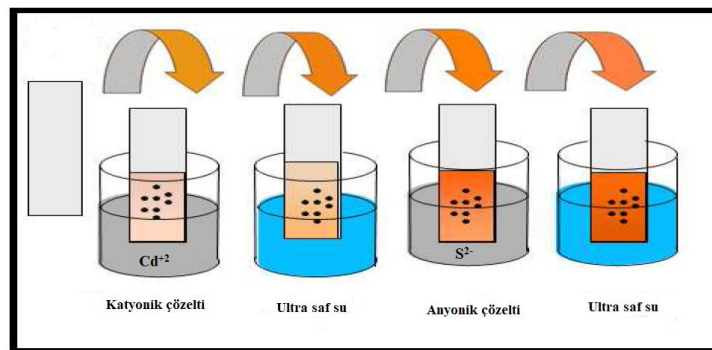
Şekil 2.9. Banyo sıcaklığı 80°C (a) -0,8 V (SCE), (b) -0,9 V (SCE), (c) -1,1 V (SCE)'de çeşitli katodik potansiyellerde biriktirilen ZnO filmlerin SEM görüntüleri

2.3. CdS İnce Filmlerinin Sentezi

2.3.1. Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR)

Garadkar ve arkadaşları (2010), CdS ince filmlerini, oda sıcaklığında sulu bir alkalın ortamında Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemini

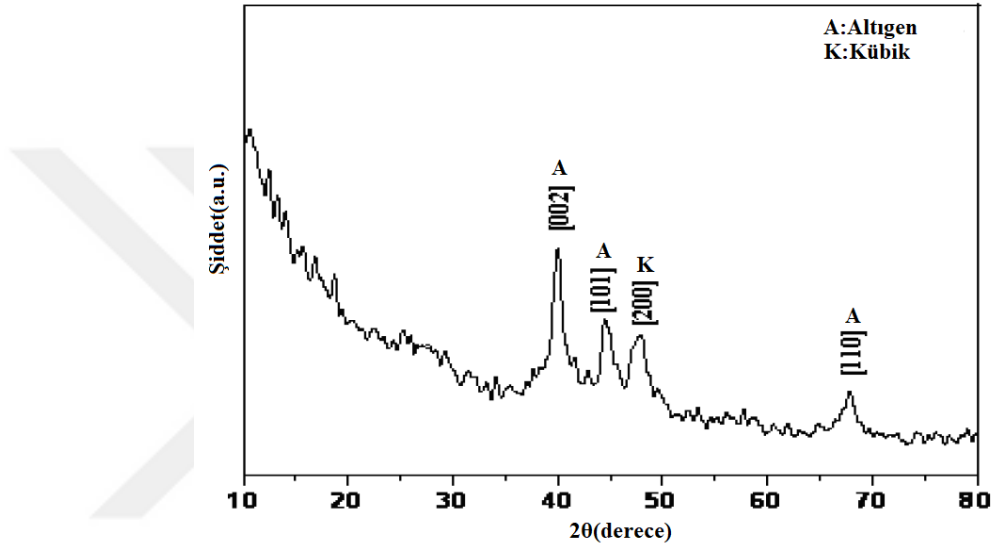
kullanılarak biriktirmişlerdir. SILAR yöntemi, sulu öncü çözeltilerden ince filmlerin kimyasal olarak biriktirilmesi için adım adım bir süreçtir. Bileşik yarıiletkenlerin ince filmlerinin, her bir bileşenin iyonlarını içeren sulu çözeltilere bir alt tabakanın alternatif olarak daldırılmasıyla biriktirilebileceği benzersiz bir yöntemdir. Bu yöntem, diğer geleneksel yöntemlerle zor olan atom seviyesinde film kalınlığının kontrolünü sağlar. Film oluşumu, iyonik ürün çözünürlüğü aştığında gerçekleşir, bu da çökelti oluşumuna neden olur ve reaksiyon üzerindeki kontrol kaybolur. Bu tür zorluklardan kaçınmak için SILAR yöntemi geliştirilmiştir. Homojen çökelmeyi önlemek için substratın su ile durulanması ve katyon ve anyon öncülerine daldırılmasını içerir (Sasagawa and Nosaka, 2001). CdS ince filmlerin hazırlanması için 100 ml'lik bir beherde katyonik öncü (0,1M) kadmiyum asetat (25 mL) alındıktan sonra anyonik öncü (0,1M) tiyoüre (25 mL) ayrı bir beher içine alınır. CdS ince filmin biriktirilmesi için, iyi temizlenmiş cam substrat, cam substratın yüzeyindeki Cd^{+2} iyonlarının 20 saniye adsorpsiyonu için katyonik öncü (kadmiyum asetat) içine daldırıldı. Daha sonra çökelmeyi önlemek için ve gevşek olarak sınırlandırılmış katyonları çıkarmak için 10 saniye boyunca saf suya batırılır. Cam substratın yüzeyi üzerinde bulunan kadmiyum iyonları ile reaksiyona sokmak için daha sonra Substrat 20 saniye boyunca anyonlara (S^{2-}) daldırılır. Bu işlem oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Ardışık döngüler, iyi tutunan ve homojen CdS ince filmlerin elde edilmesi için 125 çevrime kadar tekrarlanmıştır.



Şekil 2.10. CdS ince film için SILAR tekniği

SILAR yöntemiyle hazırlanan CdS ince filmin X-ışını kırınım modeli Şekil 2.11'de gösterilmiştir, keskin pikler, biriken ince filmin polikristal yapının varlığını ortaya

koymaktadır. XRD analizi, elde edilen filmlerin altıgen ve kübik karışık fazlar olduğunu ve altıgen şeklinin kübik fazdan daha baskın olduğunu ortaya koymaktadır. CdS ince filmi belirgin (002), (101), (110), (200) hkl düzlemlerini gösterir. Kafes parametreleri $a = 4,11 \text{ \AA}$ ve $c = 6,76 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Malzemenin ortalama parçacık büyüklüğü Scherrer formülü kullanılarak 18,0 nm olarak hesaplanmıştır.

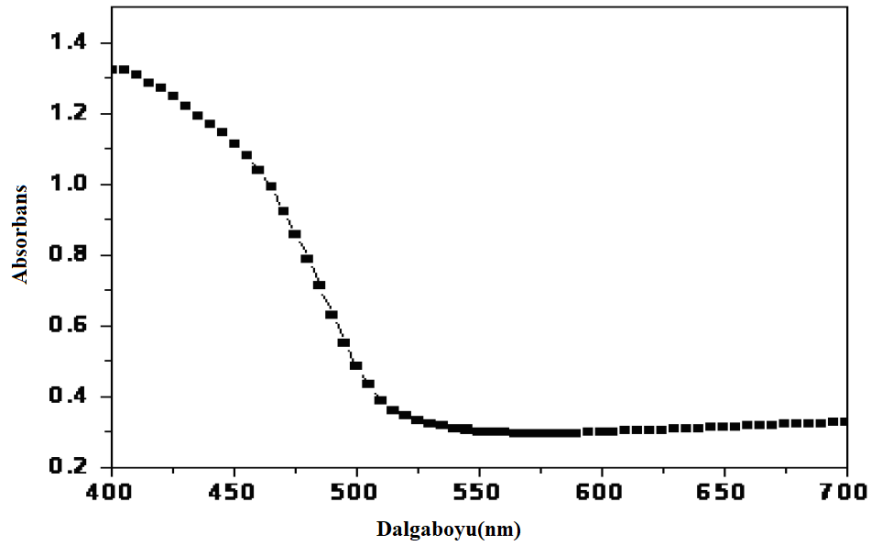


Şekil 2.11. CdS ince filmin X-ışını kırınımı deseni (Garadkar *et al.* 2010)

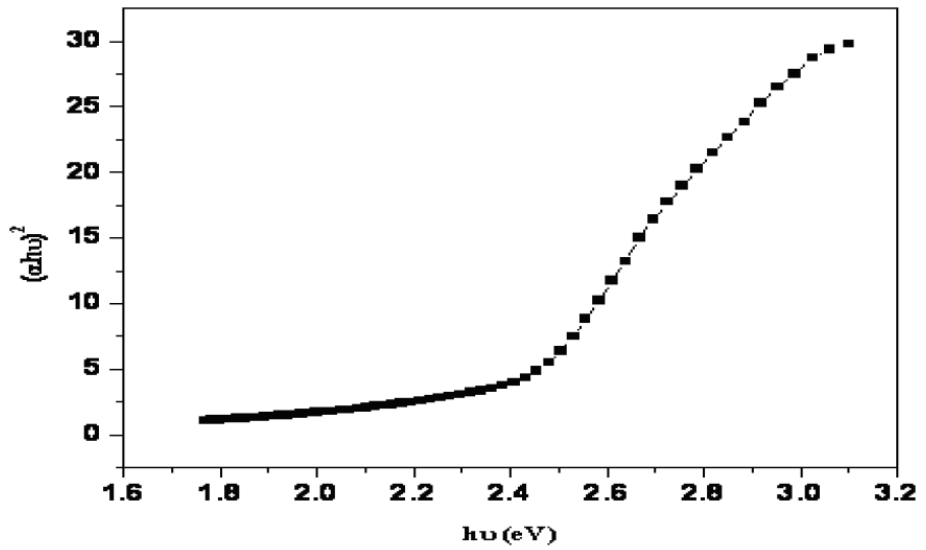
Biriktirilen CdS ince film numunelerinin optik absorpsiyon spektrumları, yansıma ve geçen ışın kayıpları hesaba katılmadan 400-700 nm aralığında UV-vis çift ışınli spektrofotometre ile kaydedildi. Şekil 2.12(a) dalga boyu ile optik absorpsiyon değişimini göstermektedir. Optik çalışmalar, filmlerin oldukça absorbe edici olduğunu göstermektedir. Absorpsiyon katsayısının değeri, radyasyon enerjisine ve filmlerin bileşimine bağlıdır. Deney sonuçlarının yorumlanması çoğunlukla üç boyutlu kristal modeli için türetilmiş formül yardımıyla gerçekleştirilir. Band aralığı ' E_g ', aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır (Garadkar *et al.* 2009).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$$

$h\nu$ burada foton enerjisi, A ve n sabittir. Doğrudan geçiş için $n = 1/2$, doğrudan yasak geçiş için $n = 3/2$ ve dolaylı geçiş için $n = 2$ 'dir. Bant aralığının belirlenmesi için, Şekil 2.12b'de gösterildiği gibi $h\nu$, $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı çizilmiştir. Çizginin doğrusallığı, geçişin doğrudan olduğunun bir göstergesidir. Bant aralığı, enerji ekseninin $\alpha = 0$ 'da düz kısım tahmin edilerek belirlendi. Bant aralığı 2,39 eV olarak bulunmuştur.

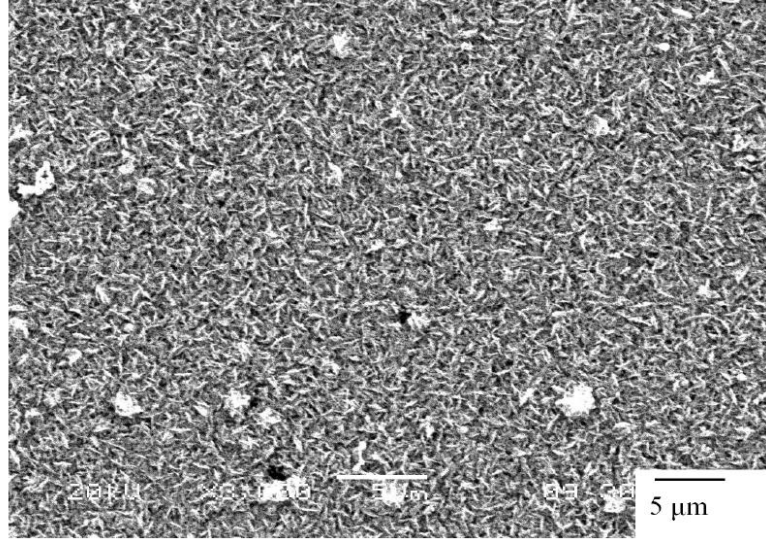


Şekil 2.12a. CdS ince filmin absorpsiyon spektrumu (Garadkar *et al.* 2010)



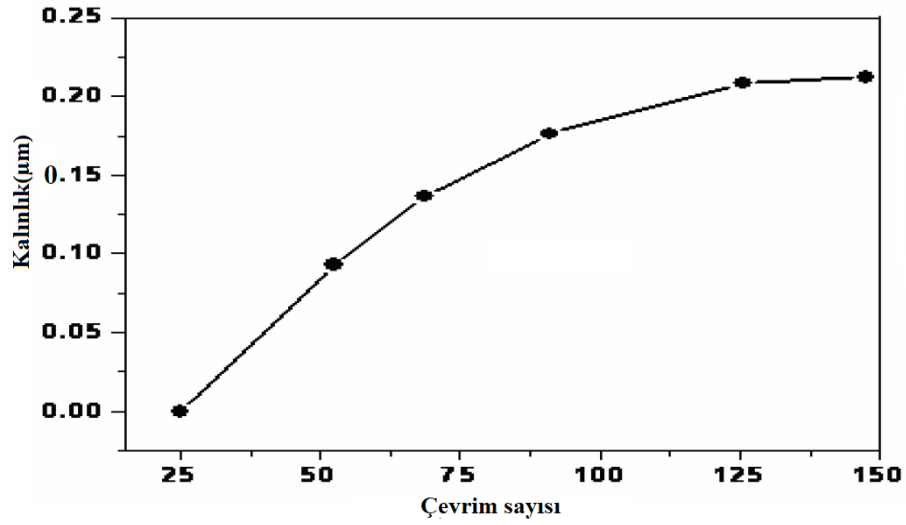
Şekil 2.12b. CdS ince filmin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği (Garadkar *et al.* 2010)

İnce filmlerin yüzey morfolojisi, Şekil 2.13’de gösterilmektedir. CdS ince filmi homojen olduğu için, yüzeye iyi tutunarak cam substratı kaplamıştır.



Şekil 2.13. CdS ince filmlerin SEM görüntüsü (Garadkar *et al.* 2010)

Film özelliklerinin incelenmesinde film kalınlığı önemli bir parametredir. CdS filmlerinin kalınlığı, Yüzey Profili Analizörü ile ölçüldü. CdS ince filmin kalınlığı, birikme döngülerinin sayısına bağlıdır. CdS ince filmlerin biriktirilmesinde, adsorpsiyon süresi 20 sn olarak belirlenmiştir. Her bir adsorpsiyon-reaksiyon periyodu için, ince filmin kalınlığının, Şekil 2.14’de gösterildiği gibi daldırma döngülerinin sayısının artırılmasıyla arttığı gözlenmiştir. Belli bir sınırdan sonra, ince filmlerin kalınlığının 0,21 µm’de 130 döngü için neredeyse doymuş olduğunu gösterir. Başlangıçta, kalınlığın büyümesi, yaklaşık 125’lik döngülere kadar kimyasal afinite nedeniyle çok hızlı olmuştur. Daha fazla döngü için CdS ince filmlerin daha da büyümesi için hiçbir kimyasal tür (Cd^{+2} iyon) mevcut değildir ve büyüme yaklaşık 130 döngüde sonlanmıştır. Bu nedenle, substrat üzerine iyi tutunan ve muntazam olan, istenen kalınlık elde edilebilir (Garadkar *et al.* 2010).



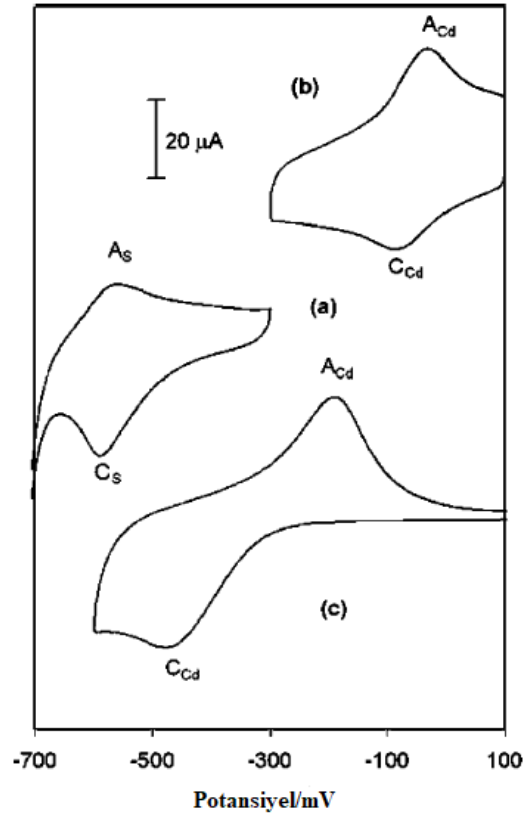
Şekil 2.14. Depozisyon için döngü sayısı ile kalınlık değişimi (Garadkar *et al.* 2010)

2.3.2. Elektrokimyasal sentez

Demir ve arkadaşları (2007), Kadmiyum sülfid (CdS) ince filmlerini Au(111) üzerinde yeni bir elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Cd ve S'ün potansiyel altı biriktirme potansiyellerine (UPD) dayalı uygun elektrodepozisyon potansiyelleri, dönüşümlü voltametrik ölçümlerle belirlenmiştir. CdS'ün ince filmleri, oda sıcaklığında ve çeşitli pH'larda CdSO₄, etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve Na₂S içeren sulu bir çözeltide büyütülmüştür.

UPD bölgesinde pH 5,0'de 0,15 M EDTA²⁻ ve 0,005 M S²⁻ çözeltilerinde bir Au (111) substratı için kaydedilen tipik bir dönüşümlü voltamogram, Şekil 2.15a'da gösterilmektedir. Voltamogram Au (111) yüzeyinde S elektrodepozisyonuna /elektrodesorpsiyonuna karşılık gelen, geniş bir anodik (biriktirme) piki (A_S) ve hem katodik (sıyırma) piki (C_S) ile karakterize edilmiştir. S'ün UPD bölgesinde voltametrik davranışı esasen daha önce sulu çözeltiler için bildirilen davranışla aynıdır (Demir *et al.* 2001). Şekil 2.15c'de, 0,05 M Cd²⁺ iyonları ve 0,15 M EDTA çözeltilisini ihtiva eden çözeltilerde, potansiyel altı (UPD) aralıklarında Au (111) üzerindeki Cd'un dönüşümlü voltamogram eğrisi gösterilmektedir. Karşılaştırma için, Cd'un Au (111) elektrodu üzerinde EDTA içermeyen bir çözelti içinde aynı pH'da biriktirme ve sıyırma

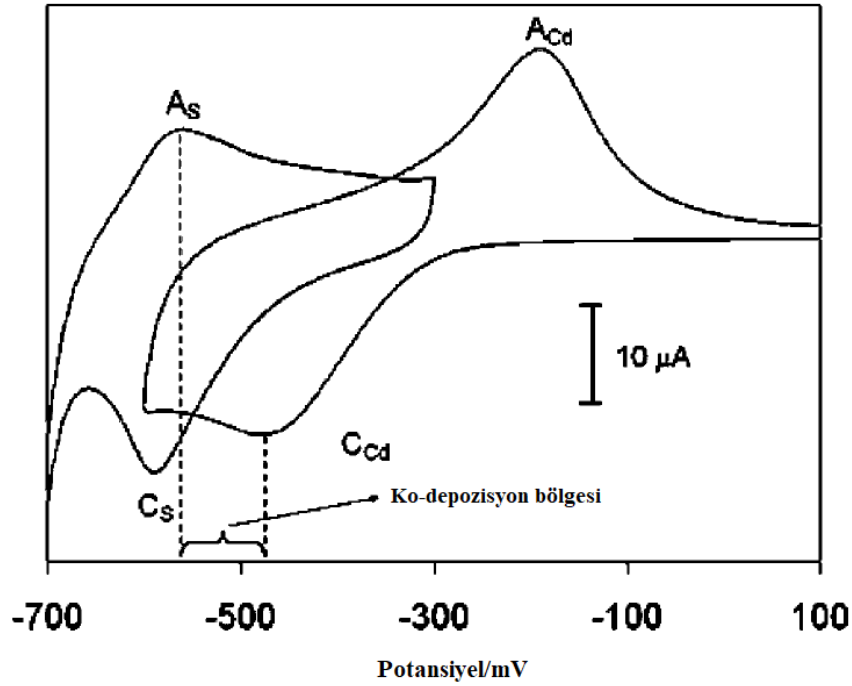
voltametrisi, Şekil 2.15b’de gösterilmektedir. Cd için EDTA’sız sulu çözülden elde edilen voltamogramlar, önceki elektrokimyasal çalışmalarda gözlemlenenlere benzediği (Demir and Shannon 1996) ve bir adsorpsiyon (C_{Cd}) / desorpsiyon (A_{Cd}) pik çifti ile karakterize edilir. EDTA varlığında, Cd^{2+} için oluşan $CdEDTA^{2-}$ kompleks’inin Au (111) yüzeyindeki voltamogramları geniş bir biriktirme (en yüksek C_{Cd}) ve geniş bir sıyırma (en yüksek A_{Cd}) piklerini içerir. Bu voltamogramlar sulu EDTA içermeyen Cd^{2+} solüsyonunda, Au (111) elektrotları üzerinde elde edilenlerden oldukça farklıdır. EDTA içermeyen Cd, UPD sistemi ile karşılaştırıldığında, hem biriktirme hem de sıyırma pik potansiyelleri daha negative potansiyellere doğru kaymıştır.



Şekil 2.15. Au (111) substratının (a) 0,005 M Na_2S ve 0,15 M EDTA ,(b) 0,050 M $CdSO_4$ ve 0,1 M KCl (c) 0,050 M $CdSO_4$ ve 0,15 M EDTA Çözelti içerisinde $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ’de kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Demir *et al.* 2007)

EDTA çözeltilerinde S UPD ve Cd UPD voltamogramları Şekil 2.16’da aynı grafikte gösterilmiştir. Teorik olarak elektrot potansiyeli Cd’un indirgeme pik maksimumu ve

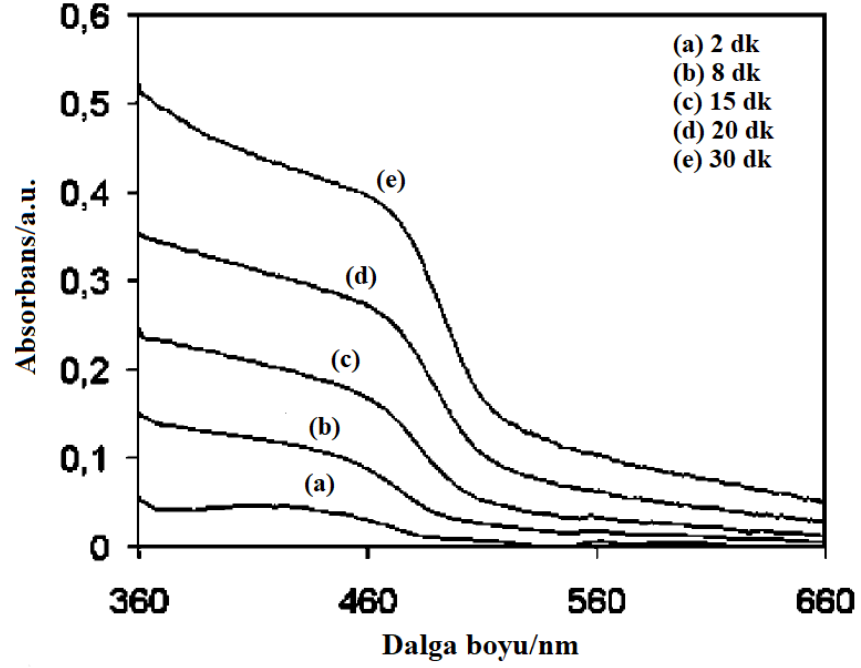
S²⁻'ün oksidatif yükselme pik maksimumu arasında kalan alan ko-depozisyon bölgesidir (Şekil 2.16'da gösterilmiştir). Bu aralıktaki sabit bir potansiyelde, Cd ve S çalışma elektrodunda aynı anda depozit olacaktır. Bu potansiyel değeri Cd ve S²⁻'ün yığın olarak birikmesi için yeterli olmadıkça, Cd²⁺ iyonları Cd üzerinde ve S²⁻ iyonları ise S üzerinde birikmeyecektir. Böylelikle, substratta CdS atom-atom büyüyecektir. Bu yöntem (Demir *et al.* 2005), UPD metoduna dayanarak EDTA, Cd²⁺ ve S²⁻ içeren aynı çözelti içerisinde sabit bir potansiyel ile, farklı biriktirme süreleri kullanarak çeşitli kalınlıklarda CdS ince filmler depozit edilmesine imkan sağlar.



Şekil 2.16. Şekil 2.15 a ve c'de gösterilen voltamogramların üst üste çakıştırılması (Demir *et al.* 2007)

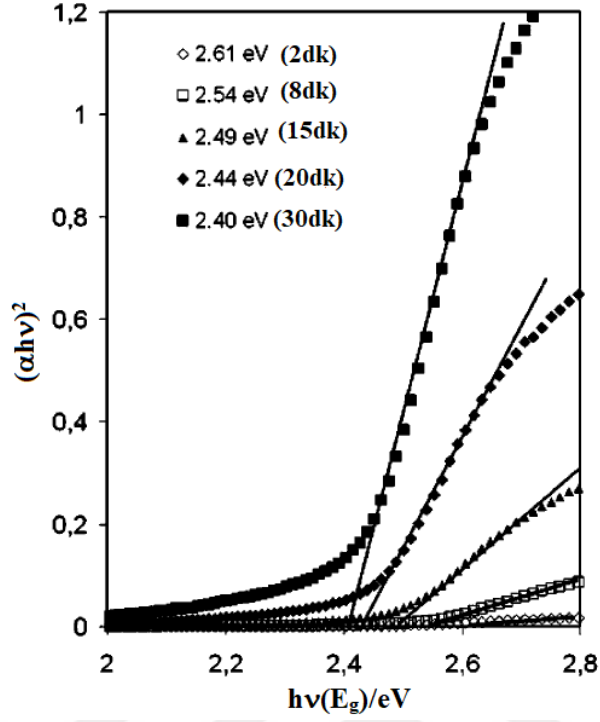
Şekil 2.17, ITO kaplı kuvars substrat üzerinde biriken CdS ince filmlerin UV-görünür absorpsiyon spektrumlarını -520 mV sabit potansiyelde farklı zaman aralıklarında göstermektedir. 460-510 nm spektral penceresindeki spektrum, 465 nm civarında absorpsiyon kenarlarının daha belirgin hale geldiğini ve zamana bağlı olarak birikimin artmasıyla absorpsiyonun daha düşük enerjiye kaydığını ortaya koymaktadır. Bu davranış literatürde CdS ince filmi için bildirilen spektrumlara oldukça benzemektedir.

Absorpsiyon kenarındaki kalınlıkların (birikme süresi) bir fonksiyonu olarak bu kaymanın CdS katmanındaki kuantum sınırlamanın etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



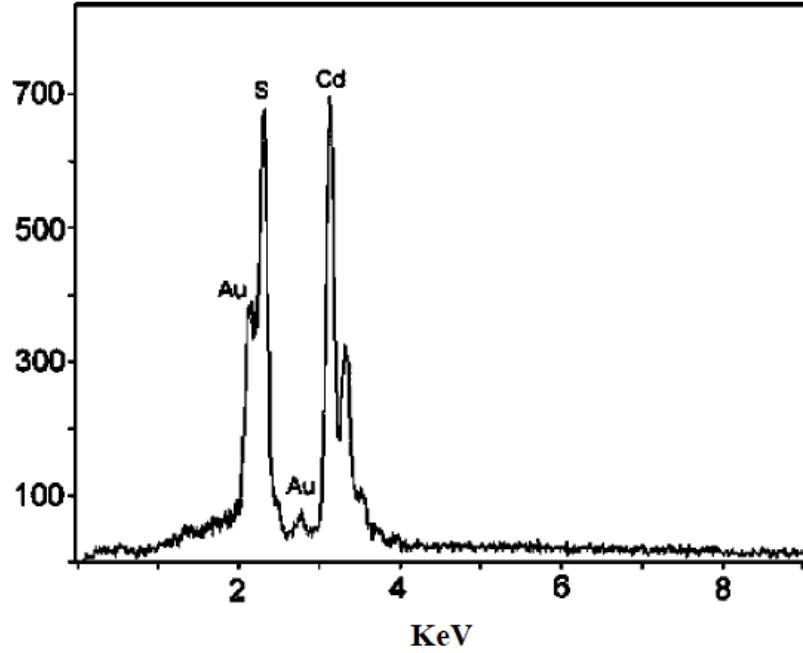
Şekil 2.17. ITO kaplı kuvars substratlar üzerinde çeşitli zamanlarda biriken CdS filmlerinin UV-görünür spektrumları (Demir *et al.* 2007)

CdS ince filmlerin bant aralığı değerleri $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizilerek grafiğin doğrusal kısmının enerji eksenine ekstrapolasyonu ile hesaplanmıştır (Şekil 2.18). Depozisyon süresinin artmasına bağlı olarak daha küçük bant aralığı enerjisine sahip CdS yapıları görülmüştür. Bu durum istenilen bant enerjisine sahip CdS filmlerinin depozisyon süresine bağlı olarak büyütülebileceğini ifade eder.



Şekil 2.18. Çeşitli sürelerde depozit edilen CdS filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği (Demir *et al.* 2007)

Ko-depozisyon ile Au(111) substrat üzerine 7 nm kalınlığında sentezlenen bir CdS ince filmi ve Şekil 2.19'da verilen EDS spektrumunda ise, ince filmin Cd ve S'den oluştuğu gösterilmektedir. EDS kantitatif analiz verilerinden hesaplanan ince filmin Cd/S moleküler oranı neredeyse 1:1'dir (Cd, %50,53; S, %49,47) ve bu oran yığın halde bulunan CdS kristali ile hemen hemen aynıdır.



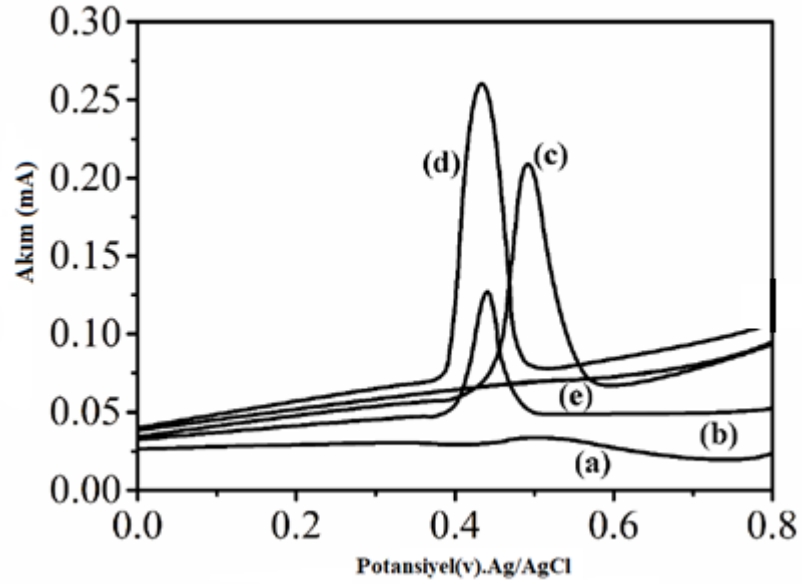
Şekil 2.19. PH = 5'de 2 saat boyunca biriktirilen CdS ince filminin EDS spektrumu (Demir *et al.* 2007)

2.4. ZnO/ERGO Nanokompozitlerin Sentezi

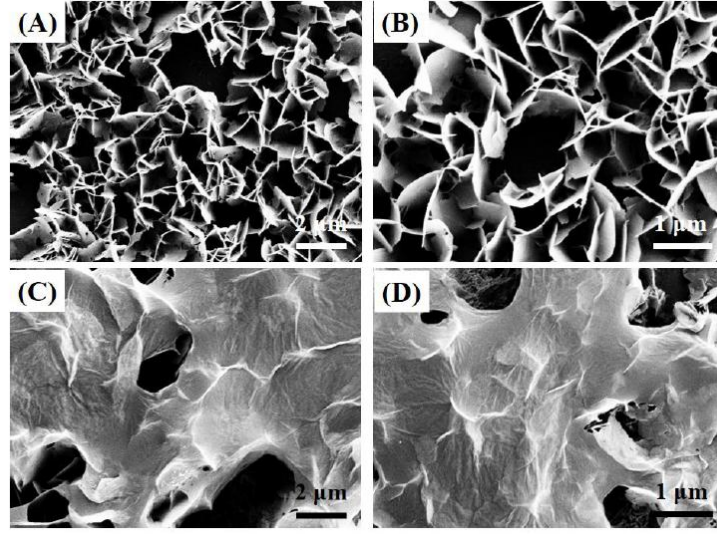
Zhuang *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada, indiyum kalay oksit (ITO) üzerinde ZnO nanoyapılarının elektrodepozisyonu ile hazırlanan elektrotlar, çeşitli su örneklerinde Hg^{2+} tespiti için elektrokimyasal sensör olarak kullanılmıştır. ZnO filmlerinin elektrodepozisyonu, 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ içeren 0,5 M HNO_3 çözeltide, kronoamperometri tekniği kullanılarak, 600s boyunca -0,9 V potansiyel uygulanarak ITO üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak deposit edilen, ZnO ince filmleri daha sonra daldırma yöntemi kullanılarak grafen oksit (GO) tabakasıyla kaplanmış ve bu GO tabakası elektrokimyasal olarak indirgenerek ZnO/(RGO) yapıları oluşturulmuştur.

Şekil 2.20, farklı elektrotların 0 ile 0,8 V potansiyel aralığında 0,5 μM Hg^{2+} oksidasyonuna karşı DPV tepkisini göstermektedir. Modifiye edilmemiş ITO elektrodunda, 0,53 V potansiyelinde küçük bir oksidasyon piki gözlenmektedir. RGO/ITO elektrotta ise, pik akımı yaklaşık 0,12 mA olan bir oksidasyon piki 0,43 V'da

gözlenmektedir. Artan pik akımı ve düşük oksidasyon potansiyeli, RGO'in mükemmel iletkenliği ve elektrokatalitik özelliğine atfedilmiştir. ZnO/ITO, elektrot yüzeyinde elektron transferini oldukça kolaylaştıracağını gösteren 0,52 V'da daha yüksek bir akım gözlenir. Son olarak, yaklaşık 0,26 mA olan tepe akımıyla, 0,43 V'da bir oksidasyon piki ZnO-RGO/ITO elektrot için elde edilmiştir, ki bu değer modifiye edilmemiş ITO'ya göre yaklaşık 12,5 kat, RGO/ITO 'ya göre 2,17 ve ZnO/ITO 'ya göre 1,3 kat daha fazladır. Bu durum, ZnO ile RGO arasındaki yüksek spesifik yüzey alanına, mükemmel elektrokatalitik özelliğe ve sinerjistik etkiye atfedilebilir.



Şekil 2.20. (a) Modifiye edilmemiş ITO, (b) RGO/ITO, (c) ZnO/ITO ve (d) ZnO-RGO/ITO üzerinde 0,1 M HCl'de $0,5 \mu\text{M Hg}^{2+}$ için kaydedilen DPV. (e) 0,1 M HCl'de Hg^{2+} 'sız ortamda ZnO/RGO / ITO'in DPV'si (Zhuang *et al.* 2015)

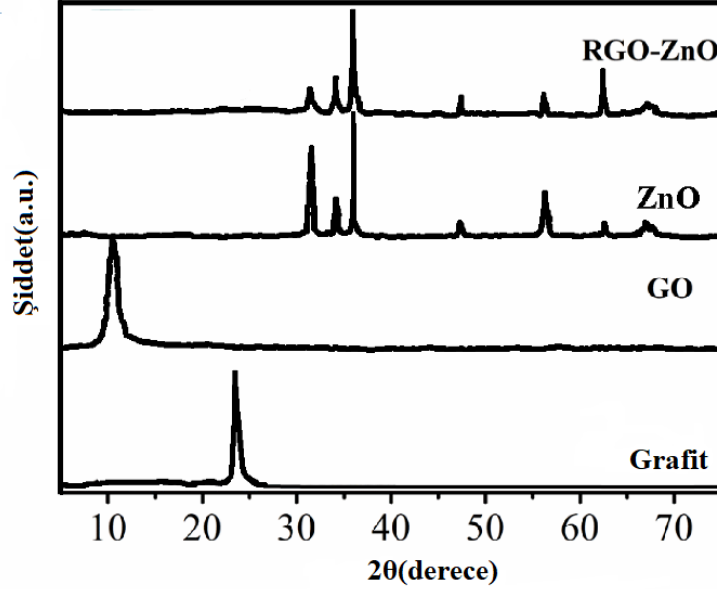


Şekil 2.21. (A, B) ZnO ince film ve (C, D) ZnO/RGO ince filmin SEM görüntüleri (Zhuang *et al.* 2015)

Hazırlanan ince filmlerin morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.21’de, farklı büyütmelemlerde ZnO ve ZnO/RGO ince filmlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ZnO ince filmin, yaklaşık 30 nm kalınlıktaki çok sayıda nano levhadan oluşan gözenekli bir yapı sergilediği gözlemlenebilir. Dikey olarak dizilmiş ZnO nano levha ince tabakalı bu gözenekli ağ yapısı, elektrokimyasal reaksiyon için elverişli olan geniş bir yüzey alanı sağlayabilir. GO’ın elektro-indirgenmesinden sonra, ince film yüzeyinde ince tabaka halinde biriken RGO tabakaları, ZnO nano levhalar arasında bir elektrik ağı olarak hareket ederek ince filmin elektrik iletkenliğini artırabilir.

Doğal grafit tozu, GO ve ZnO ve ZnO/RGO XRD spektrumları Şekil 2.22’de sunulmuştur. Doğal grafit tozunun $26,49^\circ$ ’de kuvvetli bir (002) pik sergilediği ve bu da tipik bir kristal grafit yapısının spektrumunu göstermektedir. Saf GO $11,1^\circ$ ’de tipik bir karakteristik tepe (001) gösterir (Nakajima T. *et al.* 1988). Elektro-biriktirilmiş ZnO için, $32,1^\circ$, $34,4^\circ$, $36,1^\circ$, $47,7^\circ$, $56,3^\circ$, $62,5^\circ$ ve $68,0^\circ$ ’deki pikler altıgen ZnO’ye (JCPDS 36-1451) endekslenebilir. GO filminin biriktirilmesinden ve elektro-indirgeme işleminden sonra, ZnO/RGO, ZnO ile karşılaştırıldığında benzer bir XRD spektrumu

gösterir. GO pikininin, hibrid örnekte tamamen ortadan kalktığını ve RGO'nun oluştuğunu öne sürebiliriz (Zhuang *et al.* 2015).



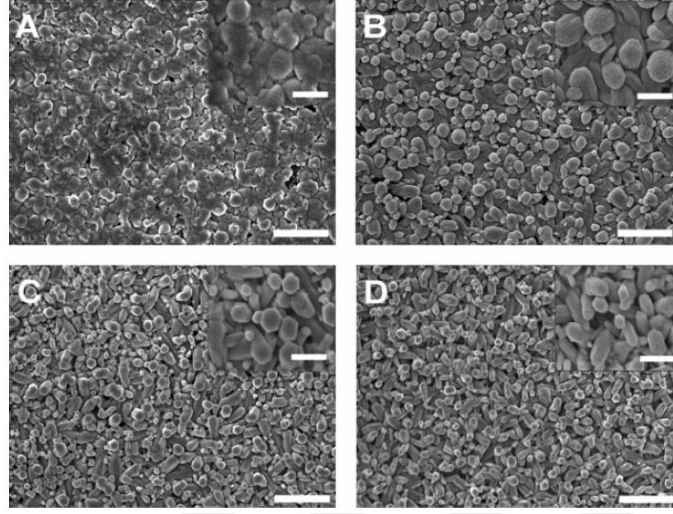
Şekil 2.22. Grafit, GO, ZnO ve RGO/ZnO'nun XRD spektrumları (Zhuang *et al.* 2015)

Yin *et al.* (2010), Yüksek donör konsantrasyonuna sahip monokristal ZnO nanorodların, kuvars cam üzerine kaplanmış yüksek iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksit (RGO) filmlerin üzerine elektrokimyasal olarak biriktirmeği başarmışlardır. Film kalınlığı, optik geçirgenlik, tabaka direnci ve (RGO) filmlerinin pürüzlülüğü sistematik olarak incelenmiştir. RGO filmlerinde elde edilen ZnO NR'lar, X-ışını difraksiyonu, transmisyon elektron mikroskobu, fotoluminesans ve Raman spektrumları ile karakterize edilmiştir. Gözlenen güç dönüştürme verimliliği (PCE), %0,31, elektrot olarak grafen filmleri kullanarak önceki güneş hücrelerinden daha yüksektir. Bu sonuçlar, daha yüksek iletkenliğe sahip RGO filmlerinin daha küçük bir çalışma fonksiyonuna sahip olduğunu açıkça göstermektedir ve güneş hücrelerinin üretiminde daha iyi bir performans gösterir.

RGO elektrotları, hidrazin buharı indirgenmiş grafen oksit (GO) filminin bir 3-amino-propil-trietoksisilan (APTES) kaplı kuvars üzerine aktarılmasıyla hazırlanmıştır. ZnO

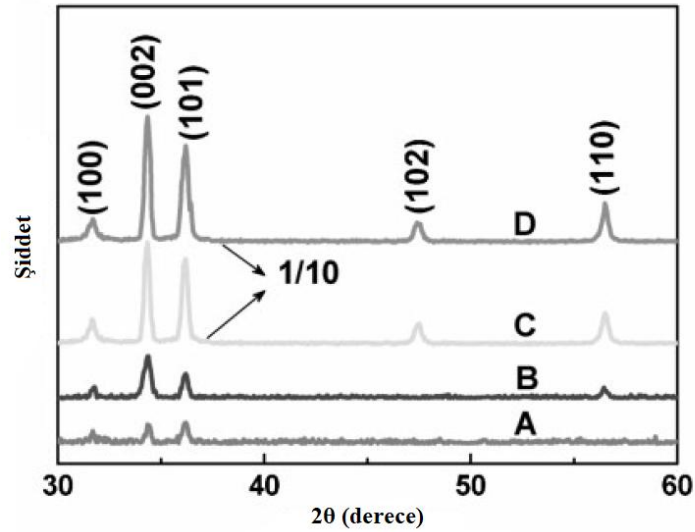
nanomateryallerinin RGO filmlerinde, RGO/ZnO olarak adlandırılan elektrokimyasal biriktirilmesi, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirildi. ZnO'nin würtzit yapısı, dikey doğrultuda (001) anizotropik büyümeyi destekleyerek, çubuk veya tel yapılarına neden olur (Li *et al.* 1999). Elde edilen elektrokimyasal biriktirilmiş ZnO, bir RGO filminin kalınlığı arttıkça, rastgele bir gözenekli yapıdan yüksek ölçüde c eksenli yönelimli nanorod yapısına kadar değişmektedir. Elektrokimyasal çökeltme süreci, RGO filmlerinin iletkenliğinden büyük ölçüde etkilenir. Daha ince RGO filmi, daha düşük bir akım akışına sahiptir ve elektrotlardaki şarj yoğunluğu küçüktür ve RGO elektrotları etrafında oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenme yoluyla üretilen daha düşük bir hidroksit iyon konsantrasyonuna neden olur (Jiang *et al.* 1992).

ZnO'nin yanal büyümesi, izotropik parçacık-şekilli yapıları oluşturmak üzere meydana gelirken (Şekil 2.23a), (001) dikey doğrultunun hakim olduğu anizotropik büyüme bozulur. Buna karşılık, daha kalın veya tavlanmış bir RGO filmi, daha fazla akım akışına izin verir, ki bu da birikmiş ZnO nanoyapıların ucuna ulaşmak için yeterli hidroksit iyonları üretir ve yüksek kaliteli altıgen NR'lar oluşturur (200 nm çap ve 1 mm uzunluğunda, (Şekil 2.23 c ve d). Şekil 2.23b, tipik bir altıgen biçim olmaksızın çubuk benzeri olan elektro-kimyasal biriktirilmiş ZnO'nin bir geçiş durumunu göstermektedir. RGO filmleri üzerinde biriken ZnO nanoyapılarının morfolojisi, güçlü bir şekilde, RGO'lerin iletkenliğine bağlıdır.



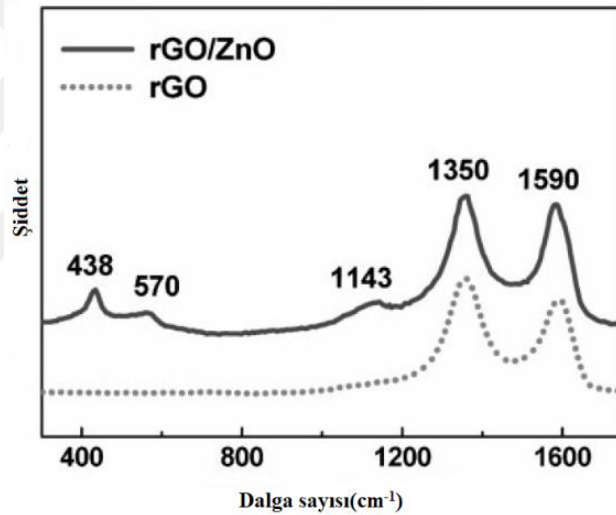
Şekil 2.23. RGO filmlrinin üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ZnO'nin SEM görüntüleri (Yin *et al.* 2010)

Şekil 2.24, RGO/ZnO'nin XRD spektrumlarına aittir. Örnek a'da gösterilen birkaç zayıf XRD piki, biriken ZnO nanoyapılarının polikristal olduğunu göstermektedir. Ancak RGO filmlerinde iletkenliğin artmasıyla biriken ZnO'nin daha yüksek bir kristalleşme derecesine sahip olduğunu belirten farklı kristal düzlemleri ve daha güçlü XRD pikleri ortaya çıkar (c ve d numuneleri). (002) pikinin en güçlü yoğunluğu, SEM görüntülerinde de görülebilen iletken RGO filmleri üzerindeki (001) yön boyunca ZnO NR'ların tercihli anizotropik büyümesini teyit eder (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. a-d örneklerinin XRD spektrumları örnek c ve d 'nin yoğunluğu orijinal yoğunluğun %10'udur (Yin *et al.* 2010)

Saf RGO film ve RGO/ZnO NR'ların Raman ölçümleri, her iki spektrumun da sırasıyla RGO'daki D band ve G bandına atanabilen 1350 ve 1590 cm^{-1} 'de iki özdeş pike sahip olduğunu göstermektedir (Ferrari *et al.* 2006). RGO/ZnO NR'ların Raman spektrumunda 438, 570 ve 1143 cm^{-1} 'de üç yeni pik gözlemlenmiştir. İlk iki pik (438 ve 570 cm^{-1}), ZnO würtzit yapısının karakteristik E_2 ve E_1 (LO) modunun parmak sinyalleridir ve 1143 cm^{-1} 'deki üçüncü pik, 2LO Raman moduna aittir (Şekil 2.25) (Calleja and Cardona 1977).



Şekil 2.25. RGO filminin ve RGO filminin üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ZnO NR'ların (RGO/ZnO NR) raman spektrumları (Yin *et al.* 2010)

2.5. ZnO/ERGO/CdS Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmesi

Wang ve arkadaşları (2013) Yeni bir ZnO/indirgenmiş grafen oksit (RGO)/CdS hetero-yapını, üç aşamalı bir çözüm yöntemiyle sentezlemeyi başarmışlardır. RGO, ZnO nanotelleri ile CdS kuantum noktaları (QD'lar) arasında, yüksek hızlı şarj aktarma kanalı sağlayan bir ara katman görevi görerek, gelişmiş bir yük ayırma verimliliğine yol açar. UV ışık ışınlanması altında, ZnO/RGO/CdS hetero-yapısının fotokatalitik aktivitesi, ZnO ve ZnO/RGO'e göre sırasıyla 4,0 kat ve 1,9 katıdır. Görünür ışık ışınlanması

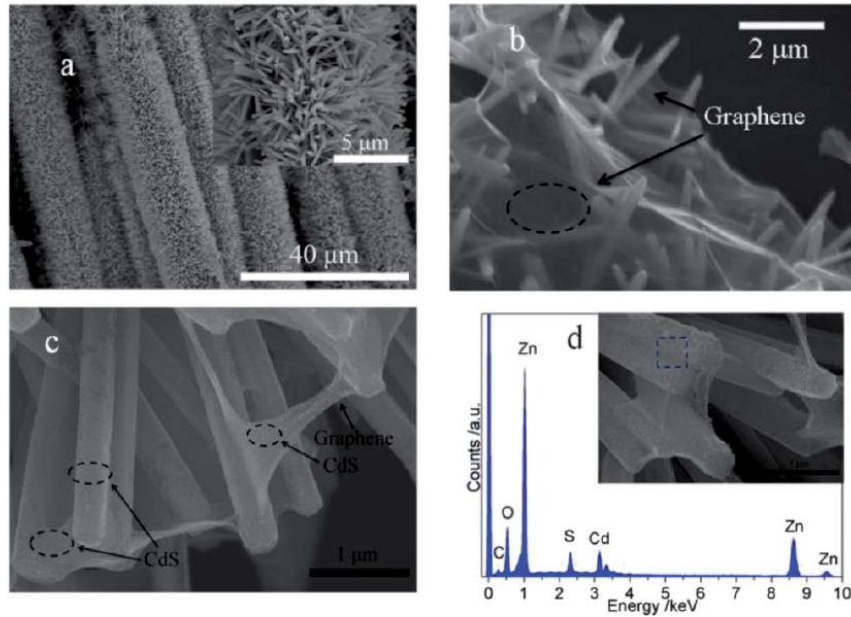
altında, ZnO/RGO/CdS heteroyapısı, ZnO/CdS fotokatalistinkinden 2,3 kat daha yüksek olan dramatik bir görünür ışık fotokatalitik aktivitesini gösterir. UV ışık ışınlaması altındaki ZnO/RGO/CdS heterojenin foto-akımı büyük ölçüde artmıştır ve görünür ışık ışınlaması altında bir foto akıntısı gözlemlenmiştir. Gelişmiş fotokatalitik aktivite ve genişletilmiş ışık adsorpsiyon spektrumu tip II ZnO/CdS band diziliminden ve bir yük arabulucusu olarak RGO uygulamasından kaynaklanmaktadır.

Bir karbon yüzey substrat üzerinde ZnO nanoteller hidrotermal bir yöntemle sentezlenmiştir. Karbon yüzey substratı, aseton, metanol ve saf su ile sonike edilerek temizlendi ve daha sonra havada kurutuldu. ZnO tabakası bir daldırma yöntemi ile temiz karbon yüzey substrat üzerine biriktirildi. Karbon yüzey substratı 0,0025 M çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve 0,0025 M heksametilenetramin (HMT) bir behere yerleştirildi. Beher 10 saat $90^\circ C$ 'da ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, ürün etanol ve deiyonize su ile durulandı ve daha sonra havada kurutuldu.

Grafen oksit (GO) modifiye Hummer yöntemi ile grafit tozunun kimyasal ayrılmasıyla ile hazırlanmıştır (Hummers and Offeman 1958). Daha sonra GO, bir daldırma yöntemi ile ZnO nanotellerin üzerine biriktirildi; GO çözeltisinin konsantrasyonu $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$ 'dir. ZnO/GO yapısında ZnO nanotelleri ve GO arasındaki tutunmayı arttırmak için bir nitrojen atmosferinde 30 dakika boyunca $400^\circ C$ 'da ısıtma işlemi gerçekleştirildi. RGO, literatüre göre ZnO'in fotokatalitik indirgeme ile üretildi. ZnO/GO, etanol içine daldırıldı ve daha sonra GO levhalarını RGO'ya indirgemek için oda sıcaklığında 2 saat süreyle bir 11W UV ışık lambası ($\lambda = 254 \text{ nm}$) kullanılarak ışınlandı. Elde edilen ZnO/RGO son olarak saf suyla yıkandı ve havada kurutuldu.

CdS kuantum noktaları (QD'lar), kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile ZnO/RGO üzerinde depozit edildi (Wang G. *et al.* 2010). Hazırlanan ZnO/RGO karbon yüzey, 10 dakika boyunca $40^\circ C$ 'luk sulu bir $0,01 \text{ M Cd(NO}_3)_2$ ve $0,01 \text{ M}$ tiyoasetamid çözeltisine daldırıldı. ZnO/RGO karbon yüzey sarılaşır ve daha sonra hazırlandığı ZnO/RGO/CdS karbon yüzey saf su ile yıkanır ve havada kurutulur.

Şekil 2.26'da, ZnO, ZnO/RGO ve ZnO/RGO/CdS'ün morfolojisi gösterilmiştir. Görülebileceği gibi, ZnO nanotelleri karbon yüzeyin tüm yüzeyi üzerine hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendi. ZnO nanotellerinin uzunluğu 2–3 mm arasındadır ve çap yaklaşık 30 nm'dir. Bireysel ZnO nanotellerin yüzeyinin pürüzsüz olduğunu belirtmek gerekir (Şekil 2.26a'nın iç kısmı). RGO ile kaplandıktan sonra, ZnO nanotellerinin yüzeyi RGO levhalarıyla kaplıdır, (Şekil 2.26b) RGO sayfalarının gerçekten ZnO nanotellerine bağlandığını göstermektedir. Bu RGO ara birimi bir şarj aracı olarak çalışabilir ve bir şarj aktarma işlemi için faydalıdır. CdS QD'larının biriktirilmesinden sonra, ZnO nanotellerinin ve RGO levhalarının yüzeyi sertleşir (Şekil 2.26c ve Şekil 2.26d). CdS QD'lar, ZnO nanotellerinin ve RGO tabakalarının yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde kaplandı ve hazırlanan örnek CdS biriktirmesinden sonra sarıya dönüştü. ZnO/RGO/CdS hetero-yapısının EDAX analizi (Şekil 2.26d), C, O, Zn, S ve Cd elementlerinin varlığını kanıtlamaktadır. S ve Cd'un yaklaşık atom oranı 1:1'dir ve CdS'ürün varlığını gösterir. Bu hemojen CdS yapıları, şarj ayrılmasının iyileştirilmesi ve ZnO nanotellerin adsorbsiyon spektrumunun genişletilmesi için oldukça faydalı olacaktır.

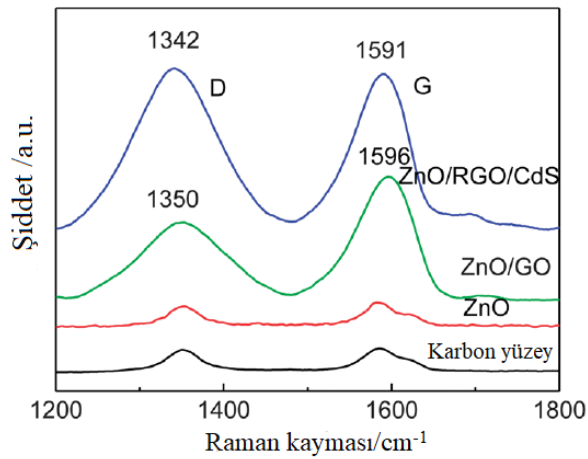


Şekil 2.26. (a) ZnO'nin SEM görüntüsü (b) ZnO/RGO ve ZnO nanotellerinin genişletilmiş bir görüntüsü (c) ZnO/RGO/CdS (d) ZnO/RGO/CdS heteroyapısının EDS spektrumu (Wang *et al.* 2013)

Şekil 2.27, ZnO nanotellerinin, ZnO/GO, ZnO/RGO/CdS hetero-yapısının ve karbon yüzeyin Raman spektrumlarını göstermektedir. Tüm Raman spektrumları G (sp^2 karbon-tipi yapıların varlığı) ve D (altıgen grafit tabakalarında kusurların varlığı) gibi karbonun bant yapılarını göstermektedir (Xu *et al.* 2011). Karbon yüzeyin ve ZnO spektrumlarında, G ve D bantları karbon yüzeyin substratından kaynaklanır. ZnO/GO ve ZnO/RGO/CdS ile Karbon yüzeyin ve ZnO ile karşılaştırıldığında, daha güçlü G ve D bantlarını gözlemleyebiliriz, bu da GO ve RGO'nun ZnO yüzeyinde başarılı bir şekilde kaplandığını gösterir. Raman spektroskopisi, GO indirgeme derecesini karakterize etmek için yararlı bir yöntemdir. GO'ın RGO formuna indirgedikten sonra, sp^2 karbon tipi yapılar yeniden düzenleniyor. RGO'deki yeniden oluşturulmuş sp^2 karbon yapılarının boyutu GO'dinkinden daha küçüktür, bu da artan D/G oranına neden olur.

ZnO/RGO/CdS heteroyapısında, ZnO/GO'e kıyasla artmış bir D/G yoğunluk oranı gözlemlenir, bu da GO'ın indirgenmesi ile ZnO/RGO/CdS üzerinde daha fazla grafen alanının oluştuğunu öne sürebiliriz (Xu *et al.* 2011), Grafen oluşumu hızlı şarj taşımacılığı için uygun bir kanal sağlayabilir.

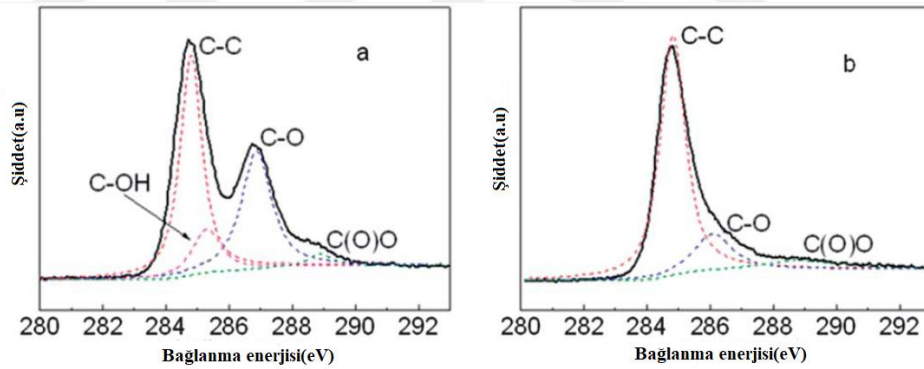
ZnO/RGO/CdS 'ü, ZnO/GO ile karşılaştırıldığında, G bandının 1596'dan 1591 cm^{-1} 'e kayması, ZnO ve grafen arasındaki kimyasal etkileşimine atfedilebilir (Xu *et al.* 2011).



Şekil 2.27. ZnO/GO ve ZnO/RGO fotokatalistlerinin Raman spektrumları (Wang *et al.*

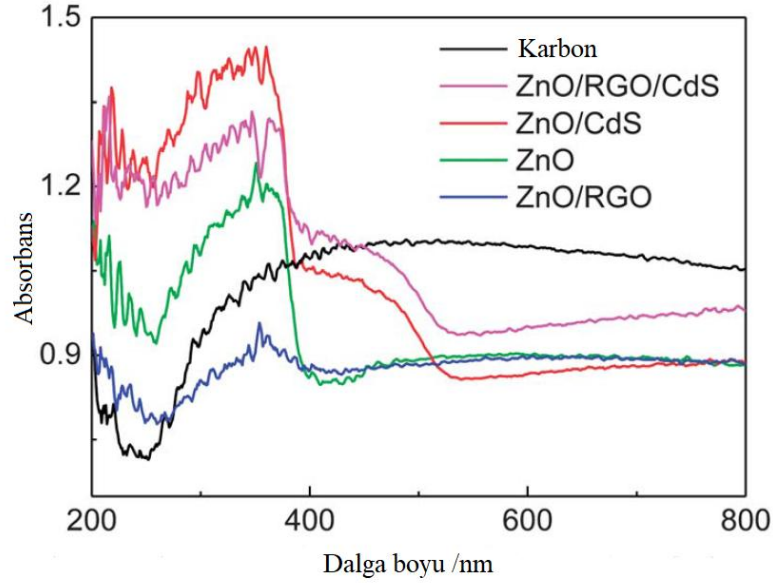
2013)

Şekil 2.28'de, ZnO/RGO/CdS hetero-yapısında GO'nin indirgenmesinin daha fazla araştırılması için, C1'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları gösterilmiştir. Şekil 2.28a'da, görülebileceği gibi, ZnO/GO'nin XPS spektrumu, aşağıdaki fonksiyonel gruplara karşılık gelen dört küçük pike (kesikli çizgiler) bölünebilir: C-C (284,8 eV, sp^2 C atomları), C-OH (285,3 eV), C = O (286,9 eV, epoksi/hidroksiller) ve O-C= O (288,9 eV, karboksil), Oksijen içeren fonksiyonel grupların yüksek yüzdesini belirtir (Li *et al.* 2011). Karşılaştırıldığında, ZnO/RGO/CdS'ün, C1 XPS spektrumunda (Şekil 2.28b), C-OH ve O-C = O için pikler neredeyse kaybolur ve C-O için pik hala var olup fakat GO'inkinden daha düşüktür, oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun ZnO/RGO/CdS hetero-yapıdan verimli bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir (Wang *et al.* 2013).



Şekil 2.28. (a) ZnO/GO ve (b) ZnO/RGO/CdS'ün C1 XPS spektrumları.

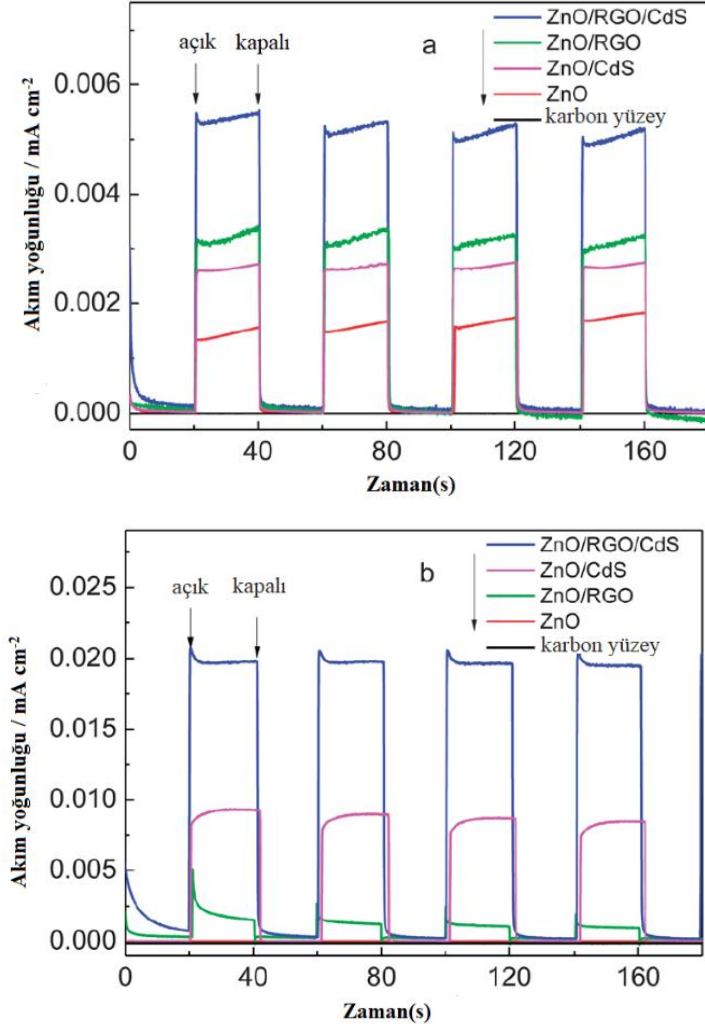
Şekil 2.29, karbon yüzeyi substratının ve hazır numunelerin optik özellikleri UV-vis DRS ile analiz edilmiştir. Karbon yüzey görünür ışık ve UV ışığı bölgesinde absorpsiyon göstermektedir. ZnO, literatür ile çakışan 400 nm'de keskin bir temel absorpsiyon kenarı artışı sergiler (Tak *et al.* 2008). ZnO/RGO/CdS ve ZnO/CdS iki benzer absorpsiyon bandını göstermektedir. İlk absorpsiyon band kenarının 530 nm'eye yükselmesi CdS'ün varlığına bağlıdır, CdS QD duyarlılığından sonra görünür ışık bölgesinde ZnO'nin absorpsiyonunun artması, başarılı CdS kaplamasını göstermektedir.



Şekil 2.29. Karbon yüzey, ZnO, ZnO/RGO, ZnO/CdS ve ZnO/RGO/CdS heteroyapının UV-vis DRS (Wang *et al.* 2013)

ZnO, RGO ve CdS arasındaki elektronik etkileşimi araştırmak için fotoelektrokimyasal deneyler yapılmıştır. Şekil 2.30'da hazırlanmış olan fotokatalistlerin foto cevaplı eğrileri, SEC karşı 0 V'da açık/kapalı döngü ile ölçülmüştür. Tüm elektrotlarda her bir açık ve kapalı ışık döngüsü için hızlı ve düzgün foto-akım tepkileri gözlemlendiği ve hazırlanan elektrotlardaki yük aktarımının çok hızlı bir şekilde ilerlediğini gösterir. UV ışık ışınlaması altında, foto akıntı, Şekil 2.30a'da gösterildiği gibi saf ZnO, ZnO/RGO'den ZnO/RGO/CdS heteroyapı elektrotlarına adım adım ilerletilir. ZnO/RGO/CdS elektrotunun foto-akım yoğunluğu $5,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ olup, sırasıyla saf ZnO ve ZnO/RGO'ye göre yaklaşık 3,3 ve 1,6 kat daha yüksektir. ZnO/RGO/CdS elektrotunun foto-akım artışı, foto-indüklenmiş elektron ve hollerin çiftlerinin daha yüksek bir ayırma verimliliğini gösterir. Görülebilir ışık ışınlaması altında (Şekil 2.30b), ZnO görünür ışıktan etkilenmediği için, ZnO hemen hemen hiç foto-akım tepkisi göstermez. UV ışıması ışığına benzer şekilde, foto-akım yoğunluğu, görünür ışık ışınlaması altında saf ZnO, ZnO/RGO'den ZnO/RGO/CdS'e adım adım ilerletilir. ZnO/RGO/CdS elektrotunun foto-akım yoğunluğu $19,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ olup, saf ZnO/RGO elektroduna göre yaklaşık 15,2 katdır. ZnO/RGO/CdS'ün foto akım yoğunluğu ZnO/CdS'ünkinden çok daha yüksek olduğunu belirtmek gerekir, bunun sebebi

RGO'in, CdS'den ZnO nanotellerine kadar yük taşıyıcılarının etkili bir şekilde ilertmesine dayanır, böylece fotoelektrik elektron-hol çiftlerinin ayrıştırma verimliliği büyük ölçüde geliştirilir (Wang *et al.* 2013).



Şekil 2.30. ZnO, ZnO/RGO, ZnO/CdS ve ZnO/RGO/CdS'ün fotoakım eğrileri (a) UV ışık ışınımı ($\lambda = 254$ nm); (b) görünür ışık ışınımı altında ($\lambda > 420$ nm) (Wang *et al.* 2013)

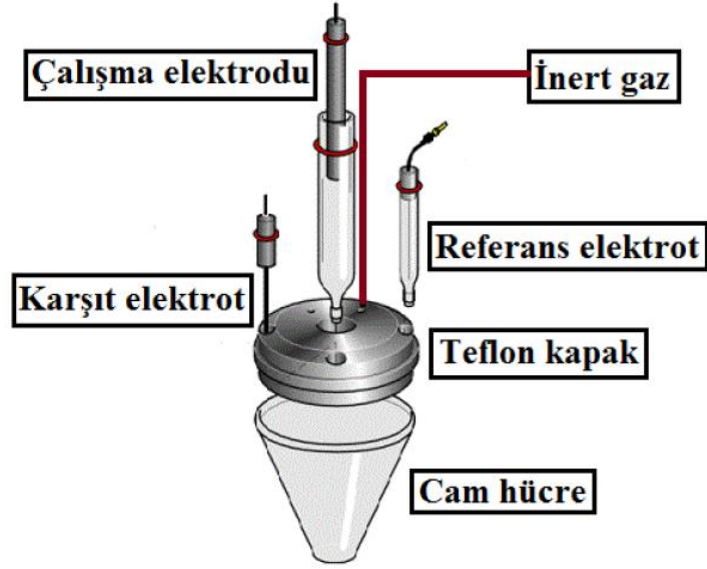
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyanın esasını dışarıdan sisteme bir elektrik akımının verilmesi ile elektron alış-verişi gerçekleştirecek türlerin kimyasal reaksiyona girmesi oluşturur ve elektrokimyasal reaksiyonlar elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal hücre; indirgenebilecek veya yükseltgenebilecek elektroaktif bir türü, bu türün içerisinde çözüneceği uygun bir çözücüyü, iletkenlik sağlaması ve iyonların hareketi için destekleyici elektroliti, üzerinde elektron alış-verişinin gerçekleştiği elektrotları ve bu elektrotların voltaj/akım değerlerini uygulayacak potansiyostat bağlantısını içerir.

Elektrokimyasal hücreler, iki veya üç elektrotlu hücreler olmak üzere iki çeşittir. Elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin belirlenememesi, elektrot potansiyelinin zamanla değişmesi ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamaması iki elektrotlu hücrelerin elektrokimyasal çalışmalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı üç elektrotlu sistemler daha çok tercih edilmektedir. Üç elektrodun kullanıldığı deney düzenekleri karşıt, çalışma ve referans elektrottan oluşur ve bu elektrotlar içerisinde elektroaktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücüye daldırılır. Belirli referans elektrotlar kullanılarak çalışma elektrotunun potansiyeli belirlenir ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasına belli hızla değiştirilen potansiyel uygulanır. Bu sırada sistemden geçen akım bir X-Y kaydedicisi ile kaydedilir. İnert çalışma elektrotları kullanılarak sulu çözeltilerde potansiyel taraması yapıldığında, katot elektrodunda hidrojen, anot elektrodunda ise oksijen çıkışına kadar gidilebilir; bu gazların çıkmasıyla elektrot yüzeyinde bulunabilecek kirliliklerin de elektrot yüzeyinden uzaklaştırılması sağlanır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre sisteminin şeması

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre sisteminin içerisinde çalışma, referans ve karşıt elektrodu olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu olarak, civa, platin, altın, grafit, indium katkılı kalay oksit (ITO) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot Referans elektrot olarak kullanılırken, Pt tel ise genellikle karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışma sürecinde indiyum kalay oksit (ITO) kaplı kuvars cam çalışma elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

3.1.2.a. Çalışma elektrotları

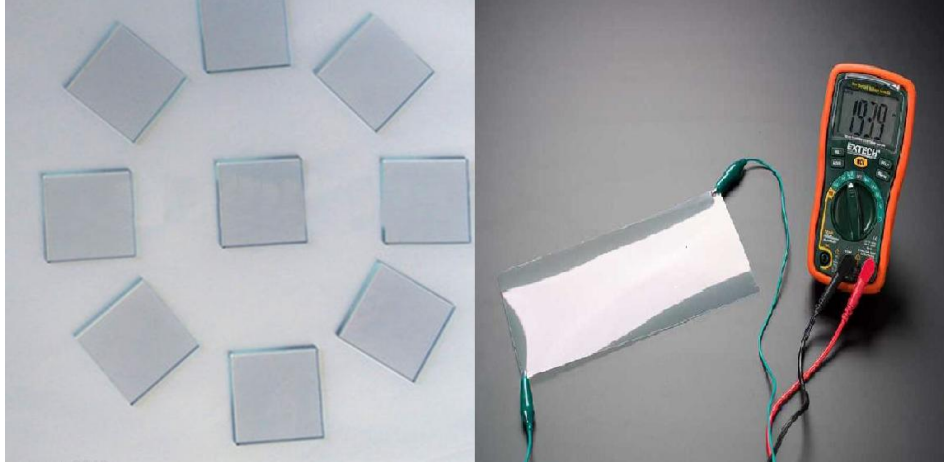
Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzeye sahiptir. Çalışma elektrotunun ara yüzeyinde elektron transferi nedeniyle elektriksel bir akım oluşur ve bu akıma faradayik akım denir.

Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapları 100 µm'den büyük olan makro elektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip olan mikro elektrotlardır. Mikro elektrotların yarıçapları 10 Å'a kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı, elektroliz işlemi sırasında reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için büyük, voltametrik çalışmalarda polarizasyonu sağlamak için küçük tutulmalıdır.

Çalışma elektrotu ve referans elektrot birbirlerinin tam tersi mantıkta çalışırlar. Çalışma elektrotunun analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar vermesi gerekmektedir. Çalışma elektrotu kolayca polarize edilebilir olmalıdır. Yani potansiyeli kolayca değişebilmelidir. Referans elektrot ise üzerinde akım geçtiğinde potansiyeli değişmemelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon sırasında indirgenme reaksiyonu gerçekleştiğinde katot olarak, oksidasyon sırasında ise yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiğinde anot olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1972).

Bu sebeple kullanılacak elektrot materyali seçilirken elektrotun aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılmalıdır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar (Lund 1983). Bu elektrot materyallerinin yanı sıra SnO₂ ve In₂O₃ gibi yarıiletken oksit ince filmlerinin cam veya kuars üzerine buhar depozisyonuyla elde edilen elektrotlar optik çalışmalar için çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır.

Deneylemizde çalışma elektrodu olarak yüksek pozitif potansiyel aralığına (2,0 V) sahip indiyum kalay oksit (ITO) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. İndium kalay oksit (ITO) çalışma elektrotları

Elektrokimyasal depozisyon için kullandığımız ITO elektrodu için temizlik prosesi aşağıdaki gibidir.

- 10 dk boyunca etanol içerisinde (Ultrasonik banyoda),
- 10 dk boyunca deiyonize su içerisinde (Ultrasonik banyoda).

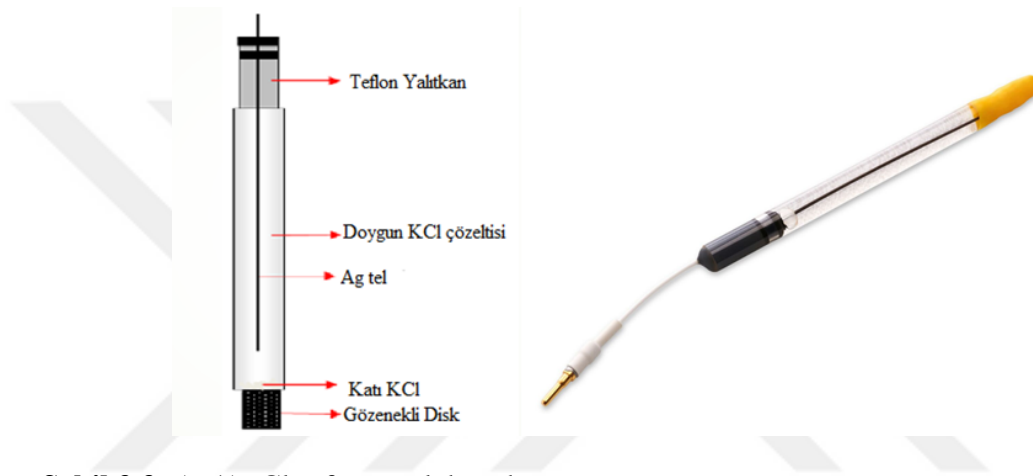
3.1.2.b. Referans elektrot

Yarı hücre potansiyeli değişmeyen yani çalışılan çözeltiyi oluşturan bileşenlerden potansiyeli etkilenmeyen ve potansiyel değeri tam olarak bilinen elektrotlar referans elektrot olarak tanımlanır. Referans elektrotun görevi, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmektir. Bu elektrotun kendisi reaksiyona girmez. Referans elektrodunun kullanma sebebi Bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotunda gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin doğru olarak belirlenebilmesidir. Bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybı önlenmesi ve ayrıca çözelti direnci etkisiz kılınması referans elektrodu sayesinde gerçekleşebilir.

Bilinen temel referans elektrotlar standart hidrojen referans elektrotu (SHE), doygun kalomel referans elektrotu (SCE) ve Ag/AgCl referans elektrotudur. Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotunun potansiyel değeri bütün sıcaklıklar için sıfır volt olarak

kabul edilir. SHE'ler geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır.

Ancak SHE elektrotunun laboratuvar şartlarında hazırlanması zordur. Bu nedenle çoğunlukla Ag/AgCl tercih edilmektedir. Şekil 3.3'de Ag/AgCl referans elektrodu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Ag/AgCl referans elektrodu

Bir Ag/AgCl referans elektrot, gümüş tel elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanması ve bu telin AgCl-KCl yönünden aşırı doymuş bir çözelti içerisinde daldırılması sonucunda elde edilir. Ag/AgCl elektrodu için yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^\circ - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilebilir. Ag/AgCl elektrotunun potansiyeli, standart hidrojen elektrot referansına karşı 25°C'da 199 mV olarak ölçülmüştür.

3.1.2.c. Karşıt elektrotlar

Bir elektrokimyasal hücrede karşıt elektrot devreyi tamamlayıcı olarak görev alır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde Au, Pt, C gibi saf metaller ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Bu çalışma sürecinde karşıt elektrot olarak sarmal platin tel kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Platin tel karşıt elektrotlar

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, çözücü elektroaktif maddeyi çözebilmeli ve çözünen maddeden daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. Ayrıca çözücünün parçalanma potansiyeli elektroaktif bileşiğinkinden büyük olmalıdır. Çünkü çözücünün parçalanma potansiyeli küçük olursa çözücünün kendisinin reaksiyona girme olasılığı ortaya çıkabilir. Protik (sulu) ortamda böyle bir problem yoktur. Çalışmalarımızda $Zn(CH_3COO)_2$ destekleyici elektrolit olarak kullanılmıştır.

3.1.4. Kimyasallar ve çözeltiler

Çalışmada kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıkta olup hangi firmadan temin edildiği aşağıda verilmektedir.

- Grafen oksit (Sigma-Aldrich)

- Potasyum Nitrat (KNO_3)-(Sigma-Aldrich)
- Sodyum Asetat tamponu-($\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_3\text{COONa}$)-(carlo erba reagenti)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)-(Sigma-Aldrich)
- Çinko Asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)-(Sigma-Aldrich)
- Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)-(Sigma-Aldrich)

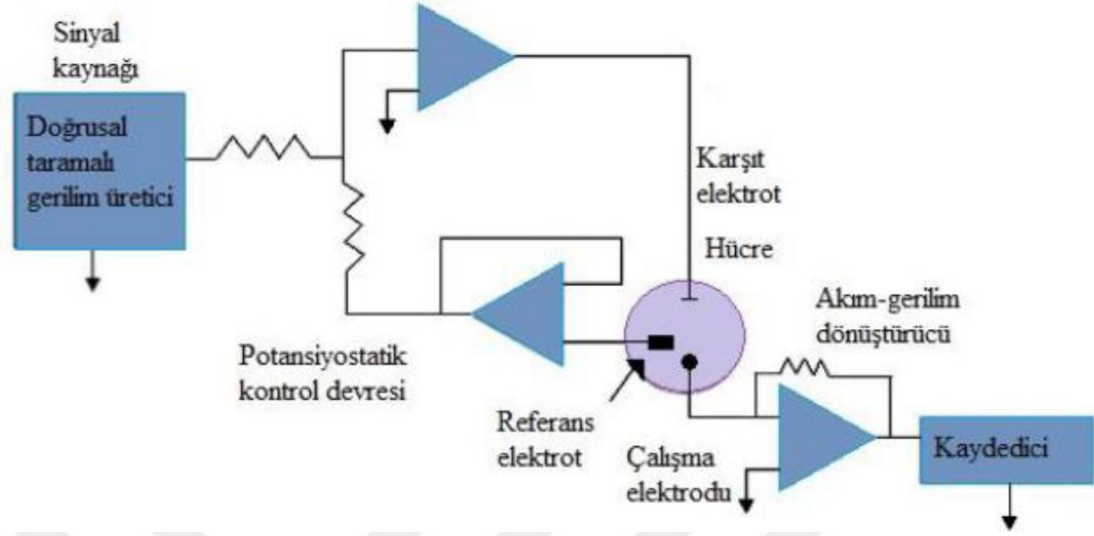
Çalışmada kullanılan çözelti konsantrasyonları ve hazırlanış yöntemleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanış yöntemleri

| Çözeltiler | Hazırlanış Yöntemleri |
|--|--|
| 0, 1 M 100 ml KNO_3 çözeltisi | 1,01 g KNO_3 tartılarak 100 mL saf suda çözüldü |
| 0,1 M 100 ml $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_3\text{COONa}$ miktar tampon çözeltisi | 0,829 g CH_3COONa tartılarak bir saf su ile çözüldü, daha sonra PH 4’e ayarlamak için seyreltik H_2SO_4 kullanıldı, ve hacimi 100mL’ye tamamlamak için saf su eklendi. |
| 0,3 M 25 ml $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi | 1,65 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tartılarak 25 mL tampon çözelti ile tamamlanarak çözüldü. |
| 0,1 M 500 ml Na_2SO_4 çözeltisi | 7,1 g Na_2SO_4 tartılarak 500 mL saf su ile tamamlanarak çözüldü |
| GO çözeltisinin hazırlanması | 0,1 M 9 mL KNO_3 çözeltisi içerisinde 1 mg/mL GO çözüldü. |

3.1.5. Potansiyostat

Elektrokimyasal analiz cihazı olarak adlandırılan potansiyostat, çalışma elektrotunun potansiyelini referans elektrota karşı ayarlayan elektronik bir cihazdır. Potansiyostat bu kontrol işlemini yapmak için, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içerisinde akım geçirir. Bu bölümlerin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5. Bir potansiyostat düzeneği

Potansiyostatda elde edilen sinyal devreye iletilir. Devrenin bağlı olduğu elektrokimyasal hücrede çalışma, referans ve karşı elektrotlar bulunur. Karşı elektroda uygulanan sinyal, çalışma elektrodunda akım şeklinde algılanır ve bu akım bir işlemsel yükseltici tarafından yükseltilerek ölçülür, bu işlem sırasında referans elektrottdan akım geçmiyor. Bu tez sürecinde BAS100W Electrochemical Workstation marka potansiyostat kullanılmıştır.

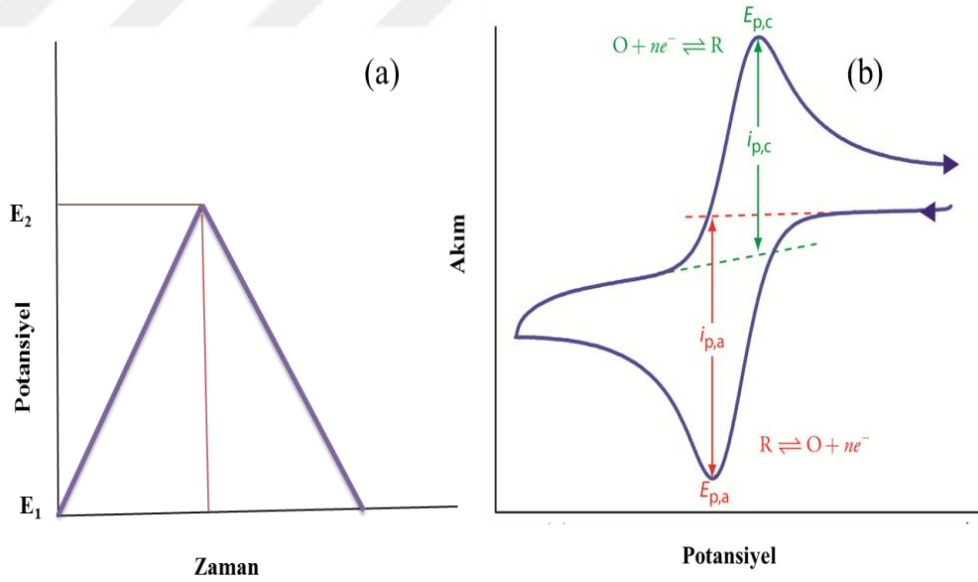
3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.a. Dönüşümlü voltametri tekniği

Elektroanalitik metodu olarak analitik kimyada ve değişik endüstriyel süreçlerde kullanılan voltametri tekniği, bir çalışma elektrotuna potansiyel uygulandığında elektrotta meydana gelen akımın ölçülmesiyle analit hakkında bilgi sunan bir kısım yöntemi kapsar.

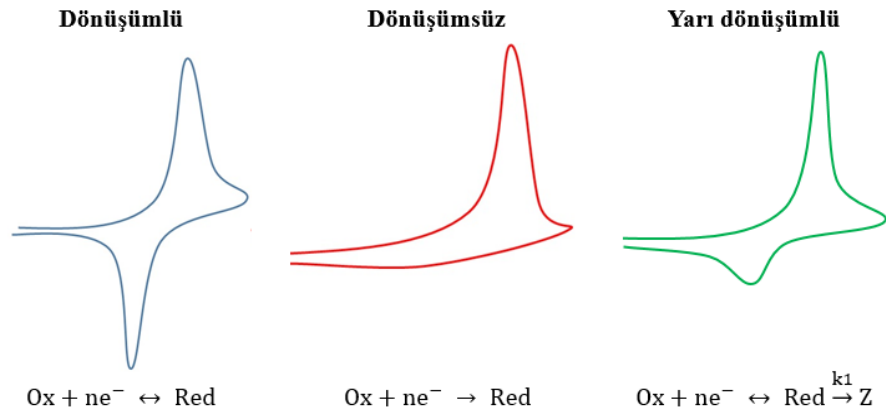
Klasik elektrokimyasal yöntemler içinde en tanınmış olanı polarografi olmasına rağmen son yıllarda en büyük gelişmeyi dönüşümlü voltametri göstermiştir. Bunun sebebi; deneysel şartların hem ucuz hem de her yerde gerçekleştirilebilir olmasıdır. Diğer bir avantajı ise reaksiyon hakkında tüm verilerin bu deneyler sonucu elde edilebilmesidir. Dönüşümlü voltamogramlardan; redoks prosesleri, termodinamik veriler, elektron transferi ve sonrasında gelen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde edilebilir. Bu yüzden dönüşümlü voltametriye elektrokimyasal spektroskopi de denir. Şekil 3.6’da gösterilen bir dönüşümlü voltametrde, çalışma elektrotuna önce E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline sonra da tekrar E_1 potansiyeline varılacak şekilde zamanla bağlı olarak bir potansiyel sinyali gönderilir ve bu işlemin uygulaması sonucunda elde edilen potansiyel zaman diyagramı olarak sisteme kaydedilir. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel belirli bir alan içinde hem katodik ve hem de anodik yönlere doğru olabilir ve bu esnada elektrotta meydana gelen akım ölçülür. Bu amaçla “potansiyostat” adı verilen bir potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır.



Şekil 3.6. Dönüşümlü voltametri tekniğinde (a) çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel ve (b) oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram)

Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların dönüşümlü ya da dönüşümsüz olmasına bağlı olarak voltamogramların şekli değişebilir. Şekil 3.7’de tersinir reaksiyonun meydana geldiği bir sistemdeki akım-potansiyel ilişkisi görülmektedir.

Eğer yükseltgenen madde kimyasal bir reaksiyona girmemiş ise pik potansiyelinin aşılmasından kısa bir süre sonra 57 mV'luk bir kayma ile ikinci ters yönlü pik oluşur. Bu durumda pik yükseklikleri eşit olmaktadır. Potansiyel değişim hızı yükseldiğinde, bu pik arasındaki potansiyel farkı yükselecek pik arası mesafe artacaktır. Pik yüksekliği konsantrasyona, difüzyon sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlıdır. Tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçük olma durumu sadece, difüzyon ile yük geçişi karşılaştırılabildiği zaman mümkündür. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Pik potansiyelinin tarama hızına bağlı olarak değişiklik göstermesi yük geçişinin engellendiği durumlarda ortaya çıkabilir, elektrotta gerçekleşen reaksiyonların kinetik parametreleri konusunda bilgi edinmek için ileri ve geri yöndeki piklerin karşılaştırılması yararlı olabilir. Özellikle reaksiyonun tersinirliği hakkında önemli bilgiler sunan dönüşümlü voltametri, reaksiyon mekanizmasının tayininde de kullanılmaktadır. İletken polimer kinetiğinin incelenmesi yanında, birbirini takip eden taramalar sonucunda elektrot yüzeyinde pek çok tabakadan oluşan iletken polimerler sentezlenebilir. Bu durum, özellikle birden fazla molekül kullanılarak yapılan iletken polimer sentezinde bir avantaj olarak karşımıza çıkar ve homojen bir polimer sentezi sağlar.

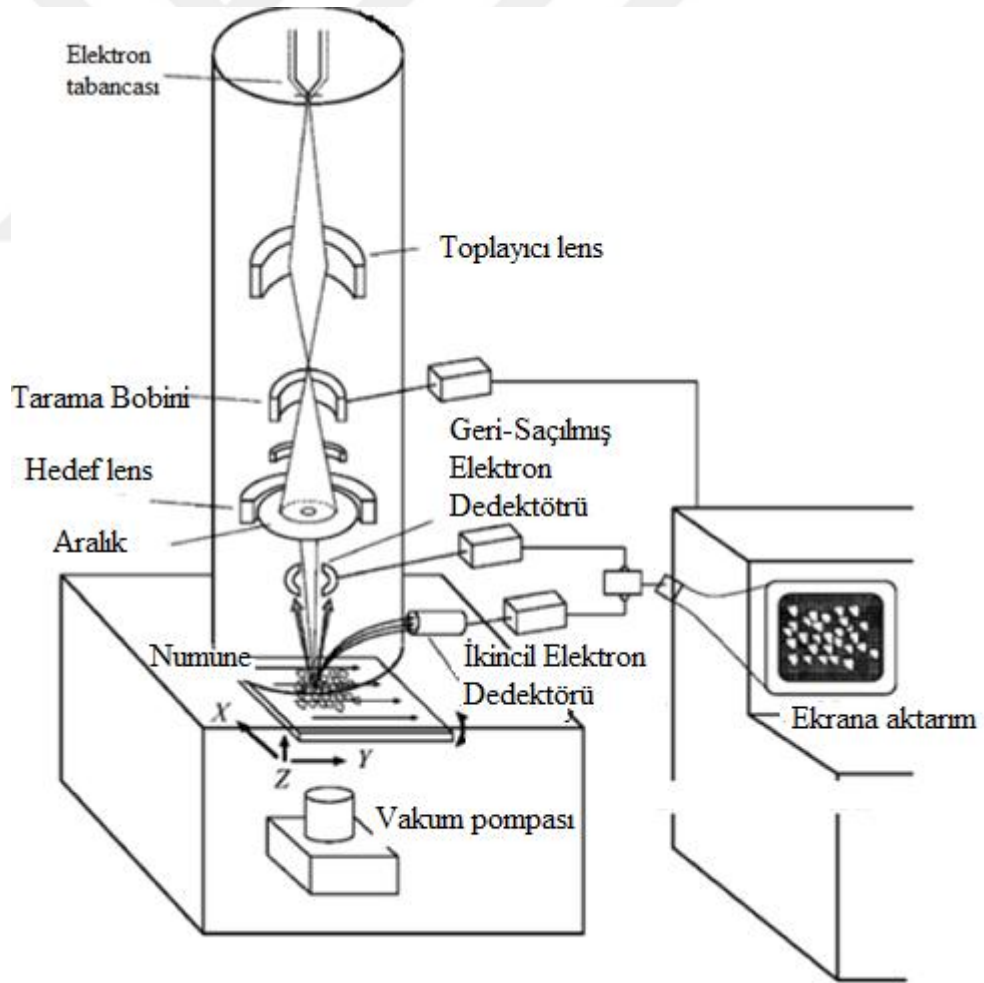


Şekil 3.7. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar ve temel reaksiyonları

3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

3.2.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, AFM, STM ve TEM gibi görüntüleme teknikleri elektrokimyasal olarak oluşturulan malzemenin morfolojisini, 2 boyutlu çekirdekleşme ve büyüme kinetiğini incelemek için kullanılmaktadır. SEM tekniği film kalınlığının önemi olmaksızın, temel olarak malzemenin yüzeyinde küçük bir noktaya gönderilen elektron demetleri yardımıyla yüzeyden saçılan ikincil elektron sinyallerini algılayarak numunenin bileşimi, kristallografik özellikleri, morfolojik ve topografik yapısı hakkında bilgi verir.



Şekil 3.8. SEM cihazının çalışma prensibi

SEM cihazının temel bileşenleri;

- Elektron kaynağı
- Elektron lensleri
- Örnek zemini
- Dedektörler
- Ekran / Veri çıkış cihazlarından

Oluşmaktadır. Ayrıca SEM cihazı için altyapı gereksinimleri: güç kaynağı, vakum sistemi, soğutma sistemi, titreşimsiz zemin, manyetik ve elektrik alanlarının olmadığı oda söyleyebiliriz.

Taramalı elektron mikroskopisinde 10^{-4} Pa gibi bir vakum ortamında, bütün optik kolon ve numune tutulmaktadır. SEM de vakum sistemi oldukça önemlidir, basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar vs) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonucunda, yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan bir girişim, düşük enerjili Auger elektronların oluşumuna sebep olur. Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini numune yüzeyi hakkında bilgi taşıyan bu elektronlar oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondary electron) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

SEM cihazı birçok alanda kullanıma sahiptir, örneğin; metal, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerini karakterize edilmesinde, pürüzlü yüzeylerin incelenmesi, üç boyutlu cisim incelemesi ve yüzey topografyası, malzeme hasarlarının incelenmesinde kullanılmaktadır.

3.2.2.b. X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi

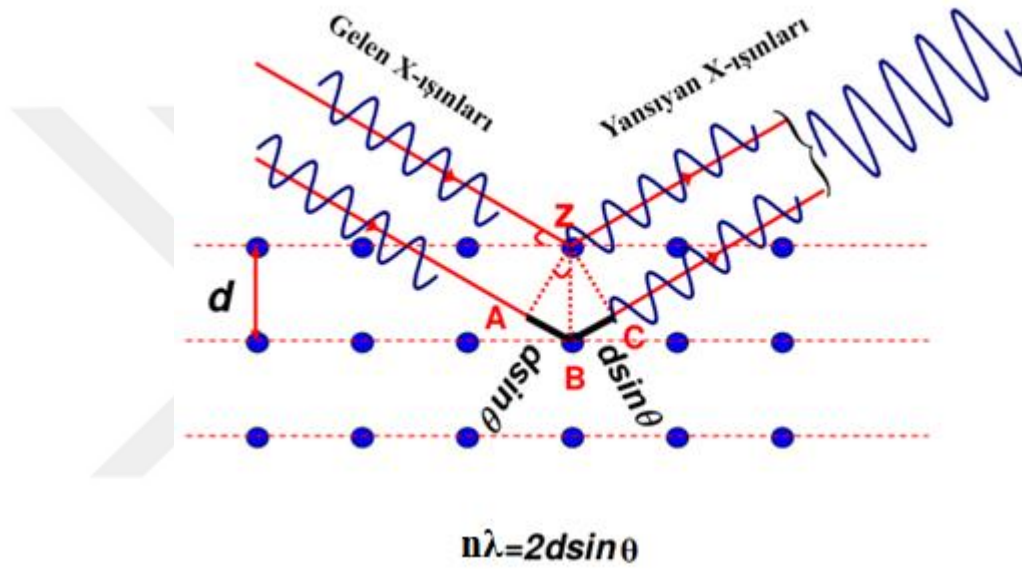
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Yapısal analiz yöntemi olarak bilinen X-Işınları kırınımı, Å mertebesinde dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar ile kristal düzlemlerinde yer alan atomların yaptığı saçılma sonucunda oluşturdukları girişimin bir sonucudur.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10-5-102 Å) kullanılır. Şekil 3.9'da gösterildiği üzere; paralel hale getirmek için bir yarıktan geçirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. Kırınım olarak adlandırılan durum aslında, X-ışınlarının bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılması ve saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınların girişimidir (olumlu veya olumsuz etki). Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez.

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır.

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.



Şekil 3.9. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi

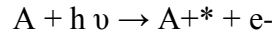
Bu tez kapsamında XRD tekniği elektrokimyasal olarak sentezlenen ZnO, ERGO/ZnO/CdS kompozit yapılarının kristal analizini aydınlatmak için $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanıldı.

3.2.2.c. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)

K. Siegbahn tarafından 1981 yılında geliştirilen X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) bir yüzey analiz yöntemi olarak bilinen ayrıca kimyasal analiz içinde, elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılmaktadır.

X-Ray fotoelektron spektroskopisinin mantığı, yüzey atomlarının iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılmasına dayanır. Fotoelektrik olayı neticesinde belli bir enerjiyle uyarılan elektronların kinetik enerjileri bilindiği takdirde bağlanma enerjilerin de hesaplaması mümkün olabilir. Fotoelektronlar iç kabuklardan uyarıldıkları için ve kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri (binding energy) hesap edilip, spektrumlar elde edilebilir. XPS yöntemi, numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgilerin yanı sıra aynı zamanda incelenen elementlerin yükseltgenme basamağı ile bileşik yapıları hakkında da fikirler sunmaktadır. Numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilmesi için alınan XPS spektrumundaki pik enerjileri tespit edilerek yapılabilir. Farklı değerliğe sahip Si^0 ve Si^{4+} gibi atomların dahi ayrılması mümkündür. Nicel bilgi elde etmek için pik alanları karşılaştırılarak mümkün kılınabilir.

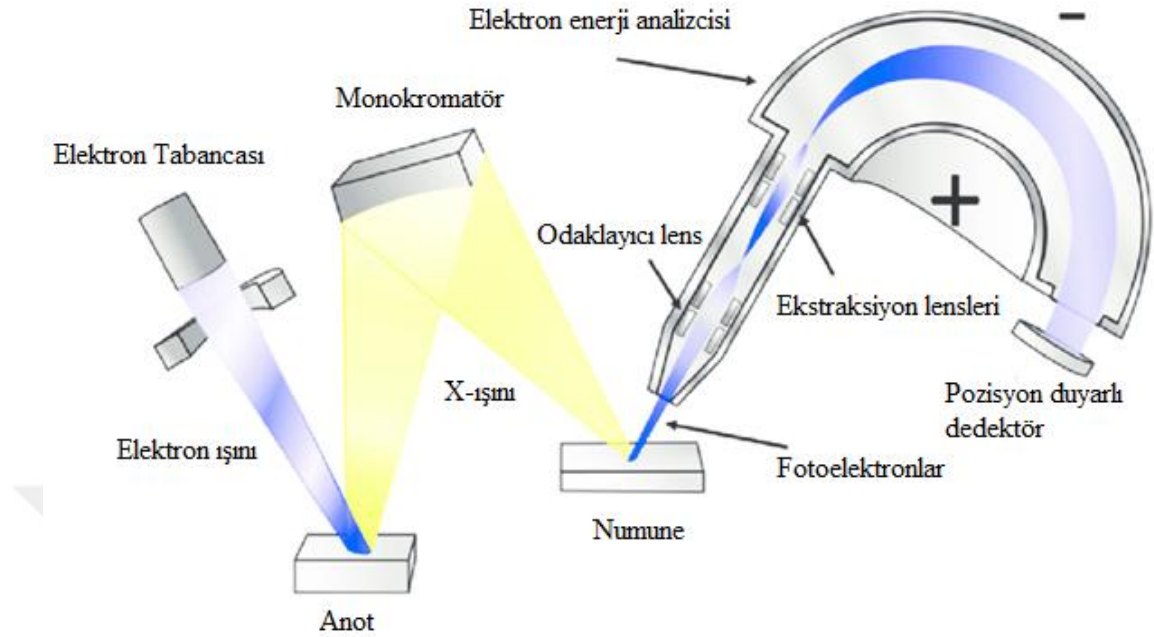
X-ışını soğurma (absorpsiyon) ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi içinde aşağıdaki mekanizma geçerlidir.



X-ışını soğurma (absorpsiyon) spektroskopisinde, polikromatik kaynak ile ışınlanan numune ve bu esnada absorpsiyona uğramış ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir. Ama X-ışını fotoelektron spektroskopisinde ise monokromatik bir kaynak vardır ve kopan elektronun enerjisi ise bir elektron spektrometresi ile ölçülür. E_k yani kopan elektronun kinetik enerjisi kullanılarak elektronun bağlanma enerjisi hesaplanır:

$$E_b = h \nu - E_k$$

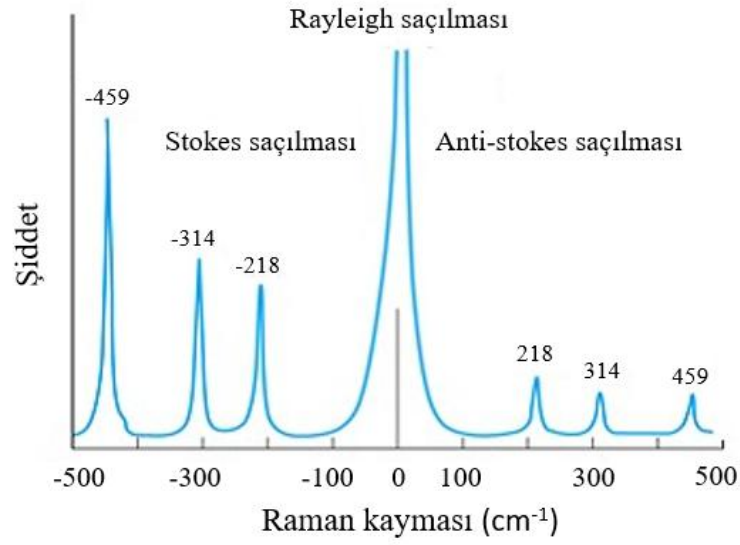
Her elementin her bir elektronuna ait bağlanma enerjisi bir birinden farklı olduğundan dolayı bu özellik bir elementi tanımlamak için bir parametre olarak kullanılır. XPS cihazının çalışma prensibin şeması Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Bir XPS sisteminin şematik gösterimi

3.2.2.d. Raman spektroskopisi

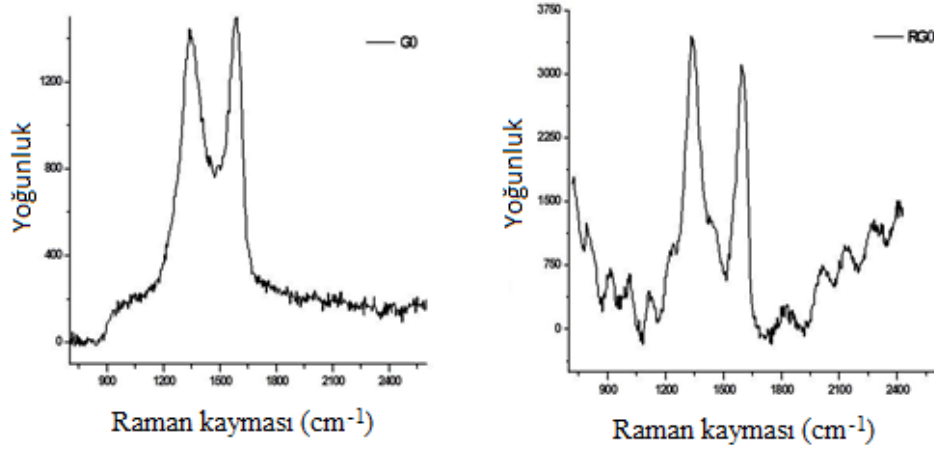
1928 yılında Hintli fizikçi bilim adamı C.V. Raman tarafından Raman spektroskopisinin temelleri atılmıştır. Bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adlandırılır. Gönderilen fotonun enerjisinin bir kısmı moleküle aktarılıyorsa Stokes, molekülden bir miktar enerji fotona aktarılıyorsa Anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının hatları oluşur (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. $\lambda=488$ nm ($\sigma=20492$ cm⁻¹) lazer ile uyarılmış karbon tetraklorür (CCl₄)'ün Raman spektrumu

Raman spektroskopisinde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak da adlandırılır. Işık kaynağı olarak kullanılan lazer ışını, Lazer Raman Spektroskopisi yönteminde, moleküller ile etkileşime girmektedir. Raman spektroskopisi kalitatif ve kantitatif analiz için inorganik, organik ve biyolojik sistemlerde uygulama alanına sahiptir.

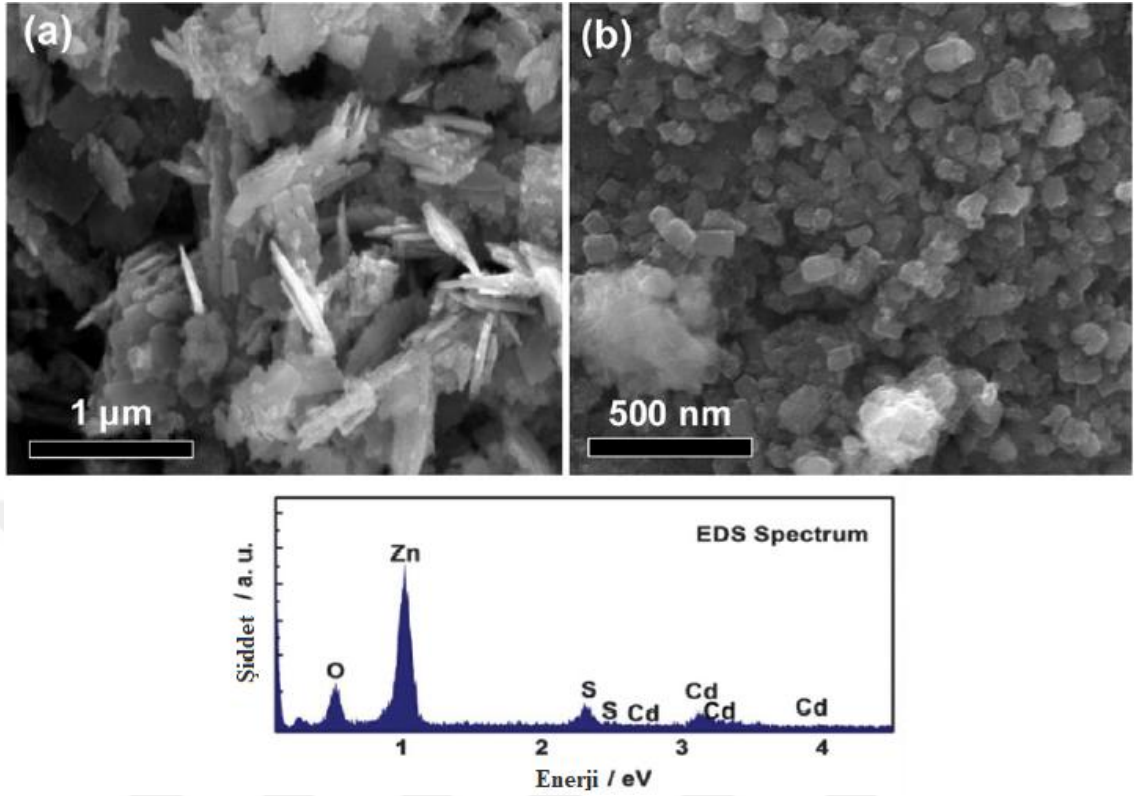
Grafene ait bazı özel bant olarak adlandırılan piklerden Raman spektrumunda faydalanmaktadır. Ayrıca bu özel piklerin şiddetleri arasındaki oran grafen yapılarının düzenliliği/istif şekilleri arasındaki ilişkiyi de vermektedir. GO ve elektrokimyasal indirgenmiş GO'in alınan Raman spektrumları Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. GO ve elektrokimyasal indirgenmiş GO'nin Raman spektrumları.

3.2.2.e. Enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS veya EDX)

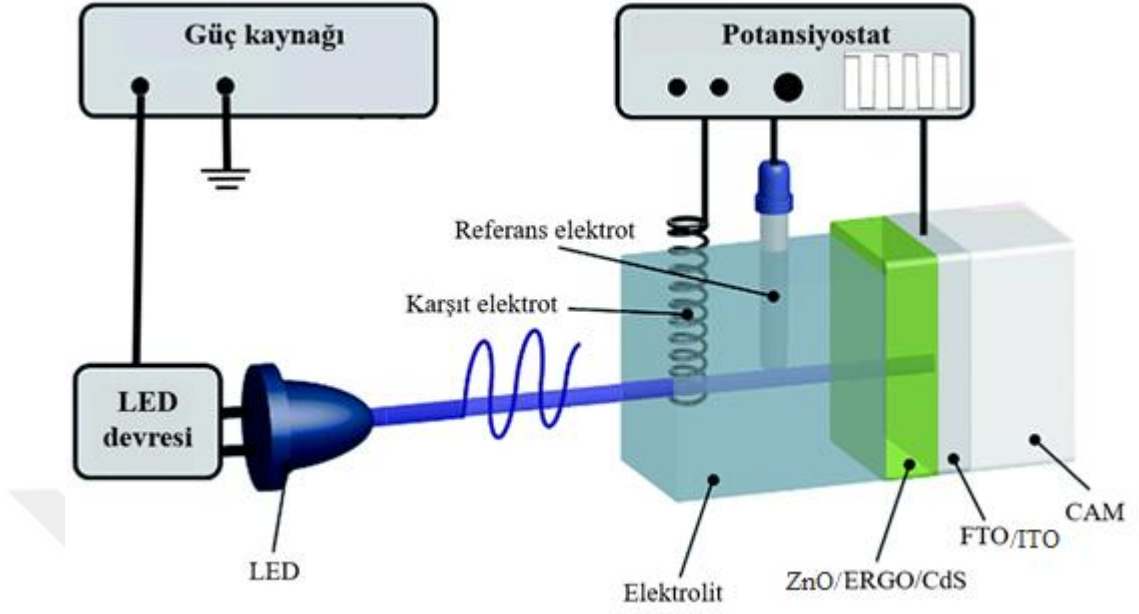
Enerji dağılımlı spektrum, SEM, TEM'e eklenme suretiyle elementlerin enerjilerinden faydalanarak numune yüzeyinin kalitatif ve kantitatif tayini gerçekleştirebilmektedir ve numune içerisinde istenmeyen elementlerin varlığının tespit için kullanılmaktadır. Yüksek enerjiye sahip gönderilen elektronların numune yüzeyi ile etkileşme sonucunda, yüzeyden geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, ikincil elektronlar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlar gibi değişik durumlar ortaya çıkabilir, zaten geri saçılmış ve ikincil e⁻lar SEM'in temelini oluşturmaktadır. Enerji dağılımlı spektroskopinin temelini ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedeki elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışınının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Mevcut elementlerin oranını da veren EDS yöntemi, yüksek karakterizasyon yeteneğine sahiptir.



Şekil 3.13. ZnO/CdS'ün SEM görüntüsü ve EDS spektrumları (Wang *et al.* 2014)

3.2.2.f. Fotoakım ölçümleri

Tez çalışma sürecinde; üç elektrotlu sistemde temsili oluşturulmuş güneş ışığı altında ITO/kuvars üzerinde oluşturulan nanokompozit yapılarının fotoakım performansları incelenmiştir. Şekil 3.14'de fotoakım ölçümlerinde kullanılan cihazın çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir. Fotoakım yoğunluğun ölçümü AM 1,5G'lik (100 mW/cm^2) bir ışınım altında bir Solar Light-16S marka solar simülatör kullanılarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.14. Fotoakım için kullanılan düzeneğin şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Küresel ısınma, fosil enerji kaynaklarının azalması, artan enerji ihtiyacı gibi sorunlar yenilenebilir, ucuz ve temiz enerji kaynakları arayışını zorunlu kılmaktadır. Alternatifler arasında güneş enerjisinin fotovoltaik sistemler ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi en umut verici çözüm olarak görülmektedir. Ancak bu amaç için kullanılan güneş hücrelerinin dönüşüm verimliliğinin düşüklüğü ve yapımında kullanılan malzemelerin üretim maliyetlerinin de yüksek olması çözülmesi gereken en önemli problemler arasındadır. Bu bağlamda, boya-duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ileri teknoloji gerektirmeyen hazırlanma kolaylıkları, düşük maliyetleri, kararlı ve bol bulunan malzemelerden üretilibilmeleri ve çok düşük şiddetteki güneş ışını altında bile çalışılabilirliklerinden dolayı son yılların en önemli çalışma konularından birisi haline gelmiştir. Ancak bu güneş hücrelerinde günümüze kadar ulaşılan maksimum fotoakım dönüşüm verimi %13 olup ticarileştirilmeleri için bu verim oldukça düşüktür. Son bir kaç yıl içerisinde DSSC hücrelerinde boya yerine yarıiletken kuantum parçacıklarının kullanıldığı QDSSC'ler öngörülen bazı avantajlarından dolayı oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Nanometre boyutundaki yarıiletken QD'ların absorbladıkları enerjinin dalga boyu kuantum sınırlamadan dolayı parçacık boyutu ile ilişkilidir. Bu nedenle aynı malzemeden üretilmiş farklı nanoboyutlardaki nanoparçacıklar kullanılarak güneş spektrumunun büyük bir kısmından yararlanılabilir. Buna ilaveten çoklu ekziton oluşturmaları ve toplamaları, yüksek ekstinksiyon (extinction) katsayısı, büyük dipol momente sahip olmaları ve boyalara nazaran daha yüksek fotokararlılıkları, kuantum parçacıklarının güneş hücrelerinde boya yerine kullanılmasını avantajlı duruma getirmektedir. Bütün bu avantajlar QDSSC hücrelerinde dönüşüm veriminin %32'lik Shockley Queisser limitinin üstüne çıkılabileceğini göstermesine rağmen dönüşüm verimi hâlihazırda %5-7'ler seviyesindedir. Güneş spektrumunun büyük bir kısmını (Görünür ve IR) etkin bir şekilde absorplayabilecek uyarıcı QD'ların ve sentez metotlarının henüz Ar-Ge safhasında olması, geniş bant enerji aralıklı TiO₂ ve ZnO gibi metal oksitlerin (MeO) kontrollü olarak istenen nanoyapıda ve morfolojide sentezlenme metotlarının azlığı, kullanılan metotlara bağlı olarak Elektrot/MeO/QD arayüzey kusurlarının iyileştirilememesi, uygun redoks elektrolitlerinin ve etkin katalitik etkiye

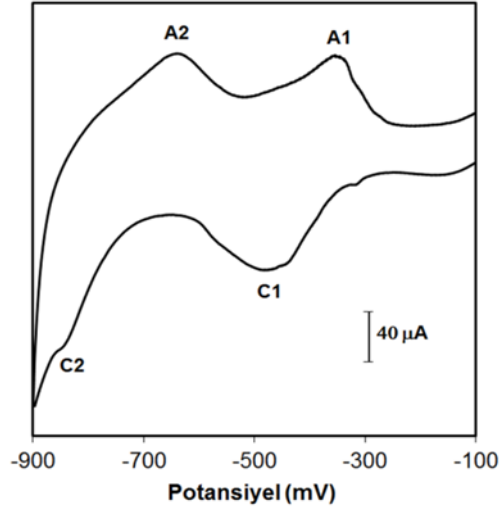
sahip karşıt elektrotların yetersizliği, düşük dönüşüm veriminin sebepleri olarak gösterilmektedir. Bu konularda yapılan Ar-Ge çalışmalarının sayısı son birkaç yılda, QDSSC’lerde maksimum dönüşüm veriminin %44’lerin üzerine çıkarılabileceği öngörüsü ile çok hızlı bir şekilde artmaya başlamıştır. Yüksek dönüşüm verimine sahip MeO ve QD’ların sentezi ile ilgili çok sayıda yöntem incelenmeye başlanmasına rağmen, daha pratik, çevre dostu, ucuz ve doğası gereği arayüzey ve boyut kontrollü malzeme depozisyonuna imkân veren parametrelere sahip olan elektrokimyasal metotlar henüz tam anlamı ile incelenmemiştir.

Bu tez kapsamında, indiyum katkılanmış şeffaf ve iletken elektrotlar (ITO) üzerinde, geniş yasak bant enerji aralıklı maksimum en-boy oranına sahip nanoyapıların bir araya gelerek oluşturduğu 3 boyutlu ve sıra-düzenli ZnO yapıları, elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ile birlikte elektrokimyasal metot kullanılarak kompozit halinde oluşturulması amaçlandı. Kullanılacak olan elektrokimyasal metot, hem ZnO’in ve ERGO’nun birlikte eşzamanlı olarak tek bir hücrede ve tek bir potansiyelde doğrudan ITO üzerinde ITO-ERGO/ZnO nanokompozit fotoanotlarının oluşturulmasına imkân verir, hem de geleneksel metotların gerektirdiği ilave işlemlere gerek kalmaz. Elektrokimyasal olarak sentezlenen ITO-ERGO/ZnO nanokompozit yapılarının daha çok sayıda QD’a destek yüzeyi sağlayacağı, sıra-düzenli morfolojisi gereği güneş ışınlarını yüzeyde daha fazla saçarak fotonların absorblanma ihtimalini arttıracacağı, ITO/ZnO/CdS arayüzey kusurlarını azaltacağı, daha yüksek yük ayırımı ve elektron/hol iletimi sağlayarak QDSSC’lerin mevcut dönüşüm veriminde çok büyük iyileştirmelere sebep olacağı düşünöldü. Uyarıcı olarak kullanılacak olan bileşik yarıiletken CdS QD’larının sentezi için ise kimyasal bir çözelti yöntemi olan SILAR tekniği kullanıldı.

4.1. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Elektrokimyasal Depozisyonu

Korozyona karşı direnç özelliklerinin yanı sıra mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik ve iyi mekaniksel ve tropolojik özelliklere sahip olan grafen son yıllarda çok cazip materyaller olarak ortaya çıkmıştır. Farklı grafen-temelli metal veya metal oksit kompozit filmler, grafenle birleştikten sonra filmin iletkenliğindeki ve aynı zamanda

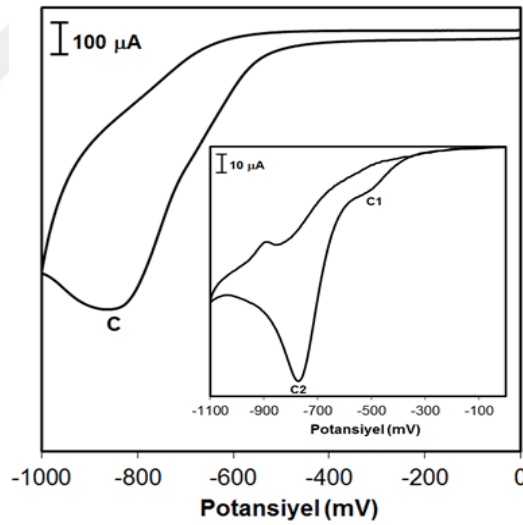
spesifik yüzey alanındaki artıştan sonra elektriksel kontak/elektrot materyali, biyosensör veya elektrokatalitik amaçlar için sentezlendiler. Literatürde ZnO/indirgenmiş grafen oksit sentez metotları olarak genellikle, basit çözelti metodu, kimyasal buhar deposizyonu ve tabaka-tabaka deposizyon tekniği gibi ön depozit edilen grafen oksit (GO) kaplamalarının kimyasal veya elektrokimyasal redüksiyonundan sonra, metal iyonlar ile birlikte elektrokimyasal ko-depozisyonunu içermektedir. Grubumuz tarafından ise son yıllarda grafen oksitin sulu süspansiyonuna sabit bir redüksiyon potansiyelinin uygulanmasıyla GO'in iletken grafene elektrokimyasal olarak indirgenmesinin sağlanabileceği gösterilmiştir (Doğan *et al.* 2013). Diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak bu metotta grafen tabakaları, hidrazin gibi herhangi zararlı bir kimyasal, pahalı kalıp ajanları veya yorucu hidrotermal işlemleri içermeyen bir elektrokimyasal ko-depozisyon ile sentezlendi. İlk kez oda şartlarında sıra düzenli (hiyerarşik) çiçeğimsi ZnO/ERGO kompozitlerinin ITO elektrot üzerinde tek basamaklı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmeye çalışıldı. Katodik elektrokimyasal deposizyon ile ZnO nanoyapılarının oluşumu esnasında grafen oksitinde eş zamanlı olarak grafene elektrokimyasal olarak indirgenmesi amaçlandı. Bu doğrultuda ilk olarak, elektrokimyasal ko-depozisyonda önemli bir parametre olan ortak deposizyon potansiyelinin belirlenmesi için herbir bileşenin ayrı ayrı çözeltilerinde voltametri çalışmaları yapıldı. Gerek literatürde ve gerekse kendi grubumuz tarafından elektrokimyasal davranışı oldukça iyi bilinen çinkonun adsorpsiyon ve sıyırılma özellikleri yine daha önce GO için optimize ettiğimiz şartlar altında incelendi.



Şekil 4.1. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide (pH:4) ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.1’de, referans elektrot olarak Ag/AgCl’ün (3 M NaCl), karşıt elektrot olarak Pt telin ve ITO’inde çalışma elektrotu olarak kullanıldığı 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$, 0,1 M KNO_3 ve asetat tamponu içeren üç elektrotlu bölünmemiş hücrede çinko için alınan voltamogramı göstermektedir. Potansiyel 0 ve -900 mV arasında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü olarak tarandığında -480 ve -845 mV’da gözlenen katodik pikler, sırasıyla çinko tek tabakası ile birden çok çinko tabakasının (yığın) depozisyonuna karşılık gelirken, tarama yönü ters çevrildiğinde -640 ve -355 mV’da gözlenen anodik pikler ise oluşan bu tabakaların sıyrılmasını göstermektedir. ITO elektrot üzerinde sulu çözeltide tekli ve çoklu Zn tabakaları için elde edilen bu voltamogram, daha önceden altın elektrot için yayınlanan literatürdeki verilerle de oldukça benzerlik göstermektedir (Nakamura *et al.* 1998). ITO elektrot kullanılarak 0,1 M KNO_3 ve asetat tamponundan oluşan elektrolit ortamında hazırlanan 1 mg/10 mL’lik GO süspansiyonundan doğrudan yapılan elektrokimyasal indirgenme için alınan voltamogram ise Şekil 4.2’de verilmiştir. GO’in redüksiyonunu incelemek için pH’sı 4 olan çözeltide elde edilen bu voltamogramda yaklaşık olarak -870 mV’larda bir maksimuma sahip geniş ve geri dönüşümsüz tek bir katodik pik gözlenmiştir. Daha önce grubumuz tarafından Au elektrot üzerinde N,N-dimetil formamid (DMF), $NaBH_4$, üre ve kolayca yanabilen H_2 gibi toksik veya tehlikeli indirgeyici ajanların kullanılmadığı elektrokimyasal bir yöntem ile grafen filmlerinin sentezlenebileceği gösterildi (Doğan *et al.* 2013). Çalışma

elektrotu olarak iletkenliği daha yüksek Au elektrot kullanıldığında ITO elektrottan farklı olarak geniş ve geri dönüşümsüz iki indirgenme pikinin elde edildiği Şekil 4.2’inde içinde yeralan bu voltamogramdan açık bir Şekilde görülmektedir. Daha nceki yıllarda çalışma grubumuz tarafından rapor edilen bu piklerden düşük Şiddetli ilk katodik pik -0,4 ile -0,6 V bölgesinde gözlenirken, geri dönüşümsüz ve biraz daha geniş ikinci katodik pik ise -0,6 ile -0,8 V potansiyel bölgesinde yer almaktadır. İki farklı elektrot için bu farklı voltametrik davranışların nedeni olarak elektroaktif türün elektrokimyasal davranışının kullanılan substratın kristal yapısına, kristal boyutuna, kristalografik yönelimine, kusur yoğunluğuna ve elektrolit türü gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişimi gösterilebilir. Böylece elde edilen veriler hem Au ve hemde ITO elektrotlar üzerinde de elektrokimyasal olarak grafen sentezinin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.2. GO ve 0,1 M KNO₃ içeren pH’sı 4 olana asetat tamponu içerisinde ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

Hummers metoduyla grafitten grafen oksitin oksitlenerek hazırlanması esnasında karbonil, karboksil, hidroksil, epoksi ve peroksi gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Bu nedenle farklı oksijen gruplarının kısmen veya tamamen elektrokimyasal olarak indirgenebilmesi için oldukça geniş bir potansiyel aralığında çalışmak gerekir. Böylece elektrokimyasal yöntem, hem redüksiyon

potansiyelinin ve hemde redüksiyon zamanının ayarlanması ile GO'te bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların kontrollü bir şekilde indirgenmesi ve sonuçta elektrot malzemesi üzerinde grafen tabakasının doğrudan sentezi için bir fırsat sunmaktadır.

Son zamanlarda, başka gruplar tarafından da GO'nun grafen tabakalarına elektrokimyasal olarak indirgenmesi sağlanmıştır. Bu yöntem, basitlik, hız ve yeşil doğasından dolayı grafen-film sentezi için oldukça çekicidir. Ancak genel olarak, grafenin elektrokimyasal sentezi, GO'in ilk olarak elektrot yüzeyine daldırma-kaplama (dip-coating), damlatma-kurutma (drop-casting) veya spre-y-kaplama yöntemlerinden birisi ile elektrot yüzeyine tutturulması ve ardından elektrokimyasal redüksiyonunu içeren iki basamak üzerinden gerçekleştirilmektedir. Daha sonraki basamak ise, tek basamaklı ko-elektrokimyasal redüksiyon için metalik çözeltiline GO-kaplı elektrotların daldırılması şeklindeki bir yaklaşımla grafen-metal nanokompozit filmlerinin üretilmesidir. Oysaki, grafen sentezi için yukarıda bahsedilen metotlar film kalınlığı üzerinde kontrol eksikliğine sahiptir ve çok daha önemlisi ise metal nanoparçacıkları grafen filmlerin yüzeyi üzerinde çoğunlukla yer aldıklarından dolayı grafen tabakaları yığın halinde bulunmaktadır. Grubumuz tarafından, literatüre kazandırılan basit ve pratik bir yöntem ile sulu çözeltiden GO'nun sabit bir katodik potansiyeldeki elektroliz ile elektrot yüzeyinde grafen tabakalarına doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenebileceği gösterilmiştir. Bu tez kapsamında hem GO'in sulu süspansiyonundan tek bir potansiyelde gerçekleştirilen grafen sentezinden ve hemde metal oksitlerin ve başka birçok bileşik yarıiletkenin depozisyonunda başarılı bir şekilde kullanılan ko-depozisyon yöntemlerinden yola çıkarak ZnO/ERGO sentezi için geliştirilen bir metod sunulmuştur.

Geleneksel iki basamaklı elektrokimyasal yöntemlere kıyasla, başka çalışmalara da ilham veren bu yöntem ile ZnO/ERGO kompozitinin elektrokimyasal sentezi başta potansiyel kaybının önlenmesi olmak üzere kolay uygulanabilirlik, tekrarlanabilirlik, zamandan ve çözeltiden tasarruf gibi avantajlar sağlanmaktadır. pH'sı 4'e tamponlanan bu zayıf asidik çözeltide Zn^{2+} ve GO'yi içeren tek bir çözeltiden depozisyonu sağlamak için potansiyel sabit bir değerde tutuldu. Burada dönüşümlü voltametri tekniğinden

yararlanılarak, GO ve çinkonun depozisyonunun gerçekleşeceği aralıkta yani -700 ve -1300 mV arasındaki çeşitli potansiyel değerlerinde denemeler yapıldı. XRD, FE-SEM, EDS ve fotoakım ölçümlerinden yararlanılarak en iyi depozisyon potansiyelinin yani hem çinkonun ve hemde GO redüksiyonunun en fazla gerçekleştiği potansiyel değeri belirlenmeye çalışıldı. Ayrıca, optimize edilen şartlarda sentezlenen ZnO/ERGO filmlerinin fotoakım verimini artırmak için tavlama sıcaklığı ve depozisyon zamanı gibi parametrelerin etkisi de incelendi. Optimize edilen potansiyel değerinde beklenilerek ITO substrat üzerinde potansiyel kontrollü elektroliz ile ZnO/ERGO kompozit filmlerinin sentezi başarıyla gerçekleştirildi. Kompozitin sentezi esnasında ZnO'nin elektrodpozisyonunun önceden rapor edildiği gibi aşağıdaki mekanistik yolu takip ederek meydana geldiği önerilebilir.



Kullanılan elektrolit içerisindeki nitrat iyonun, yukarıdaki reaksiyon (eşitlik (1)) ile oksit oluşumuna neden olabileceği literatürde çok iyi bilinmektedir (Izaki and Omi 1996).

4.2. ZnO/ERGO Kompozit Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

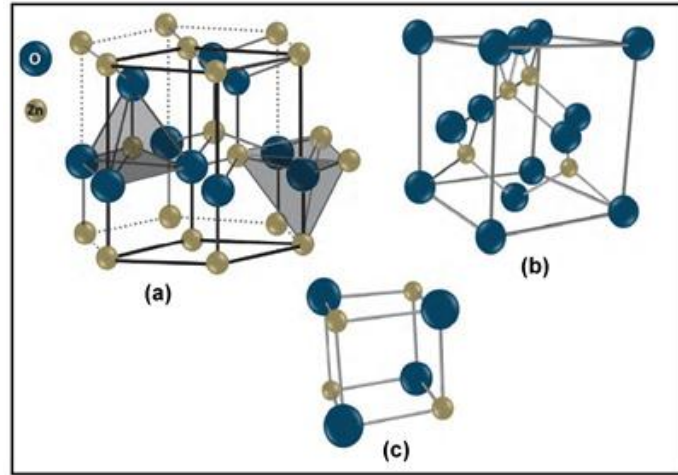
4.2.1. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin yapısal analizi

4.2.1.a. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XRD ile yapısal analizi

ZnO, würtzit, çinko sülfür (zinc blende) ve kaya tuzu (rock salt) kristal yapısına sahiptir. (Şekil 4.3a). ZnO'nin doğal kristal yapısı hekzagonal würtzit yapısıdır. Zn ve O atomları, her bir Zn iyonunun dörtyüzlü O iyonlarıyla veya tam tersi bir şekilde sarıldığı iç içe girmiş kafeslere sahip hekzagonal bir kristal yapısı şeklinde düzenlenmiştir. Atmosfer şartları altında X-ışınları kırınım metodu ile belirlenen hekzagonal birim hücrenin örgü parametreleri, $c/a=1,6$ eksenel orana sahip $a=3,2490 \text{ \AA}$, $c=5,2069 \text{ \AA}$ 'dur ve yoğunluğuda $5,605 \text{ g cm}^{-3}$ 'dür.

Zn^{2+} ve O^{2-} iyonları arasındaki dörtyüzlü koordinasyon hegzagonal eksenler boyunca polar simetriden sorumludur. Bu polar yapı ise piezoelektrik ve ani polarlaşmayı içeren ZnO'nin çeşitli özelliklerinin arkasındaki nedendir ve kristal büyümesi, aşınma ve kusur oluşumunda can alıcı noktadır. Zn – O bağı aynı zamanda çok güçlü bir iyonik karaktere sahiptir ve sonuç olarak ZnO, Phillips iyoniklik ölçeğinde $f_i = 0,316$ 'lık bir iyonikliğe sahip kovalent ve iyonik bileşik olarak sınıflandırılanlar arasındaki sınırdaki yer almaktadır.

Würtzit ZnO'nin dört en yaygın yüzey yönelimleri, polar Zn sonlu (0001) ve O uçlu (000 $\bar{1}$) yüzeyler (c-ekseni yönelimli) ve non-polar (1120) (a-ekseni) ve (1010) yüzeyleridir. Bu polar yüzeylerin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bilinir. Çoğunlukla, pozitif yüklü (0001)-Zn ve negatif yüklü (000 $\bar{1}$)-polar yüzeyleri üreten karşıt yüklü iyonlar yüzey enerjisindeki farklılaşmalar ile c-ekseni boyunca ani polarizasyona neden olurlar. Böylece, ZnO'nin büyümesi esnasında yapı çeşitli nanoyapıların oluşumuna yönlendiren yüzey enerjisini en aza indirecek bir yolda ilerler.



Şekil 4.3. ZnO'nin üç farklı doğal kristal yönelimine ait birim hücre gösterimleri (a) hegzagonal würtzit (b) çinko sülfür (zinc blende) ve (c) kaya tuzu (rock salt) yapısı (Hasan 2012)

ZnO'nin kararlı würtzit fazının yanında aynı zamanda çinko sülfür yani zinc blende ve kaya tuzu fazında mevcuttur (Şekil 4.3b ve c). Zinc blende ZnO, sadece kübik yapılardaki büyümede kararlıdır yani ZnO zinc blende yapısının büyümesi çinko sülfür

(ZnS) kullanılarak sağlanabilir. Ancak kaya tuzu (rock salt) yapısı, yüksek basınç altında yarı kararlı bir fazdır. Normal şartlar altında, würtzit ZnO termodinamik olarak kararlıdır ve yaklaşık olarak 9 GPa basınçlarda kübik forma dönüşür. Würtzit faza geri dönüşüm, oda sıcaklığında ZnO'de ileri ($w \rightarrow rs$) ve geri ($rs \rightarrow w$) faz dönüşümleri arasında büyük bir histeresis gösterecek şekilde basınç 2 GPa'ya düştüğü zaman meydana gelir.

Direkt geniş bir yasak enerji aralıklı yarıiletken olan çinko oksit, elektronik, optik, fotonik ve bunun gibi birçok alanda seçkin bir performans sergilemektedir. Son yıllarda, farklı morfolojilere, farklı kristal doğasına ve yine farklı boyutlara sahip ZnO yapılarının, farklı üstün özelliklere sahip olduğu ve çok yönlü uygulamalarda kullanılacakları gösterildi. Bu yüzden, ZnO kristalinin yapısını değiştirme ZnO'in belirli özelliklerini geliştirmede merkezi bir rol oynamaktadır.

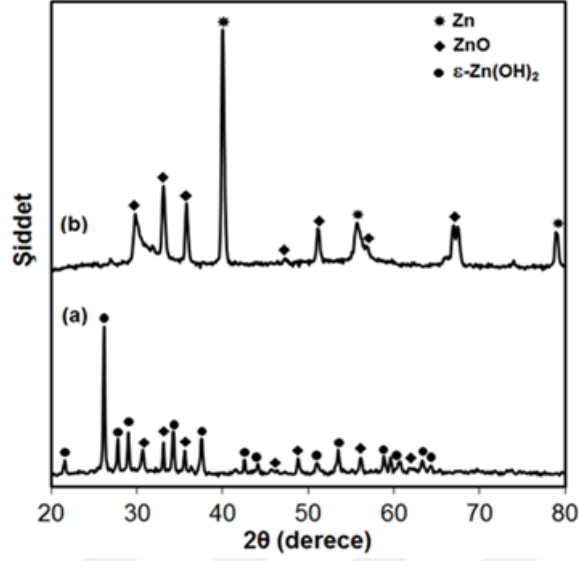
Son zamanlarda, bazı uygulamalarda daha iyi performans kazanmak için çeşitli büyüleyici özellikleri ve mükemmel nanoyapısından dolayı da grafen tabakalarının ZnO ile hibritleşmesi gerçekleştirildi. Lu ve grubu, grafen-ZnO elektrotları ekran-baskılama yaklaşımı ile hazırladılar ve onlar bu elektrotların süperkapasitörlerde iyi bir uygulama özelliğine sahip olduklarını bildirdiler (Lu *et al.* 2010). Lee ve grubu da, grafenden daha iyi elektriksel iletkenlik ve ışık geçirgenliğine sahip grafen/ZnO çok fonksiyonlu iletken materyalleri metal organik buhar depozisyonu ile sentezlediler (Lee *et al.* 2009). Zhou ve çalışma arkadaşları, organik boyaların giderimin de yüksek performans ve yeniden üretilebilirlik gösteren ZnO/indirgenmiş grafen oksit hibritini hazırlamak için hidrotermal metodu kullandılar (Zhou *et al.* 2012). Yine de, yukarıdaki metotlar spesifik ortam, yüksek sıcaklık ve basınç gibi kendi karmaşıklıkları ile sınırlıdır. Bu yüzden, ZnO/grafen kompozitlerinin doğrudan sentezi için basit, ölçeklendirilebilir ve kolay bir yol geliştirmek hala büyük bir sorundur.

Çeşitli sentez metotları arasında, elektrokimyasal depozisyon, büyük ölçekli üretim ve uygulama kolaylığından dolayı metal oksit nanoyapılarının hazırlanması için basit ve ekonomik bir yaklaşım olarak gösterilmiştir. Depozisyon potansiyeli ve süre ile akım

yoğunluğu ayarlanarak kompozit nanoyapıların büyüme hızı ve boyutu elektrokimyasal depozisyon yönteminde oldukça kolay bir şekilde kontrol edilebilir. Üstelik, nanoyapılı metal oksitler enerji dönüşümü ve depolama, sensör gibi çeşitli uygulamaların çoğunda elektrot yüzeyine transfer edilmeyi gerektirirler.

Kontrol edilebilir boyutlara ve morfolojilere sahip hiyerarşik (sıra düzenli) ZnO/ERGO kompozit nanoyapısı yüksek fotokatalitik performans amacıyla istenir. Buna rağmen, şu zamana kadar iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) ZnO/ERGO filmlerinin sentezinde daha çok hidrotermal ve solvotermal yöntemleri kullanılmıştır. Çevre dostu ve kolay uygulanabilir bir sentez yöntemi olan elektrokimyasal depozisyon ile tek basamakta, kalıpsız özel bir kimyasal reaktif gereksinimi olmadan sıra düzenli ZnO/ERGO kompozit filmlerinin sentezi yapılmamıştır.

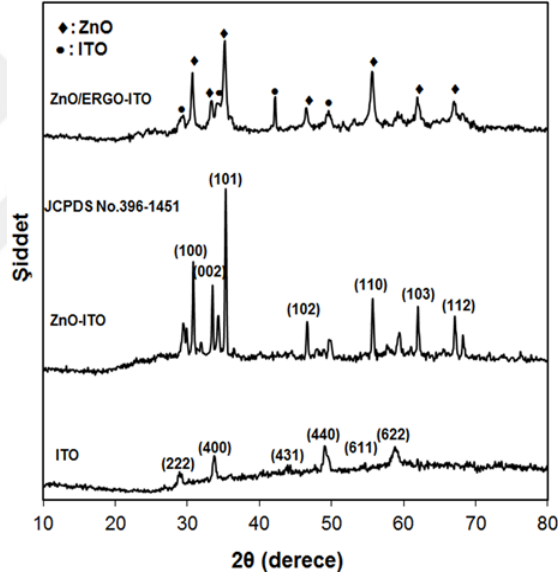
ZnO/ERGO kompozitinin sentezi için ITO elektrot üzerinde grafen oksit, çinko asetat ve potasyum nitrat içeren zayıf asidik çözeltiden (pH:4), alınan voltamogramlar dikkate alınarak hem çinkonun ve hemde grafen oksitin birlikte depozit edileceği üç farklı potansiyel değerinde (-900, -1100 ve -1300 mV) elektrodpozisyonlar yapıldı. Grafen oksitin indirgenmesine ait pikin bitiş noktası olan -1100 mV'dan daha pozitif potansiyel değerlerinde (-900 mV gibi) sentezlenen filme ait XRD spektrumunda, ZnO piklerinin yanısıra çinko hidroksit kristal yapısına da ait pikler tespit edilirken -1300 mV gibi negatif potansiyel değerinde elde edilen filmlerde ise çinko oksitin würtzit kristal yapısına ait kırınımmlarla birlikte metalik Zn oluşumuna karşılık gelen piklerde gözlenmiştir (Şekil 4.4). Bu spektrumlardaki ϵ -Zn(OH)₂ ve metalik Zn'ya ait piklerin sırasıyla JCPDS No.76-1778 ve JCPDS No.03-65-5973 numaralı kartlardaki değerleri referans alınarak analizleri yapılmıştır. Çinkonun farklı türlerine ait kristal yapısı sergileyen bu kompozit filmlerin aynı zamanda morfolojik ve fotoelektrokimyasal ölçümleri de -1100 mV'da elde edilen filmlerden oldukça farklılık göstermektedir.



Şekil 4.4. GO ve 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisinde ITO elektrot üzerinde **a)** -900 mV ve **b)** -1300 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO filmlerine ait XRD difraktogramları

-1100 mV'da potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütülen ZnO/ERGO kompozit filmlerinin kristalografik özellikleride yine XRD (X-ray diffraction) spektrumları ile belirlendi (Şekil 4.5). Bunun için bütün ölçümler dalga boyu 1,5405 Å olan $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynaklı Rigaku D-max 2200 X-ışını difraktometresi kullanılarak 4 derece/dakika tarama hızı ve 0,01 derece tarama adımı ile 10-80° 2θ açısı aralığında alınmıştır. Spektrum üzerinde substrat olarak kullanılan ITO'ya ait kırınım pikleri haricindeki diğer kırınım piklerinin tamamı hegzagonal würtzit çinko oksit nanoyapısına aittir. İndiyum kalay oksit üzerinde 30 dakikalık bir süre elektrodepozit edilen ZnO/ERGO filmine ait XRD difraktogramında 2θ ölçeğinde 31,7°, 34,3°, 36,1°, 47,4°, 56,4°, 62,91° ve 67,9°'de yüksek şiddetlerde gözlenen difraksiyon pikleri sırasıyla çinko oksitin (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerdeki yansımalarına karşılık gelmektedir. JCPDS No.396-1451 numaralı karttaki değerlere çok yakın olan bu değerler aynı zamanda transparan substrat üzerinde sabit potansiyelde tek basamakta büyütülen kompozit filmin ZnO'in kristal yöneliminin 2 boyutlu hegzagonal $P6_3mc$ uzay grubuna sahip würtzit fazında büyüdüğünü de açık bir şekilde göstermektedir. Aynı spektrumdaki ZnO'e ait kırınım piklerinin çok sayıda ve şiddetli olması da sentezlenen ürünlerin yüksek kristal özellikte olduğunun ve herhangi bir

safsızlık pikine rastlanmaması da bu elektrot üzerinde büyütülen filmin sadece metal oksit kristallerinden oluştuğunu ifade etmektedir. Aynı zamanda, $2\theta = 10,6^\circ$ 'de GO'ye ait herhangi bir pikin gözlenmemesi de grafen oksitin elektrokimyasal olarak tamamen grafene dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde sentezlenen kompozit içerisindeki ERGO'nun düzenli tabakalarının tahrip olması ve sınırlı miktarından dolayı da grafenin varlığını ifade eden yaklaşık 26° 'deki karakteristik yayvan kırınım pik belirlenemedi (Xu *et al.* 2008). Ancak, FESEM görüntüleriyle desteklenen bu spektrumlardan ZnO ve ERGO nanotabakaları arasındaki birleşmenin olduğu ve bir hibrit yapının oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir.

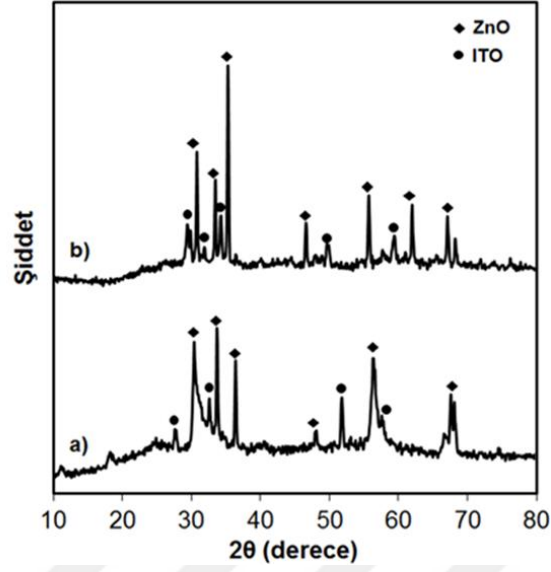


Şekil 4.5. GO içeren ve içermeyen 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltilerinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO ve ZnO/ERGO filmlerine ait XRD difraktogramları

Ayrıca ZnO/ERGO kompozitinin elektrokimyasal sentezi üzerine konsantrasyon etkisini belirlemek için de yine hem XRD ve hem de SEM ölçümlerinden yararlanıldı. 1 mg/10 mL'lik GO ve 0,1 M KNO_3 ihtiva eden çözeltilere 0,1, 0,3 ve 0,5 M $Zn(CH_3COO)_2$ ilave edilerek optimum potansiyel değeri olan -1100 mV'da ITO elektrot üzerinde depoziyonlar yapılmıştır. Sentez yöntemine bağlı olmaksızın ZnO filmin yapısı ve morfolojisi üzerine Zn^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu çok iyi bilinmektedir. Potansiyel etkisine benzer olarak

0,3 M'dan daha düşük miktarda Zn^{2+} iyonlarını ihtiva eden çözeltilerde depozit edilen filmlere ait XRD spektrumunda ZnO ve çinko hidroksit bileşiklerine ait kırınım lar gözlenirken 0,3 M'dan daha büyük konsantrasyon değerleri içinde metalik Zn'a ait pikler belirlenmiştir. Böylece elde edilen XRD bulguları 0,3 M Zn^{2+} iyonlarını içeren GO süspansiyonundan ITO elektrotlar üzerinde -1100 mV'luk sabit potansiyelde elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle tek bir basamakta hekzagonal würtzit ZnO/ERGO kompozit filmlerinin büyütülebileceğini göstermektedir.

Ayrıca bu şartlarda elde edilen filmlerin kristal yapısı üzerine tavlama sıcaklığının etkisi de araştırılmıştır. Sıcaklığın, filmlerin kristal yapısı, morfolojisi ve bunun sonucu olarakta fotoakım verimi üzerinde belli bir değere kadar oldukça olumlu etkiler oluşturm asına rağmen çok yüksek sıcaklıklarda hem kristal ve hemde morfolojik yapıda bozulmalar tespit edilmiştir. 200 °C'de yapılan tavlamadan sonra filmin tavlama öncesi ve sonrasında yapısal ve morfolojik olarak çok fazla bir değişime uğramadığı gözlenirken 600 °C'lik sıcaklığa maruz kalan kompozit filmlerin sıra düzenli kristal yapısının bozulmasından dolayı XRD spektrumunda würtzit ZnO'e ait şiddeti oldukça düşük kırınım lar gözlenmiştir. -1100 mV'da 30 dakika süreyle depozit edilen kompozit filmin tavlamadan önce ve 400°C'de 1 saatlik tavlamadan sonra alınan XRD spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu spektrumlar dikkate alındığında, 400 °C'de filmler tavlandıktan sonra hekzagonal würtzit ZnO kristal yapısına ait piklerin tavlama öncesine göre keskinleştiği ve şiddetlerinin de arttığı göze çarpmaktadır. Bu değişimin nedeni olarak kristal büyüklüğünün, yarı pik yükseklik genişliğiyle (FWHM) ters orantılı olduğu göz önüne alındığında sıcaklığın etkisiyle kristal boyutlarının büyümesi ve yeniden kristallenme sonucu kristallenme derecesinin artması gösterilebilir.



Şekil 4.6. GO içeren ve içermeyen 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltilerinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO filmlerinin (a) tavlama öncesi ve (b) sonrasına ait XRD difraktogramları.

4.2.1.b. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin XPS ve EDS ile analitik analizi

Kimyasal enerjiye güneş enerjisinin dönüşümünde olduğu kadar çevre ıslahında da büyük bir potansiyele sahip yarıiletken fotokatalizörlerin hem bugün ve hemde gelecek için umut verici materyaller oldukları kanıtlanmıştır. Fotokatalitik aktivite, fotokatalizörün boyutu, morfolojisi ve mikro yapısı ile yakından ilişkili olduğundan dolayı belirli morfoloji ve boyutlara sahip kompozit malzemeler optoelektronik ve fotokatalitik uygulamalar için gereklidir ve bu yüzden pratik bir sentez yöntemi çok fazla arzu edilmektedir. Ancak, bildiğimiz kadarıyla pratik bir şekilde sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO tabakalarının sentezini sağlayan basit tek basamaklı bir yöntem literatürde henüz mevcut değildir. Ancak son zamanlarda grubumuz tarafından geliştirilen grafen oksitin elektrokimyasal olarak yüksek bir oranda indirgenebileceğini gösteren metodumuz sınırlı redüksiyon sentez yöntemleri arasındaki yerini aldı (Ozturk Dogan *et al.* 2013). Yine grubumuz tarafından, son on yıldan daha uzun bir süredir tek basamaklı elektrokimyasal bir yöntem ile hem ikili ve üçlü bileşik yarıiletkenlerin ve hemde metal oksitlerin sentezlerinin oldukça başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği iyi bilinmektedir (Oznuluer *et al.* 2005; Bayrakceken Nisanci *et al.* 2013). Bu metot ile

bileşik yarıiletken malzemeler, tek bir depozisyon potansiyeli kullanılarak aynı çözültiden oldukça yüksek kalitede ve çok pratik olarak sentezlenebilmektedir. Bu tez kapsamında ise hem grafen oksitin indirgenmesinin ve hemde ZnO filmlerinin tek bir çözültide ve tek bir basamakta sentezlenebilmesi için grubumuz tarafından başarılı bir şekilde kullanılan elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi modifiye edilmiş ve geliştirilmiştir. Tek bir çözültiden tek bir sabit potansiyelde kontrollü bir şekilde sentezlenen sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO kompozit filmler hakkında daha fazla kalitatif ve kantitatif bilgi edinmek ve GO'in ERGO'ya etkin bir şekilde indirgenebildiğini göstermek için XPS ve EDS gibi analitik tekniklerinden yararlanıldı.

0,3 M Zn^{2+} iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO_3 içeren zayıf asidik çözültide (pH:4) hem grafen oksitin ve hemde çinko iyonlarının indirgenmesi için yeterli bir değer olan -1100 mV'da ITO elektrot üzerinde 30 dakika süreyle depozit edilen ZnO/ERGO ince filmlerinin kimyasal analizinin gerçekleştirilmesi için alınan XPS spektrumları Şekil 4.7'de verilmektedir. Elektrodepozit edilen bu kompozit filmin elementel bileşiminin ve aynı zamanda her bir elementinde kimyasal basamağının belirlenmesi XPS analizi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.7a'da, ZnO/ERGO kompozit filmlerine ait genel bir tarama sonucu elde edilen XPS spektrumu sunulmuştur. Bu genel XPS spektrumu, kompozit filminin sadece Zn, O ve C elementlerinden oluştuğunu ve substrata ait elementlerin dışında herhangi başka bir elementin varlığına rastlanmaması da sentezlenen filmin temiz ve saf olduğunu da açık bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.7b, c ve d'de ise yapıda bulunan üç temel elementin (C, Zn ve O) yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumları yer almaktadır. ZnO/ERGO kompozitine ait Şekil 4.7b'de verilen C 1s XPS spektrumu oksijensiz C halkası (284,8 eV, C-C, C=C), C-O-C veya C-OH grupları (286,8 eV) içerisindeki C-O bağı ve O=C-OH içerisinde karboksilat karbonunu (288,7 eV) içeren farklı bağlara uygun karbon bileşenlerinin üç türünü göstermektedir. Bu XPS spektrumundaki pik alanları belirlenip oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait yüzde değerleri daha önce sadece GO için elde edilen değerle karşılaştırıldığında; elektrokimyasal indirgenme sonucu bu türlerin yüzde dağılımlarının azalması ve yine oksijen içeren fonksiyonel gruplardan özellikle de karbonil (C=O) çift bağ yapısına ait yüzde değerindeki azalış oldukça dikkati çekmektedir (Çizelge 4.1).

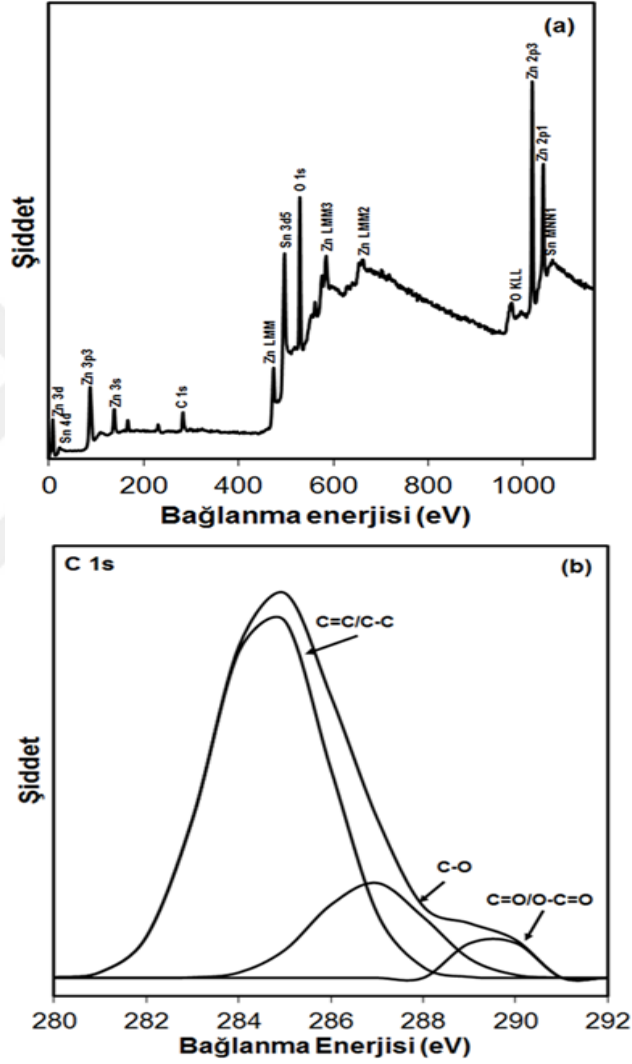
Çizelge 4.1. GO, ERGO ve ZnO/ERGO'ye ait C_{1s} XPS piklerinin dekonvülyasyonu ile elde edilen fonksiyonel grupların yüzde dağılımları

| C1s | C-C | C-O | C=O |
|-----------------|------------|------------|------------|
| GO | 0,40 | 0,27 | 0,13 |
| ERGO | 0,45 | 0,24 | 0,064 |
| ZnO/ERGO | 0,74 | 0,18 | 0,085 |

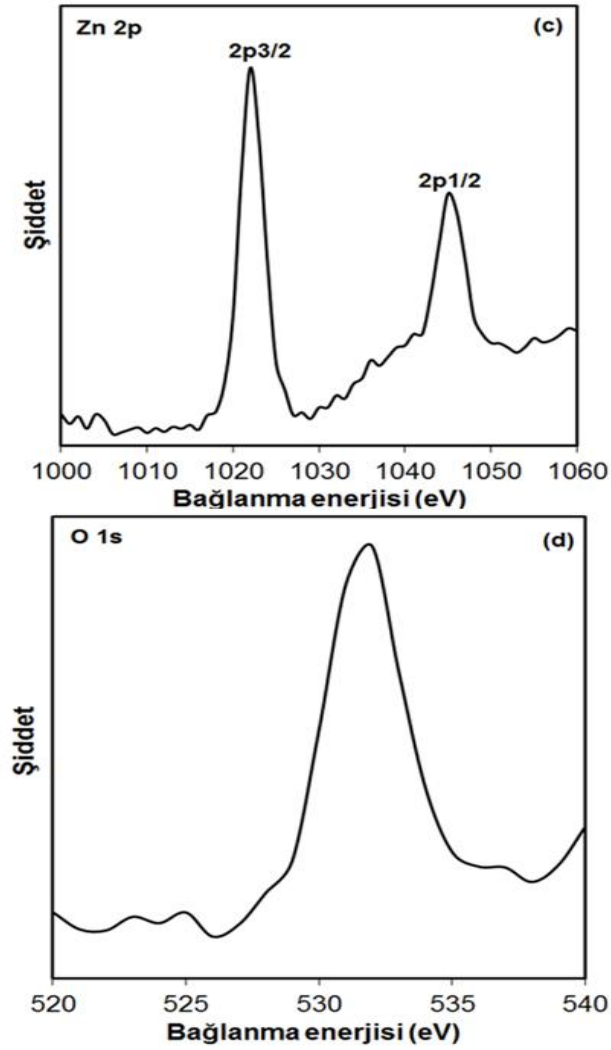
Kompozit filmdeki ERGO'nun XPS spektrumunda elektrokimyasal indirgenmeden sonra da çok azda olsa oksijen içeren fonksiyonel grupların hala varolması elektrokimyasal indirgenmenin kontrollü olarak gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Yani uygulanan potansiyel değeri ve elektroliz zamanının kontrol edilmesi ile indirgenmesi beklenen fonksiyonel gruplar ve indirgenme derecesi kontrol edilebilir. Bu durum sıfır yasak enerjili grafen yapısında bazı kusur bölgelerinin kalmasına bağlı olarak yasak enerjisinin kontrol edilmesine olanak sağlar. Böylece elektronik teknolojisinde yasak enerjisi bulunmadığı için modifiye edilmesi gereken grafen örgüsü istenilen derece fonksiyonel grup içerecek şekilde kolaylıkla elde edilebilmektedir.

Şekil 4.7c, ZnO/ERGO'ye ait Zn 2p'nin XPS spektrumunu gösterir. Yüksek çözünürlüklü bu spektrumda Zn'nun karakteristik iki tipik piki, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} geçişlerine uygun olarak 1022 ve 1045 eV'lar da gözlenir. 23 eV'luk bir spin-orbit yarılmaya sahip olan bu spektrumdaki bağlanma enerjileri hem daha önce literatürde rapor edilen değerlerle ve hemde bizim sentezlediğimiz saf ZnO'ye ait değerlerle oldukça uyumluluk sergilemektedir. Gözlenen bu sonuç ise ZnO üzerine GO'in dekorasyonunun Zn 2p'nin iç kimyasal durumunu etkilemediğini doğrulamaktadır. Elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit ince filmlerinin Şekil 4.7d'deki oksijene ait yüksek çözünürlüklü spektrumu incelendiğinde, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisinde gözlenen pikin ZnO materyallerindeki O²⁻'nin karakteristik özelliği olan 1s orbitalinden kaynaklandığı söylenebilir. Daha yüksek bağlanma enerjisinde omuzumsu bir pike rastlanmaması da filmdeki oksijenin kimyasal basamağının (-2) şeklinde olduğunun bir kanıtıdır. Genellikle oksijenin daha düşük ve daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip sırasıyla O⁻

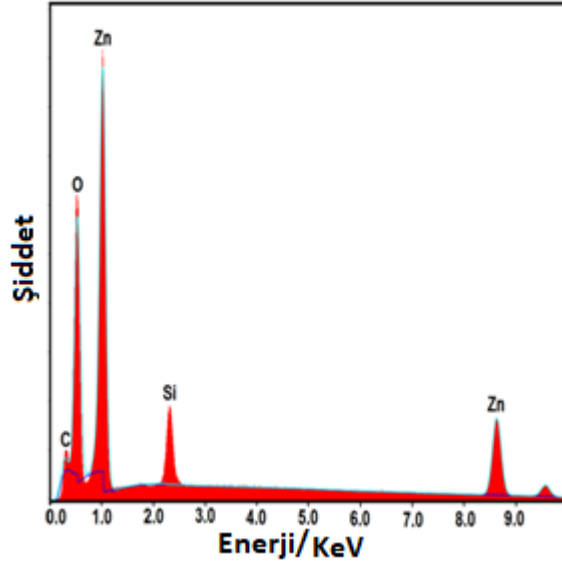
²⁻ ve O₂⁻ yapılarından dolayı iki farklı kimyasal basamakta yer aldığı daha önceki yıllarda bakır oksit filmlerine ait XPS spektrumlarında gözlenmiştir (Desai *et al.* 2005). Kısacası, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisi kompozit filmdeki O1s XPS sinyali oksitlerde bulunan sadece O⁻² türlerine atfedilir.



Şekil 4.7. (devam)



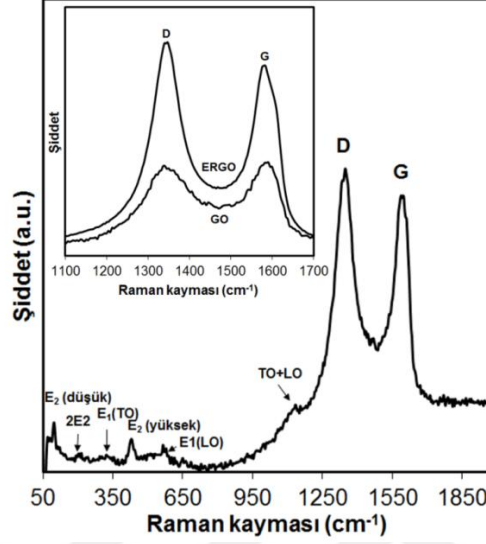
Şekil 4.7. ITO elektrot üzerinde 0,3 M Zn^{2+} iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltiden -1100 mV'da elektrodepozit edilen ZnO/ERGO ince filmine ait **a)** Genel tarama **b)** C 1s'nin **c)** Zn 2p'nin **d)** O 1s'in XPS spektrumları



Şekil 4.8. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait EDS spektrumu

Zn²⁺ ve GO'in eş zamanlı elektrokimyasal redüksiyonu ile sentezlenen sıra düzenli çiçek benzeri ZnO/ERGO filmlerinin elementel analizi Şekil 4.8'de verilen EDS spektrumu ile de gerçekleştirildi. ITO elektrot üzerinde büyütülen kompozit filmler için alınan EDS spektrumunda Zn, O ve C'dan kaynaklanan oldukça şiddetli pikler gözlenmektedir. Bu piklere ilaveten substrat olarak kullanılan ITO'dan (Si, In ve Sn) kaynaklanan piklerden başka herhangi bir pikin varlığına rastlanmaması da tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlediğimiz ZnO/ERGO kompozitlerinin elementel kirlilik içermediğini de ifade etmektedir. Ayrıca film içerisindeki Zn ve O'e ait atomik oranların kullanılmasıyla yapılan kantitatif analizde, stokiyometrinin yaklaşık olarak 1:1'lik bir orana sahip olduğu görülür. Kısacası, ITO elektrotların EDS analizleri XPS ve XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak kıvrımlı grafen tabakalarıyla kaplı ZnO hiyerarşik yapıların Zn, O ve C'dan oluştuğunu göstermektedir.

4.2.1.c. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin Raman analizi



Şekil 4.9. ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filmine ait Raman spektrumu

Raman saçılması, karbon materyalinin elektronik yapısını karakterize etmek için kullanılan hassas bir araçtır. Şekil 4.9, bir basamaklı elektrokimyasal depozisyon ile hazırlanan ZnO/ERGO hibritinin Raman spektrumunu göstermektedir. Yine aynı şeklin içerisinde GO ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO (ERGO)'e ait Raman spektrumlarında verilmiştir. Bilindiği gibi GO'in indirgenmesinin belirlenmesinde kullanılan en önemli ölçütlerden biri Raman spektrumundaki D ve G bantlarında meydana gelen kaymalardır. Modifiye Hummers metodu ile sentezlediğimiz GO'e ait Raman spektrumunda sırasıyla 1587 ve 1341 cm^{-1} 'de gözlenen G (E_{2g} modunun ilk düzenli saçılmasına ait) ve D (A_{1g} simetrisinin κ -nokta fononlarının gerilme modundan kaynaklanan) bantlarına ait titreşim değerleri literatürde GO'in G ve D bandı için elde edilen Raman spektrumundaki dalga sayılarıyla (1590 ve 1330 cm^{-1}) oldukça uyumluluk göstermektedir (Wilson *et al.* 2009). Elektrokimyasal olarak indirgenmeden sonra alınan Raman spektrumunda ise sp^2 bağlı karbon atomlarının düzlem içi titreşimleri hakkında bilgi sağlayan G bandının 1590 cm^{-1} 'de ve grafen içerisindeki sp^3 kusurlarının varlığına atfedilen D bandı ise 1347 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca indirgenmeden sonra pik şiddetlerinde de değişiklik de mevcuttur.

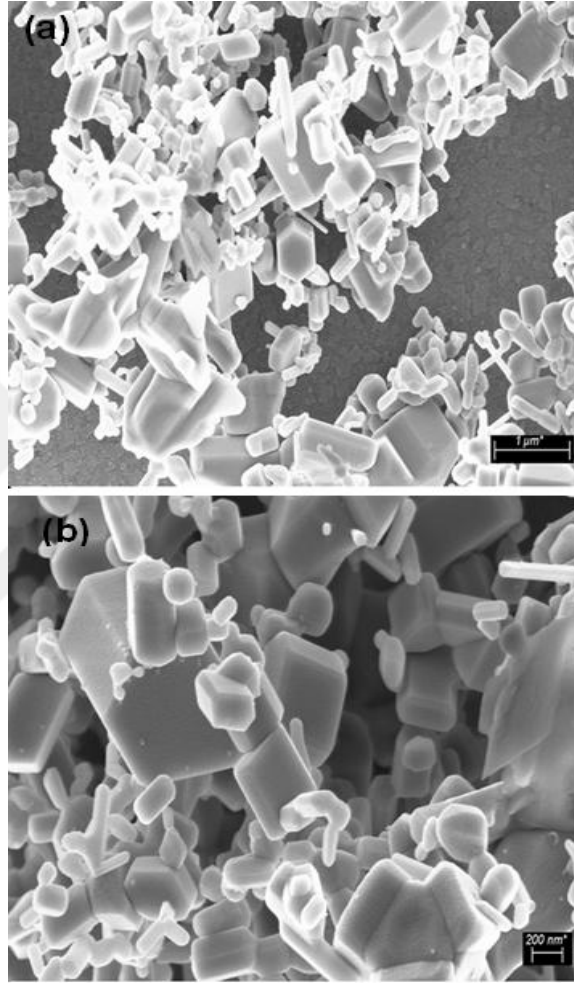
Aynı şekilde ZnO/ERGO kompozit filmi içinde D bandı ve G bandı 1595 ve 1348 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. Ayrıca, filmde elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO spektrumuna benzer olarak grafen yapısının istif şekli ile ilgili olan G bandına ait pik şiddetinin azaldığı, sistemin düzensizliği ile ilişkili olan D bandına ait pik şiddetinde arttığı gözlenmiştir. Yani kompozitteki D ve G bandının şiddetleri oranı (I_D/I_G) (1,04), GO'inkinden (0,91) daha büyüktür. Elektrokimyasal indirgenmeden sonra D bandının şiddetinin azalması beklenirken tersine artış göstermektedir. Bu grafen yapısında kusurların artmış olduğu anlamına gelmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme sonrası yapıyı terk ettiği böylece geride yapısal boşluklar yani kusur bölgeleri bıraktığı düşünülmektedir. Elektrokimyasal indirgenme öncesi GO ile indirgenme sonrası ERGO'in D/G bandı oranı karşılaştırıldığında da indirgenme sonucu bu oranın azalması beklenirken oran artmaktadır. Bu durum elektrokimyasal indirgenme ile GO yapısından daha küçük ve daha çok sayıda grafen yapısının oluşumuyla açıklanmaktadır (Wang *et al.* 2008). Tek başına ERGO'ya ait Raman spektrumundan farklı olarak daha düşük frekanslardaki 98, 330, 438 ve 572 cm^{-1} 'de gözlenen Raman pikleri ise kompozit filmde, çoklu fonon saçılma prosesi ile ilişkili olan hekzagonal würtzit yapısına sahip ZnO'in karakteristik pikleridir. Zn-O titreşimlerine ait bu pikler içerisinde 98 ve 438 cm^{-1} 'deki iki şiddetli pik, würtzit ZnO'in hem karakteristik bantları ve hem de polar olmayan optiksel fonon titreşim modları olan E_2 (düşük) ve E_2 (yüksek) temel modlarına karşılık gelmektedir. Yine hekzagonal würtzit yapısındaki ZnO'in bir göstergesi olan 330, 581 ve 1072 cm^{-1} 'deki pikler ise sırasıyla $2E_2$, $E_1(\text{LO})$ ve $\text{TO}+\text{LO}$ titreşim modlarının bir sonucudur. Spektrumda $E_1(\text{LO})$ pikinin varlığı literatürde oksijen boşluğu, çinko eksikliği veya onların kompleksleri gibi kusurların oluşumuna atfedilir (Zhang *et al.* 2012).

ZnO/ERGO kompozit filmler için Raman spektroskopiden elde ettiğimiz sonuçlar da gözlenen bant kayması ve D ve G bant oranının (I_D/I_G) artması da elektrokimyasal kodedepozisyon yöntemi esnasında GO'nun indirgenmiş olduğunu bir başka göstergesidir.

4.2.2. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin morfolojik karakterizasyonu

Çinko oksit, hem yarıiletkenlik ve hemde piezoelektrik karakter taşıyan çift tabiatlı eşsiz bir materyaldir. Ayrıca ZnO, hem yapısal ve hemde sahip olduğu özelliklerin her ikisinden dolayı da tüm materyaller arasında belki de en zengin nanoyapılı aileye sahiptir. Nanoteller, nanotüpler, nanofiberler, nanoküreler, nano-lahanalar, nanoduvallar ve nanoprizmalar gibi çeşitli ZnO nanoyapılar buhar-sıvı-katı (VLS) tekniği, termal buharlaştırma, düşük sıcaklık sulu kimyasal büyüme (ACG) ve elektrodepozisyonu içeren farklı metotlar ile başarılı bir şekilde büyütüldüler. Bu nanoyapılar sahip oldukları morfolojik özelliklere bağlı olarak optoelektronik, sensörler, transduserler, nano-jenaratörler için piezoelektrik elementler, güneş ekranları ve biyo-güvenli materyal olduklarından dolayı da biyomedikaller gibi çeşitli uygulamalarda kullanıldılar. Son yıllarda ise, bu konudaki araştırmaların birçoğu ZnO/grafen kompozitlerinin sentezi yönünde ivme kazandı. Li and Cao (2011), 10-20 nm boyutlarına sahip çinko oksit nanoparçacıklarını içeren ZnO/grafen kompozitlerini kimyasal depozisyon metodu ile hazırladılar. Chen ve çalışma arkadaşları (2013) tarafından, bir hidrotermal yaklaşım ZnO nanoçubuk-grafen hibritleri üretmek için rapor edildi. Yine Li ve grubu da (2012), yaklaşık olarak 1 µm çapa sahip çiçeğimsi ZnO nanoparçacıklardan oluşan ZnO/grafen kompozitinin sulu çözeltideki sentezini gerçekleştirmek için kolay bir yöntem yayınladılar. Bu çalışmalarda ZnO/grafen hibritleri fotokatalizör olarak oldukça etkili performans göstermelerine rağmen, hibrit içerisindeki ZnO parçacıklarının boyutları çok büyüktür. Üstelik ZnO boyutlarındaki azalış katalizörün fotokatalitik aktivitesini artırıcı bir özelliğe sahiptir. Palanisamy ve grubu (2012) tarafından ise, H₂O₂ sensörü olarak büyük bir potansiyele sahip ZnO/grafen kompozitleri basitlik, düşük sıcaklık, zararsız ve güvenilir bir metot olan elektrokimyasal metot ile sentezlendi. Çeşitli fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri içerisinde elektrokimyasal depozisyonun, ZnO nanoparçacıklarının, parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde yüksek bir oranda kontrol derecesine sahip olduğu rapor edildi. Ancak, geniş bir literatür taraması yapıldığı zaman ZnO/grafen kompozitlerinin elektrokimyasal olarak sentezi konusunda sadece birkaç yayın mevcuttur ve bunların hepsinde de iki basamaklı bir yöntem ile kompozit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Daha

açık bir ifadeyle, günümüze kadar oda sıcaklığında GO ve Zn^{2+} 'yi içeren tek bir çözeltiden tek bir basamakta kontrollü bir şekilde ZnO/grafen kompozit sentezine ait herhangi bir çalışma mevcut değildir.

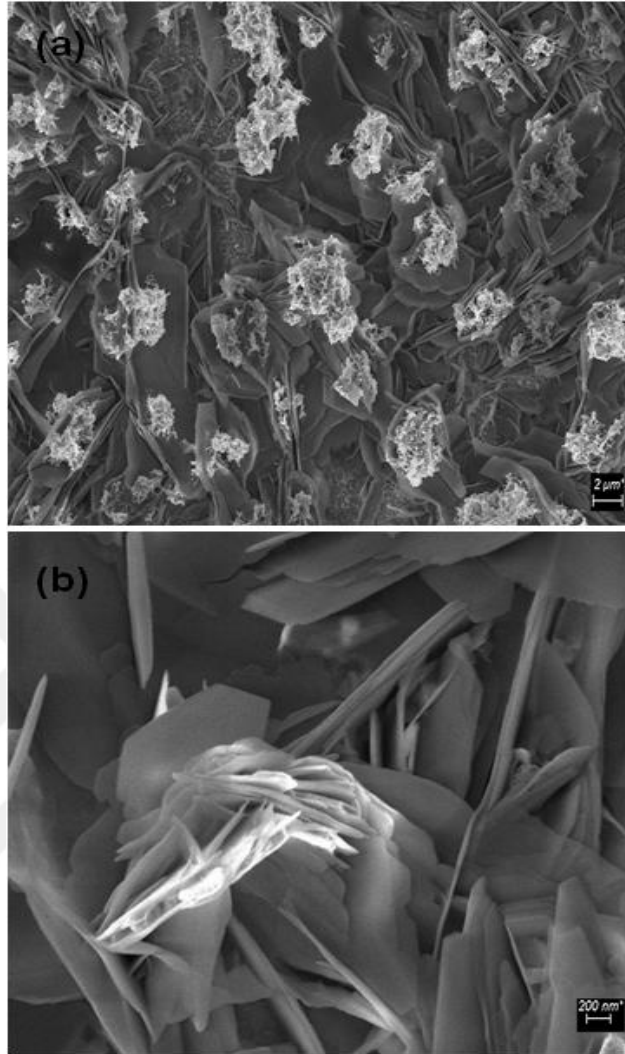


Şekil 4.10. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -500 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO'ye ait **a)** düşük büyütme (5000x) **b)** yüksek büyütme (30000x) SEM görüntüleri

Zn^{2+} ve GO redüksiyonunun optimize gerçekleştiği deneysel şartlar altında potansiyel kontrollü elektroliz ile ITO substrat üzerinde depozit edilen ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO ince filmlerinin yüzey morfolojisi SEM tekniği kullanılarak karakterize edildi. Şekil 4.10'da 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisinden ITO elektrot üzerinde -500 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen çinko oksit filminin yüzey morfolojisini gösteren sırasıyla düşük (5000x) ve yüksek büyütme (30000x) SEM görüntüleri

verilmiştir. ITO üzerinde elektrodepozit edilen farklı boyutlardaki ZnO nanoyapılarının, hekzagonal nanodisk ve nano çubuk şeklinde olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

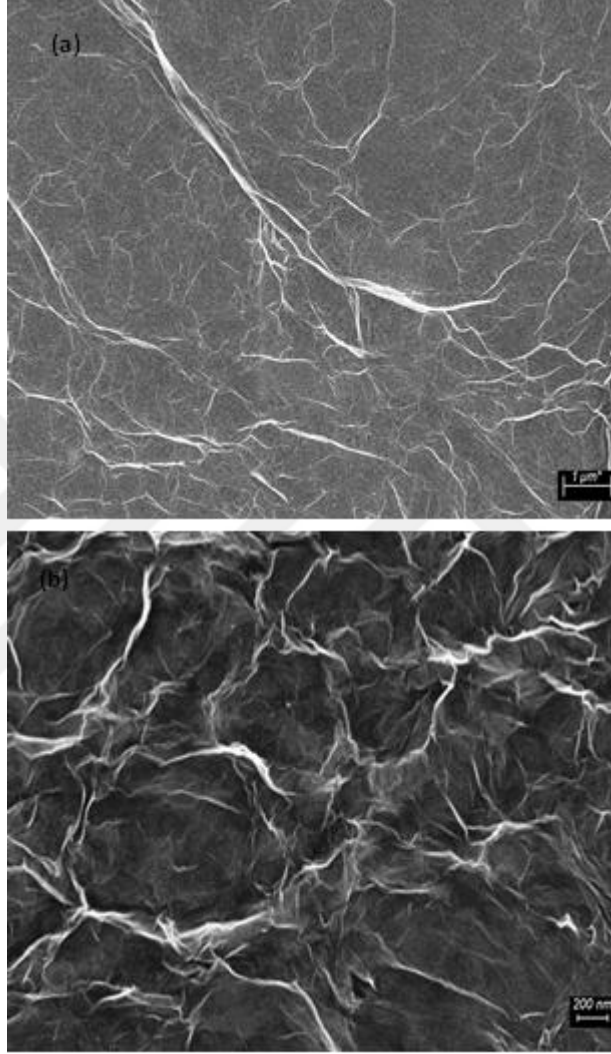
Aynı çözelti içerisinde sadece depozisyon potansiyeli değiştirildiğinde yani -1100 mV'da potansiyel kontrollü depozisyon yapıldığında elde edilen farklı büyütme oranlarına sahip SEM görüntüleri ise Şekil 4.11'de sunulmuştur. Daha yüksek potansiyellere çıkıldığında çalışma elektrotu olarak kullanılan ITO yüzeyinin hemen hemen dik olarak büyümüş sıralı nanoplakalı yapılar ile kaplandığı görülmektedir. GO içermeyen bu ortamda yapılan elektrodepozisyon için elde edilen bu gözlem, ZnO nanoyapılarının büyütülmesinde depozisyon potansiyelinin oldukça hayati bir öneme sahip olduğunu açık bir şekilde ispatlamaktadır. Elektrokimyasal olarak sabit potansiyel altında sentezlenen filmlerin EDS verilerinin kalitatif ve kantitatif analizinde Zn ve O'nin atomik yüzdelerinin hemen hemen birbirine eşit olması stokiometrinin 1:1 (Zn/O) oranına sahip olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu elementel spektrumlar, filmlerin altındaki substratla ilişkili olarak In, Sn ve Si sinyali de ihtiva etmektedir. Ayrıca, aynı örnek için XPS'den elde edilen sonuçlar da çözünmüş oksijenin varlığında elde edilen elektrodepozitin yüzeyinde çinkonun oksidasyon basamağına ait bilgileri içermektedir.



Şekil 4.11. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV’da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO ’e ait **a)** düşük büyütme (5000x) **b)** yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüleri

Metal oksitlerin birçoğu optoelektronik, güneş hücreleri ve elektrokimyasal sensörlerdeki geniş çaplı uygulamaları için özellikle ITO gibi transparan iletken bir substrat üzerinde depozit edilmelerini gerektirdiğinden dolayı deneylerimizi ITO elektrot üzerinde gerçekleştirdik. 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrot üzerinde -1100 mV’da GO’in yarım saatlik elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.12’de sunulmuştur. Değişik büyütme oranındaki bu görüntülerde, grafit tabakasına has buruşuk bir çarşafı andıran tipik iki boyutlu bir grafen tabakası gözlenmektedir. Literatürde tek bir grafen tabakası için verilmiş görüntülere benzer olarak ITO gibi katı bir destek materyali üzerinde de kıvrımlı bir

morfolojiye sahip grafen tabakasının elde edilmesi GO'in başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak indirgenebileceğinin çok önemli bir göstergesidir.

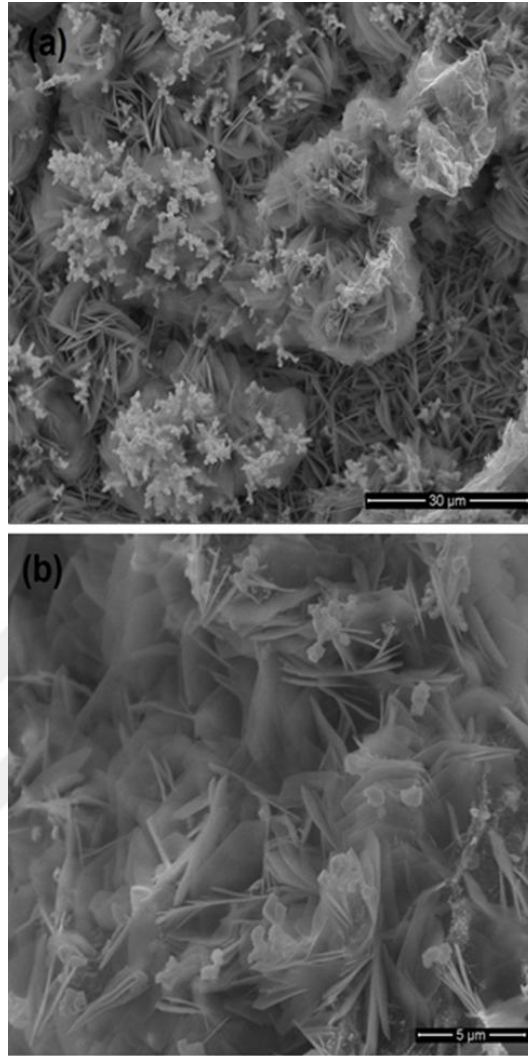


Şekil 4.12. 0,1 M KNO₃ ve GO (1 mg/ml) çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ERGO tabakasına ait **a)** düşük büyütme (8000x) **b)** yüksek büyütme (27000x) SEM görüntüleri

Bu tez kapsamında hedeflerimizden birisi, son yıllarda grubumuz tarafından geliştirilen oldukça pratik elektrokimyasal ko-depozisyon metodunu kullanarak hem metal iyonlarını (Zn²⁺) ve hem de grafen oksiti içeren tek bir çözelti içerisinde depozisyon potansiyeli, süre ve kullanılan kimyasalların konsantrasyonu gibi parametrelerin

kontrolü ile yüksek kristalin formda, boyutlarının kolaylıkla kontrol edilebildiği kompozit film sentezini gerçekleştirmektedir.

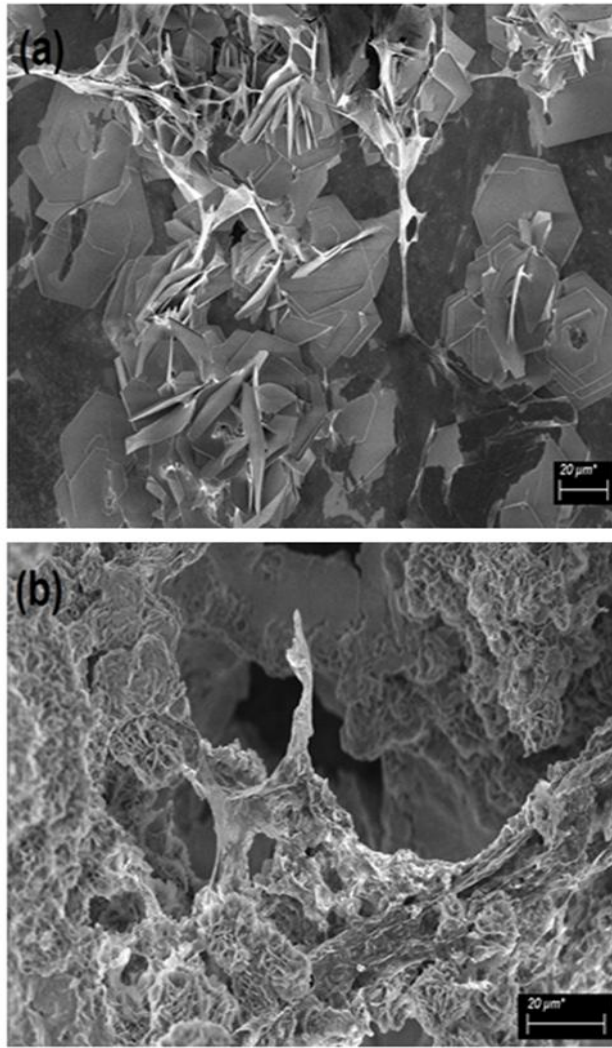
Bu amaçla 0,3 M Zn^{2+} , 1 mg/10 mL'lik GO ve 0,1 M KNO_3 içeren sulu çözülden -1100 mV'da 30 dakikalık bir elektrodepozisyon sonucunda ITO elektrot üzerinde doğrudan sentezlenen ZnO/ERGO kompozitinin SEM görüntüleri Şekil 4.13'de verilmektedir. Değişik büyütmelelerdeki bu görüntülerden, transparan ITO elektrot üzerinde elektrodepozit edilen ZnO/ERGO kompozit filminin çok sayıda ZnO nanoplakaları ile birlikte indirgenmiş grafen oksitinin tipik kıvrımlı tabakalarını da içeren yapılardan oluştuğu açık bir şekilde gözlenmektedir. Çok kısa bir elektrodepozisyon zamanında sentezlenen kompozit filme ait bu görüntülerden, ZnO plakaları arasına dağılan ERGO tabakalarının yanısıra ZnO plakaları ile de kaplı ERGO tabakalarının varlığı da açık bir şekilde yer almaktadır (Şekil 4.13a ve b). Ayrıca tek başına aynı potansiyelde depozit edilen würtzit ZnO filminin morfolojisine benzer olarak kompozit filminin üzerinde de çok sayıda ZnO nanoparçacıklarının depozit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait SEM görüntüleri

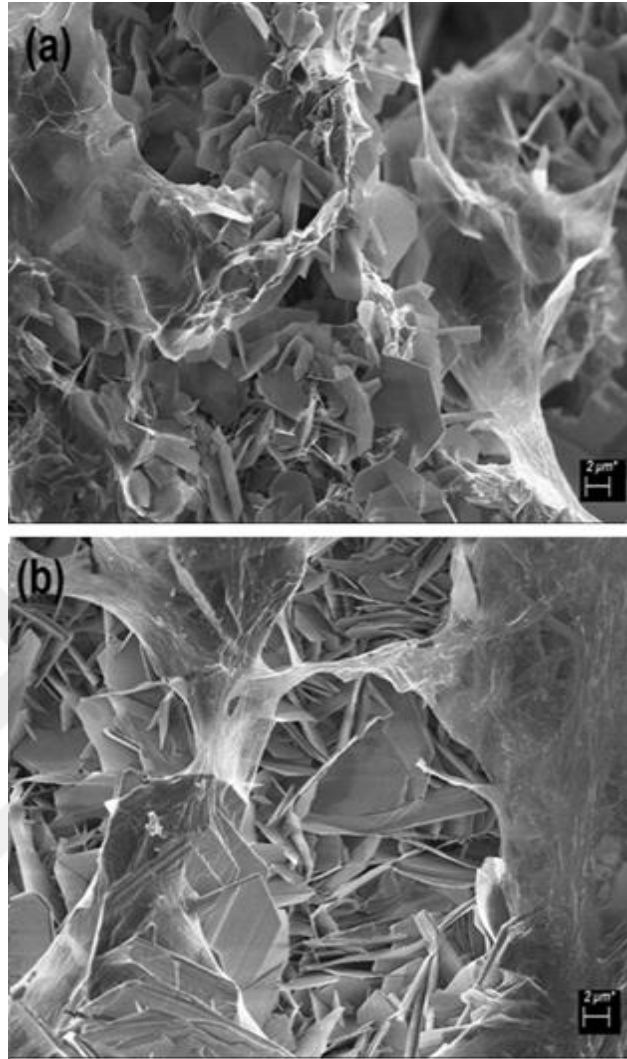
Depozisyon potansiyeli elektrokimyasal depozisyonda en önemli parametredir ve aslında, PEC hücrelerindeki verim ise depozisyon potansiyelindeki değişim üzerinden doğrudan elektrot yüzey morfolojisi ile ilişkilidir. Şekil 4.14'de ise aynı süre de -1100 mV'dan daha pozitif ve daha negatif potansiyelerde depozisyon yapıldığında elde edilen filmlere ait değişik büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler dikkate alındığında -900 mV'da sentezlenen filmlerin birbiri içerisine girmiş düzensiz ZnO ve $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ nanoplakaları ile çok az miktardaki grafen tabakasından oluşan bir morfolojiye sahip olduğu gözlenirken, -1300 mV'da elde edilen filmlerde ise grafenin

çoklu tabakalar halinde depozit olduğu ve yığın şeklinde metalik Zn'un ZnO tabakaları üzerinde biriktiği bir film yapısı sırasıyla Şekil 4.14a ve b'de açık bir şekilde görülmektedir. Farklı potansiyel değerlerinde farklı morfolojilere sahip kompozit filmlere ait bu SEM görüntüleri ile birlikte XRD sonuçları da göz önüne alındığında, würtzit ZnO kristal yöneliminin ve aynı zamanda sıra düzenli kompozit yapısının elde edilebilmesi için en uygun potansiyel değerinin -1100 mV olduğunu göstermektedir.



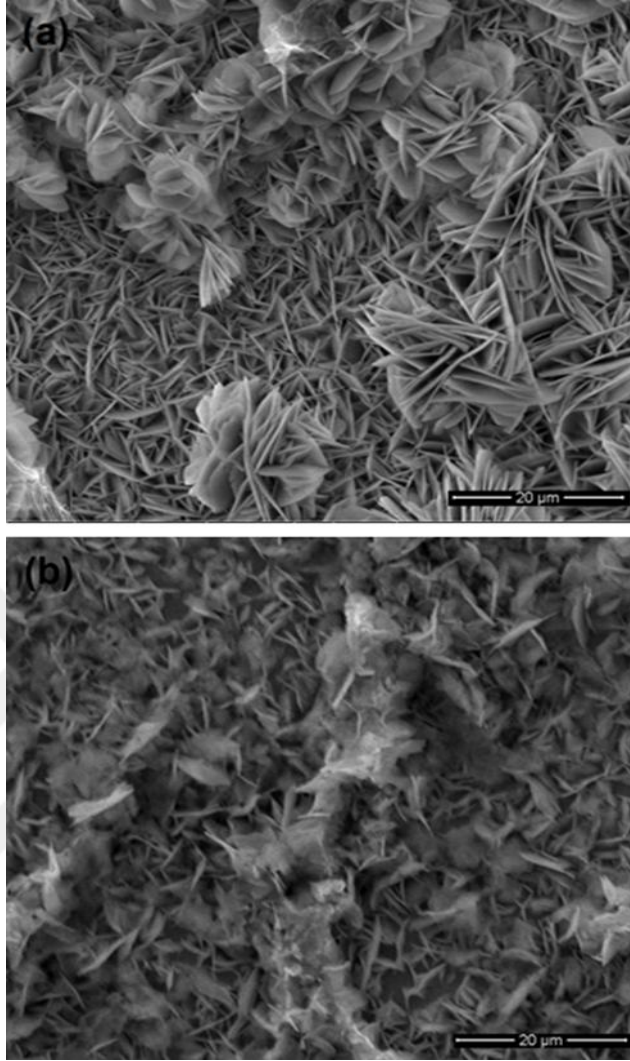
Şekil 4.14. 0,3 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde **a)** -900 mV ve **b)** -1300 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait SEM görüntüleri

Ayrıca, sentezlenen ZnO filmlerinin morfolojisi deneysel şartlara özellikle Zn^{2+} konsantrasyonuna da güçlü bir şekilde bağlıdır (Qui *et al.* 2011). 1 mg/10 mL GO, 0,1 M KNO_3 ve değişik konsantrasyonlarda (0,1, 0,3 ve 0,5 M) Zn^{2+} iyonu ihtiva eden çözeltilerde 30 dakikalık elektrodepozisyon sonucunda elde edilen filmlerinin morfolojisi yine FE-SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bu farklı konsantrasyonlarda oluşan ZnO/ERGO kompozit yapılarının aynı büyütmadaki SEM görüntüleri karşılaştırıldığında 0,1 M (Şekil 4.15a) ve 0,5 M (Şekil 4.15b) Zn^{2+} iyonu içeren ZnO/ERGO kompozit filmlerinin yapısının 0,3 M'lık (Şekil 4.13) çözeltide hazırlanan film morfolojisinden farklı olduğu çok açık bir şekilde görülmektedir. 0,3 M'dan daha düşük konsantrasyonlarda depozit edilen film, düzensiz ZnO ve ϵ -Zn(OH)₂ nanotabakalarının birleşiminden oluşmasına rağmen 0,5 M gibi Zn^{2+} iyonlarının daha yoğun olduğu bir çözeltiden sentezlenen filmler rastgele bir araya gelmiş büyük metalik çinko plakalarını içermektedir. Oysaki aynı çözeltide sadece Zn^{2+} iyonunun konsantrasyonu 0,3 M olarak değiştirildiğinde kompozit filminin morfolojisi, düzensiz bir film yapısından çok sayıdaki sıra düzenli würtzit ZnO nanoplakalarından oluşan bir yapıya doğru büyük bir değişim göstermektedir.



Şekil 4.15. a) 0,1 M ve b) 0,5 M Zn^{2+} iyonlarını ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerine ait SEM görüntüleri

XRD ve SEM tekniklerinden yararlanılarak yapılan parametrik çalışmaların sonucunda 1 mg/10 ml GO ve 0,1 M KNO_3 içeren tek bir çözeltiden ZnO/ERGO kompozitinin elektrokimyasal sentezi için optimum potansiyel değeri olarak -1100 mV ve Zn^{2+} iyonlarının konsantrasyonu olarak ta 0,3 M'lık bir konsantrasyon değeri belirlenmiştir. Ayrıca bu şartlarda elde edilen filmler üzerine tavlama sıcaklığının etkisi de araştırılmıştır. Optimum şartlarda sentezlenen kompozit filmlere değişik sıcaklıklarda uygulanan tavlama sonrasında alınan taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 4.16a ve b'de verilmektedir.

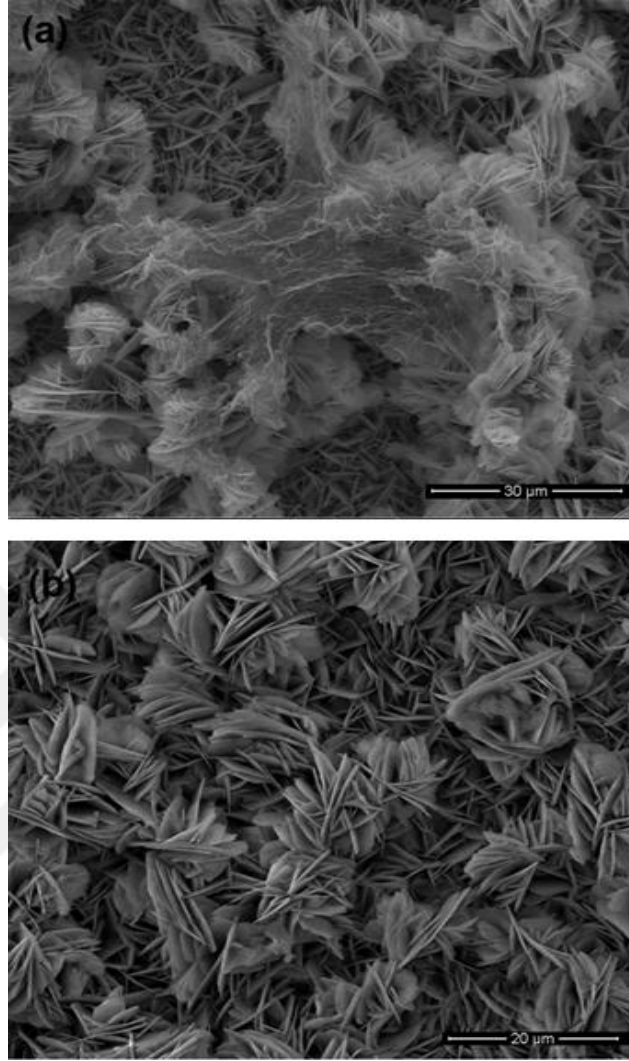


Şekil 4.16. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerinin a) 200°C ve b) 600°C sıcaklıklarda tavlandıktan sonraki FE-SEM görüntüleri

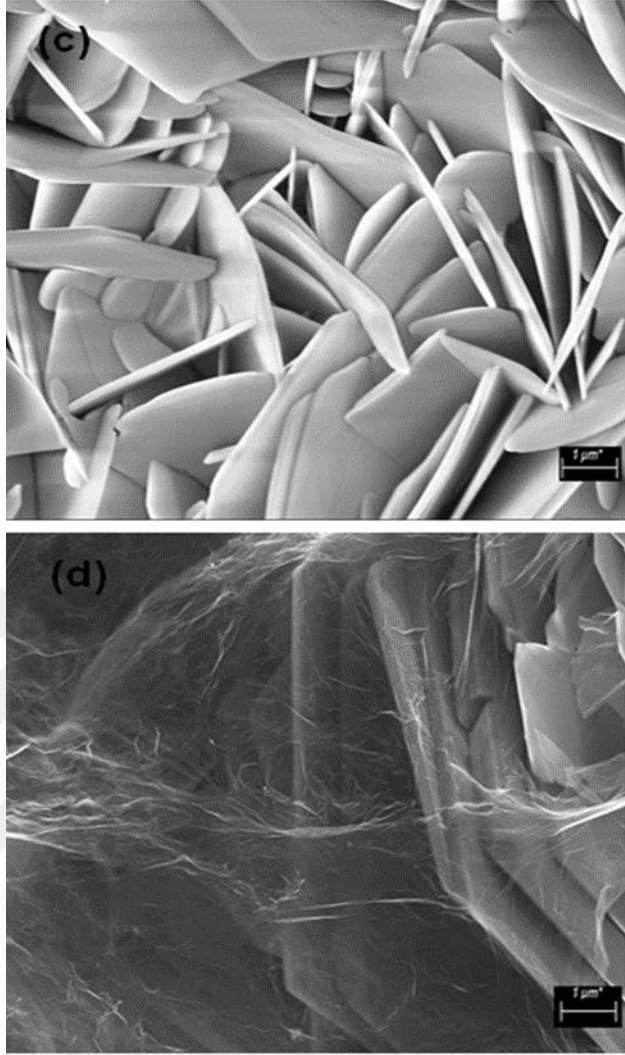
200°C gibi düşük sıcaklık değerinde, ZnO nanoparçacıklarının kaybolması dışında tavlama sonrası filmin morfolojisinde tavlama öncesine göre çok büyük bir farklılık belirlenmemiştir. Ancak tavlama sıcaklığı 400°C'ye çıkarıldığında, tavlama öncesine göre yapıda daha düzenli bir film oluşumu gözlenmektedir (Şekil 4.17a-d). Elektrokimyasal olarak sentezlenen bu kompozit filmde, sıcaklığın etkisiyle ZnO nanoparçacıklarının würtzit kristal yapısının oluşumuna uygun olarak hegzagonal şekilli yapıları oluşturacak şekilde düzenlendiği belirgin bir şekilde fark edilmektedir. 10 nm'lik kalınlığa ve 400-500 nm'lik boyutlardaki yapıtlara sahip ZnO nano çiçeklerin

oldukça kıvrımlı ve katlı ERGO tabakaları ile kaplanarak bir ağ yapısı oluşturması ERGO ve ZnO'in iyi bir kombinasyon oluşturmasının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Yüksek büyütme (50000x) sentezlenen filme daha yakından bakıldığında ise ilginç bir şekilde, çiçek benzeri bir morfolojiye sahip olan bu sıra düzenli ZnO nanoyapılarının van der Waals etkileşimleri yardımıyla ince nano yaprakların iç içe geçerek organize olduğu sıralı yapılar şeklinde düzenlendikleri göze çarpmaktadır (Şekil 4.17b). Referanslara göre, hem çiçek-benzeri ZnO nanoyapılarını ve hemde iki boyutlu grafen tabakasına sahip ZnO/grafen kompozit filmlerinin oluşum mekanizması hazırlama metotlarına göre farklılık göstermesine rağmen böyle bir morfoloji, özellikle boya ve oksijen türlerinin adsorpsiyonu ve kütle transferine yarayan yüksek yüzey alanı ve hiyerarşik bir poroziteye sahiptir. Buna benzer bir morfolojiye sahip ZnO/GO kompozit filmler Li ve çalışma grubu tarafından (2012) kimyasal depozisyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Görünür ışık altında organik boyaların foto giderimi için, ZnO/GO nanokompozitinin, grafen oksit tabakaları ve çiçeğimsi ZnO parçacıklarından çok daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterdiğini tespit ettiler.

Sıcaklık değeri biraz daha arttırıldığında yani tavlama sıcaklığı 600°C'ye çıkarıldığında ise hem ZnO nanoyapraklarının kristal sınırlarının ve sıra düzenli yapılarının bozulduğu ve hem de film içerisindeki ERGO tabakalarının da net bir deformasyona uğradığı dikkat çekmektedir (Şekil 4.16b). Tüm bu XRD ve FE-SEM sonuçlarından yola çıkılarak, sıcaklığın ZnO/ERGO kompozitinin kristal kalitesini arttırdığı ve morfolojik olarak ta küçük taneciklerin biraraya gelerek daha büyük tanecikli bir yapının oluşumuna neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.17. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerinin 400°C sıcaklıklarda tavlandıktan sonraki çeşitli büyütmelelerdeki FE-SEM görüntüleri



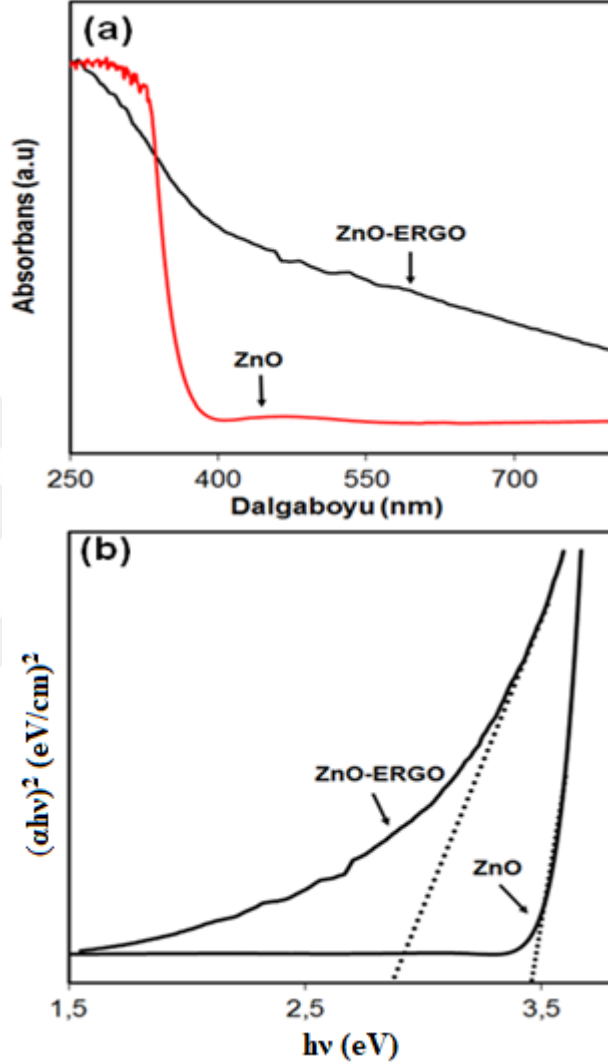
Şekil 4.17. 0,3 M $Zn(CH_3COO)_2$ ve GO içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisinde ITO elektrotu üzerinde -1100 mV'da 30 dakika boyunca depozit edilen ZnO/ERGO kompozitlerinin 400°C sıcaklıklarda tavlandıktan sonraki çeşitli büyütmelelerdeki FE-SEM görüntüleri (devam)

Grafen olarak bilinen tek tabaka grafit, kendine has iki boyutlu yapısı, yüksek iletkenliği, mükemmel elektron mobilitesi ve yüksek yüzey alanından dolayı önemli bir materyaldir. Grafenin daha farklı özelliklerini keşfetmek için, grafen hibritler, grafenin metaller veya metal oksit nanoparçacıkları ile birleştirilmesiyle sentezlendiler. Bu grafen-nanoparçacıklı yapılar, hibritleşmeden sonra hem grafen ve nanoparçacıklarının ferdi özelliklerini ve hem de sinerjik özellikler göstermelerinden dolayı ilgi çekicidirler.

Hemen hemen bütün metal türleri için benzer bir morfolojik karakter sergileyen yani küresel olarak grafen substrat üzerine homojen olarak dağılmış metal nanoparçacıklarının aksine metal oksitleri farklı yapılara sahiptirler. Yani metalin türü değişikçe grafen veya grafen oksit substrat üzerindeki yapıda değişmektedir. Bu konuda herbir metal oksit yapısı özellikle katalitik aktiviteyi ve özellikle güneş hücrelerinde önemli olan fotoakım performansını arttıracak şekilde geniş yüzey alanına sahip geometrik şekiller sunarlar. Örneğin ERGO tabakalarıyla sıkıca sarılmış oldukça yoğun ZnO nano çiçekleri, metal oksit ve grafen temelli kompozitler içerisinde en ilgi çekici olanlardan birisidir. ZnO'in geniş yapraklı çiçeğimsi morfolojisinin ve aynı zamanda grafenin buruşuk yapısının korunduğu kompozit malzemeyi sentezlerken kullanılan bu basit ve çevre dostu olan tarafımızca geliştirilen yaklaşım oldukça dikkate değerdir. Bu çinko oksit nanoyapılarının ERGO yüzeyinde başarılı bir şekilde büyütüldüğünü gösteren SEM sonuçları aynı zamanda XRD ve XPS gibi yapısal analiz yöntemleriyle de desteklenmektedir.

Böylece farklı büyütme oranlarına sahip bu topografik görüntüler hem yüzey alanının büyümesini sağlayacak şekilde hiyerarşik (sıra düzenli) ZnO nano çiçekler ve ERGO tabakalarıyla elektrot yüzeyinin tamamen kaplandığını ve hemde foto oluşumlu elektron-boşluk çiftlerinin ayrımı ve ışık üretimi için istenilen yapılar olan bir çok nano- ve mikro yaprağa sahip 3 boyutlu porozlu yapıların oluştuğunu gösterir. Böylece bu sıra düzenli yapılar hem yüzey alanını büyümesini sağlarlar ve hemde yüzey üzerinde çoklu yansımalarından dolayı güneş ışığının çok daha verimli kullanımına neden olurlar (Li *et al.* 2007). ZnO/ERGO kompozitlerinin sentezlenmesi ve elde edilen bu kompozitlerin karakterizasyon işlemlerinde kompozit malzemelerin elektrot yüzeyinde homojen bir birikme gösterdiği tespit edilmiştir. Tüm bu topografik görüntülerden açıkça farkedilebildiği gibi sıra düzenli bu nanoyapılar yüksek yüzey hacim oranına sahip düzinelerce nanoyapraklardan oluşmuşlardır. Herbir yaprağın kalınlığı yaklaşık olarak 20-30 nm kadardır. Bu nanoyapraklar porozlu yapıyla sonuçlanacak şekilde birbirleri içerisine girmiş durumdadır.

4.2.3. ZnO/ERGO kompozit filmlerinin optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu



Şekil 4.18. ITO elektrot üzerinde depozit edilen ve 400°C’de tavlanan ZnO/ERGO filmine ait a) absorpsiyon spektrumu b) optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, hem metal oksit nanoparçacıklarının ve hem de grafen temelli kompozit filmlerinin optiksel özelliklerini belirlemek amacıyla oldukça yaygın bir şekilde kullanılan yararlı bir tekniktir. Elektrokimyasal kodedpozisyon yöntemi ile ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde belirlediğimiz optimum şartlarda sentezlenen hiyerarşik çiçek benzeri yapıdaki ZnO/ERGO filmine ve ayrıca karşılaştırma yapabilmek için ise ZnO filmine ait 250-800 nm dalgaboyu aralığında

alınan tipik absorpsiyon spektrumları Şekil 4.18'de verilmiştir. Bu spektrum, iyi kristallenmiş ZnO oluşumunu ifade eden yaklaşık olarak 380 nm'de şiddetli bir elektronik geçişe karşılık gelen karakteristik bir absorpsiyon kenarına sahip iken kompozit filmi içinde ~430 nm'de bir absorpsiyon kenarı içermektedir. ZnO için elde edilen bu maksimum dalgaboyu değeri daha önceki yıllarda yığın (bulk) ZnO'in yasak enerji aralığı değeriyle (~3,37 eV) oldukça iyi bir şekilde örtüşmektedir. Bu spektrum baz alınıp ZnO/ERGO kompoziti ile karşılaştırma yapıldığı zaman saf ZnO nanoyapısının 300 ve 400 nm'lik spektral dalgaboyu aralığındaki ultraviyole bölgede güçlü bir absorpsiyon göstermesine rağmen ZnO/ERGO kompozitinin UV-vis absorpsiyon spektrumu için sırasıyla ZnO ve grafene atfedilen 250 nm'den 800 nm'ye uzanan geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülür. Bu spektrumlardan, yapıya grafenin girişinden sonra, saf ZnO'in absorpsiyon spektrumunda foto-cevap aralığının ultraviyole bölgeden görünür bölgeye kadar genişlediği açık bir şekilde gözlenir. Grafen ve ZnO'in sinerjik etkilerinden kaynaklanan kompozit için bu artan foto-cevap aralığı fotokatalitik reaksiyonlar için görünür bölge ışığının daha etkili bir biçimde kullanılmasını sağlamaktadır. Bunun yanısıra, grafenin yüksek iletkenliği elektron-hol çiftlerinin ayrılmasını sağlayabilir. Böylece, ZnO/ERGO kompozitinin foto-kataliz alanında büyük uygulama potansiyeline sahip olması beklenmektedir.

Absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak bir filmin optiksel bant aralığı enerjisini hesaplamak için genelde katı bant teorisi olarak ta adlandırılan Tauc eşitliği kullanılmaktadır [Tauc 1974].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

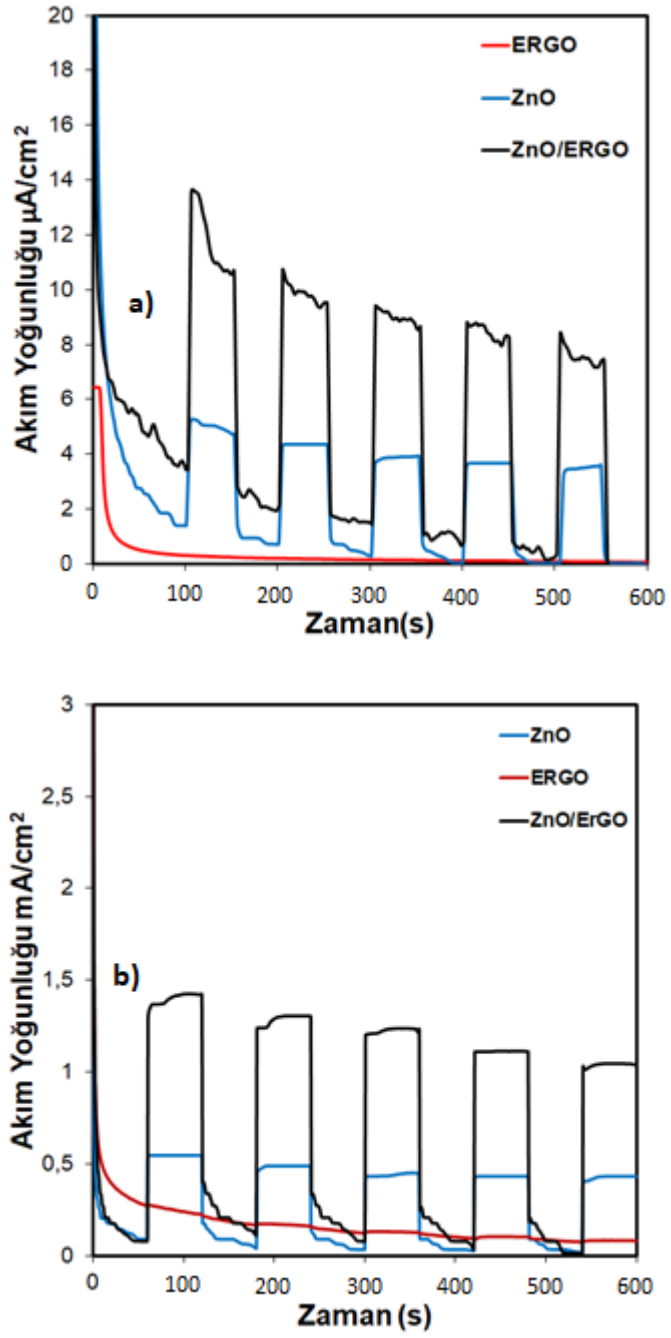
Burada $h\nu$, foton enerjisini; α , absorpsiyon katsayısını; E_g , band aralığı enerjisini (değerlik ve iletkenlik bantı arasındaki doğrudan geçiş için); h , Planck sabitini; ν , kullanılan ışığın frekansını; A, etkin kütleyle ilişkili bir sabiti ve n'de band geçişinin doğasına bağlı olarak izinli direk geçişler için 1/2 veya 3/2 ve yasaklı indirekt geçişler için de 2 veya 3 değerini ifade etmektedir. Geçiş ihtimalinin absorpsiyon bandının yakınında sabit olduğu varsayımı kullanılarak türetilen bu eşitlikte izinli geçiş için

absorpsiyon katsayısı, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak tarif edilir. $h\nu$ 'nun $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'ye karşı grafiği çizilip absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak bant aralığı enerjisi belirlenebilmektedir. Absorpsiyon spektrumundaki lineer kısmın $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin sıfıra eşit olduğu başka bir deyişle absorpsiyonun sıfır olduğu doğrunun ekstrapolasyonu ile bulunan değer doğrudan bant aralığı enerjisini verir. Burada α_1 , absorpsiyonun minimum olduğu değere karşılık gelir. Bu değer (α_1), sıfır olarak kabul edilirse $h\nu$ 'nun $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı grafiğinden de bant aralığı enerjisi hesaplanabilir. Ayrıca α absorpsiyon katsayısı yerine A , optiksel absorpsiyonda kullanılabilir. α ile A arasında $A=0,434\alpha d$ ilişkisi vardır (Mott and Gurney 1940). $h\nu$ 'nun $(Ah\nu)^2$ 'ye ya da $h\nu$ 'nun $(Ah\nu)^{1/2}$ 'ye karşı grafiği düz çizgi olmalıdır ve mevcut eğrinin enerji eksenini ($h\nu$) kestiği nokta filmin enerjisine karşılık gelir [Herrero and Guillen 1991].

Hem direkt geçişe sahip saf ZnO filmlerinin ve hem de ZnO/ERGO kompozit filmlerinin yasak bant enerji aralığı değeri Tauc eşitliğinden yararlanılarak bulunabilir. Hematit ve kuprik oksit gibi indirekt geçişli metal oksitlerden farklı olarak ZnO filmlerinde gözlenen direkt geçiş sadece değerlik ve iletkenlik bandı arasında gerçekleşir ve tamamen yarıiletkenin elektronik yapısıyla ilişkilidir. Bu geçiş prosesinde, elektron-foton sisteminin toplam enerji ve momentumu korunur. Direkt geçişli bir yasak enerji aralığına sahip olduğundan dolayı ZnO filmleri için $h\nu$ 'nun $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı grafiği lineerdir ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin x- eksenini yani enerji eksenini kestiği nokta filmin optiksel yasak enerji değerini verir. Şekil 18b'de gösterildiği gibi $(\alpha h\nu)^2=0$ olduğu zaman ZnO filmleri için yasak enerji aralığı, literatürde yığın değerine oldukça benzer bir değer 3,45 eV olarak bulunur (Fan *et al.* 2004). Benzer değerler literatürde verilen çalışmalarda hematit ince filmlerinin hazırlanma metoduna ve kristal yapısına bağlı olarak 3,2 ile 3,6 eV aralığında verilmektedir. Aynı şekilde ZnO/ERGO kompozitinin yasak enerji aralığı hesaplandığında yaklaşık olarak 2,9 eV'luk bir değer bulunur. Saf ZnO'e göre ZnO/ERGO filminin yasak enerji aralığındaki bu azalma kompozit içerisindeki Zn-O-C kimyasal bağlarının oluşumuna atfedilebilir.

Fotoakım, bir yarıiletkenin görünür bölge ışığıyla uyarıldığı zaman o yarıiletkenin iletkenlik bandındaki fotooluşumlu elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, bir yarıiletkenin fotoakım testi elektronların ve boşlukların ayırım gücünü değerlendirmek için kullanılabilir. Foto-oluşumlu elektron-hol çiftlerinin hızlı birleşimi ve dar absorpsiyon kenarından dolayı saf ZnO çok iyi bir fotoaktiviteye sahip değildir. Ancak grafen, fotoduyarlı boyalar veya görünür bölgede absorpsiyon yapan yarıiletkenlerle ZnO'nin birleştirilmesi ile bu yüksek yasak enerji ($\sim 3,7$ eV) aralıklı yarıiletkenin fotoaktivitesi birleştirilerek geliştirilebilir. Bu amaç doğrultusunda ZnO/ERGO kompozit filmlerinin fotoelektrokimyasal performansı bir potansiyostat ve solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Yaptığımız fotoelektrokimyasal ölçümlerde ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO ile kaplı ITO elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel ve Ag/AgCl elektrotlar da sırasıyla karşı ve referans elektrot olarak kullanıldı. ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO kompozit filmiyle kaplı ITO elektrotların kesikli olarak yapay güneş ışığı ile aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım-zaman diyagramları Şekil 4.19a'da gösterilmiştir. Her üç modifiye elektrot için fotoakım cevabı, herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ çözeltisi içerisinde açık devre potansiyelinde her 90 saniyelik bir zaman diliminde ölçülmüştür. Bu fotoakım diyagramlarından ışık açıldığı zaman modifiye elektrotların cevap verdiği ve ışık kesilir kesilmez akımın ise aniden sıfıra düştüğü görülmektedir. Aynı spektrumalarda, 4 ve 8 μAcm^{-2} 'lik fotoakım yoğunluğuna sahip ZnO ve ZnO/ERGO modifiye ITO elektrotlarla karşılaştırıldığında ERGO modifiye elektrot için elde edilen fotoakım cevabının ihmal edilebilir bir değere sahip olduğu açık bir şekilde gözlenmektedir. Ancak, ZnO/ERGO kompozitine ait fotoakım cevabının, ZnO için elde edilen değerle kıyaslandığında çok fazla yükselmediği de açık bir şekilde görülmektedir. Bu nedenden dolayı, elektrodpozit edilen bu kompozit filmlerin fotoelektrokimyasal özelliklerinin geliştirmek için sıcaklık ve depozisyon zamanının etkisi de incelendi. Değişik sıcaklıklarda yapılan tavlama sonrasında ZnO/ERGO kompoziti ile modifiye edilen elektrotlar için elde edilen fotoakım cevapları gözönüne alındığında en ideal tavlama sıcaklığının 400°C olduğu belirlendi. Görünür bölge ışığı altında elektrokimyasal olarak sentezlediğimiz ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO modifiye elektrotların 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonraki fotoakım cevapları Şekil

4.19b'de gösterilmektedir. Tavlamadan önce olduğu gibi tavlama sonrası ERGO modifiye edilen elektrotların fotoakım yoğunluğu diğer modifiye elektrotlara göre oldukça düşüktür. ZnO ve ZnO/ERGO için aynı deneysel şartlar altında belirlenen fotoakım yoğunlukları ise sırasıyla 500 ve 1200 $\mu\text{A cm}^{-2}$ civarındadır. Şekil 4.19b'de gösterilen bu fotoakım geçişlerindeki hızlı ve homojen karakter, materyallerdeki yük iletiminin hızlı bir şekilde ilerlediğini ve kusur yoğunluğu düşük bir filmin oluştuğunu ifade eder. Bununla birlikte, tavlama sonucunda kompozit modifiye elektrotun fotoakım veriminin yaklaşık olarak 150 kat arttığı da açık bir şekilde görülmektedir. Tavlama sıcaklığı ile fotoakımdaki bu artış, filmin içerisinde hapsolmuş fazla boşlukların ortadan kaldırılması kadar kristal yapının gelişiminden (kristal derecenin artması) dolaylıdır. Tavlamadan sonra modifiye elektrotun fotoakımındaki bu yükseliş, sıcaklığın etkisiyle filmin içerisinde hapsolmuş fazla boşlukların ortadan kaldırılması kadar kristal yapının gelişimine de (kristal derecenin artması) atfedilebilir. Aynı zamanda FE-SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, tavlama sıcaklığı ile birlikte küçük taneciklerin bir araya gelerek tanecik boyutunun arttığı da açık bir şekilde görülebilir. Böylece fotoakım cevabındaki bu büyük gelişim, ZnO/ERGO kompozitinin görünür bölge aralığında daha güçlü absorpsiyona sahip olmasının ve kompozit içerisindeki hızlı yük transferinden dolayı fotooluşumlu yük taşıyıcıların birleşiminin baskılanmasının da bir göstergesidir. İlaveten sıra düzenli çiçek benzeri morfolojiye sahip ZnO/ERGO ince filmleri ile oluşturulan fotoakımlar, elektrotun fotokorozyondan bağımsız olduğunu gösterecek şekilde uzun süreli ölçümler boyunca da kararlıdır ve birçok çevrim esnasında tekrar edilebilirliğe sahiptirler.



Şekil 4.19. Kesikli yapay güneş ışığı altında ZnO, ERGO ve ZnO/ERGO filmlerinin 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 çözeltisi içindeki fotoakım geçişleri

4.3. ZnO/ERGO Nanokompozitlerinin CdS Kuantum Parçacıkları İle Dekorasyonu

CdS kuantum parçacıkları literatürde termal buharlaştırma (Huang *et al.* 2015), vakum buharlaştırma (He *et al.* 2005), elektrodepozisyon (Şişman *et al.* 2007), kimyasal püskürtme (İbrahim *et al.* 2014) ve ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) (Yücel *et al.* 2016) gibi birçok yöntemle üretilmiştir. Laboratuvar şartlarında vakum, sıcaklık uygulaması veya toksik kimyasal maddelerin deneylerde kullanımına gerek duyulmaması büyük bir avantajdır. Bu nedenle CdS oluşumu için elektrokimyasal depozisyon ve SILAR teknikleri diğer yöntemlere kıyasla laboratuvar şartlarında daha fazla uygulama alanı bulmuştur.

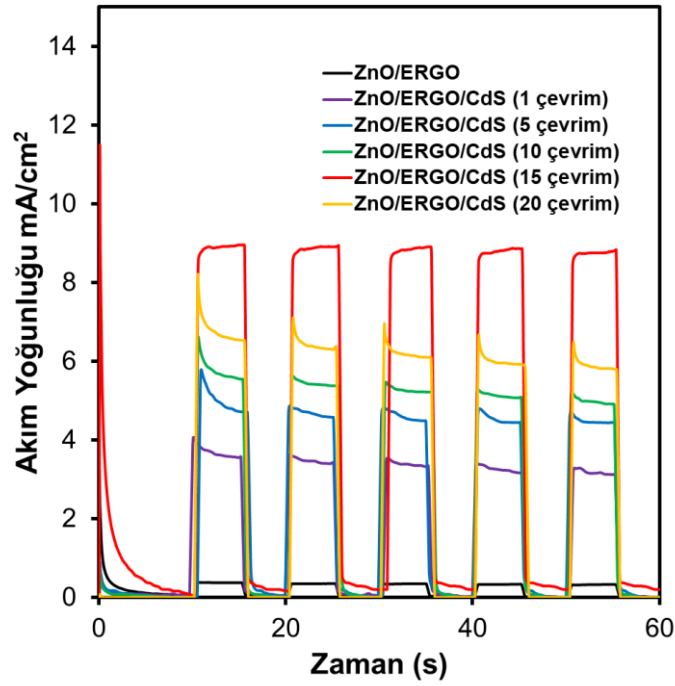
4.3.1. ZnO /ERGO kompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS kuantum parçacıkları ile dekorasyonu

Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) Kimyasal bir çözelti yöntemi olan, güvenli, basit, kolay kontrol edilebilir ve düşük maliyetli olduğundan diğer CdS sentez metotlarına göre daha caziptir. Ancak, bu yöntemde atomik seviyede film kontrolü yapılabilirken, kalın filmler elde edilemez. SILAR metodunda kimyasal banyolar ayrı kaplarda bulunan bir veya birden fazla metal tuzu ve kalkojenit anyonlardan oluşur. SILAR, substrat yüzeyinde sıralı reaksiyonlara dayanır. Kalkojenitin en az bir kalkojenit anyon ve en az bir tane de pozitif yüklü iyondan oluşan bir kimyasal bileşik olduğu bilinmektedir. Periyodik tablonun tüm 6A grubu elementleri kalkojenler olarak tanımlansa da, kalkojenit terimi daha çok oksitlerden ziyade sülfürler, selenürler ve tellürler için kullanılır (Pawar *et al.* 2011).

SILAR yönteminde sentezlenmek istenen bileşiğin anyon ve katyonunun tuzlarını ayrı ayrı içeren çözeltiler hazırlanır. Elektrot malzemesi sırası ile önce katyon çözeltisine daldırılır ve belirli bir süre bekletilerek yüzeye katyonun adsorbe olması sağlanır. Yüzeye düzensiz olarak tutunan türlerin uzaklaştırılması amacıyla katyon çözeltisinden çıkartılan elektrot saf su ile yıkanır. Sonrasında anyon çözeltisine daldırılır ve bu çözelti

içinde de belirli süre bekletilir. Elektrot yüzeyine adsorplanan katyon ile anyon arasında yüzeyde bir kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve kuantum parçacık yapısı oluşur

SILAR yöntemiyle ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarının sentezlemek için her bir bileşenin ayrı ayrı çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla, Cd^{+2} ve S^{-2} kaynağı olarak sırasıyla 0,1 M $Cd(CH_3COO)_2$ ve 0,1 M Na_2S tuzlarını içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır. Literatürde daha önce CdS'ün SILAR yöntemi ile depozisyonun da elektrot materyali her iki çözelti içerisinde de 20 sn süre ile bekletilmiştir (Jadhav *et al.* 2013). Bu nedenle adsorpsiyon süresi olarak 20 sn seçilmiştir. Ancak yüzeydeki film kalınlığının fotoakım verimi üzerine çok önemli bir etkisi olduğu için farklı çevrim sayıları ile film kalınlığı kontrol edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 1, 5, 10, 15 ve 20 çevrim CdS biriktirilerek fotoakım yoğunlukları karşılaştırılmış ve en iyi fotoakım yanıtının gözlendiği çevrim sayısı dikkate alınmıştır. ZnO/ERGO nanokompozitleri üzerine farklı çevrim sayılarında adsorplanan CdS kuantum parçacıklarının Na_2S - Na_2SO_3 içeren elektrolit ortamında alınan fotoakım grafikleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Yüzeydeki film kalınlığının fotoakım yoğunluğuna etkisi önemli bir faktör olduğu için farklı çevrim sayıları ile film kalınlığı kontrol edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 1, 5, 10, 15 ve 20 çevrim CdS biriktirilerek fotoakım yoğunlukları karşılaştırılmış ve en iyi fotoakım yanıtının gözlendiği çevrim sayısı tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. SILAR yöntemiyle farklı çevrimlerde CdS modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotların yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları.

Farklı çevrim sayıları için kaydedilen fotoakım cevapları incelendiğinde en yüksek fotoakımın, $9,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ 'lik bir değer ile 15 çevrimlik depozisyon ile hazırlanan CdS modifiye elektrot için gözlenmiştir. Öncelikle artan depozisyon süresiyle fotoakım yoğunluğunda belirli bir çevrim sayısına kadar artış olduğu ancak 20 çevrime ulaşıldığında fotoakımın ciddi bir şekilde düştüğü gözlenmiştir. Bu durum çevrim sayısının artmasıyla orantılı olarak CdS QD'ların tek tabaka depozisyonunun gerçekleştiği ve belirli bir çevrimden sonrada tabaka kalınlığının artmasıyla birlikte CdS'den ZnO' yük transferinin zorlaştığı söylenebilir. Çünkü, elektron ve hollerin elektrolite veya alttaki iletken substrata ulaşmak için duyarlaştırıcı tabaka yani QD içerisinde alacağı mesafenin kısa olması gerekir. Böylece fotooluşumlu elektron-hol çiftinin birleşimi duyarlaştırıcı tabakanın kesin kontrolü ile minimize edilebilir.

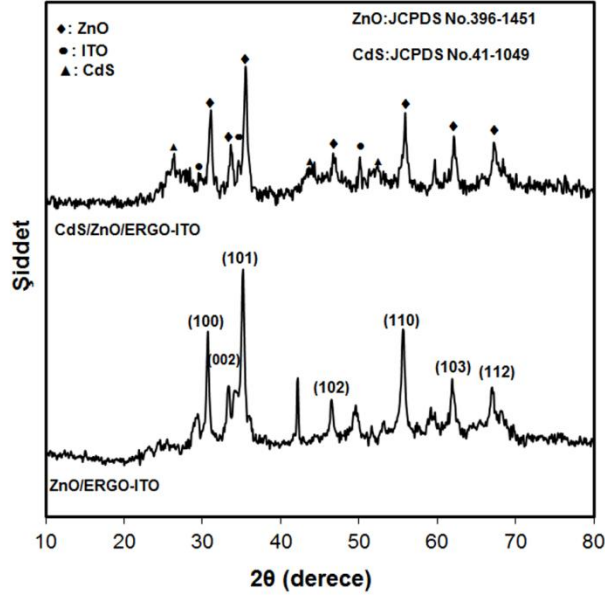
4.4. CdS Kuantum Parçacık Dekore Edilmiş ZnO/ERGO Nano kompozitlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

SEM, XRD, EDS ve XPS tekniklerinden yararlanarak ITO/ZnO/ERGO/CdS filmlerinin analitik ve morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde sentezlenen filmler için ZnO'e ait Zn ve O, elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO'ya ait C'nun yanısıra CdS'ün Cd ve S elementlerine ait karakteristik pikler araştırılmıştır.

4.4.1. ITO-ERGO/ZnO/CdS kompozit filmlerinin XRD ile yapısal analizi

ITO substrat üzerinde sentezlenen CdS/ZnO/ERGO kompozitlerinin kristal yapısını incelemek için öncelikle X-ışınları kırınım (XRD) ölçümleri alındı ve Şekil 4.21'de gösterildiği gibi -1100 mV'da potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütülen ZnO/ERGO kompozit filmleri ile karşılaştırıldı. Bunun için bütün ölçümler dalga boyu 1,5405 Å olan CuK α ışın kaynaklı Rigaku D-max 2200 X-ışını difraktometresi kullanılarak 4 derece/dakika tarama hızı ve 0,01 derece tarama adımı ile 10-80 2 θ açısı aralığında alındı. Her iki spektrumunda yüksek kırınım şiddetine sahip olması sentezlenen bu CdS-ZnO-ERGO ve ZnO/ERGO kompozitlerinin yüksek oranda kristalize olduğunun bir göstergesidir. ZnO/ERGO kompozitine ait spektrum üzerinde substrat olarak kullanılan ITO'ya ait kırınım pikleri haricindeki diğer kırınım piklerinin tamamı hekzagonal würtzit çinko oksit nanoyapısına aittir. İndiyum kalay oksit üzerinde 30 dakikalık bir süre boyunca elektrodepozit edilen ZnO/ERGO filmine ait bu XRD difraktogramında 2 θ ölçeğinde 31,7°, 34,3°, 36,1°, 47,4°, 56,4°, 62,91° ve 67,9°'de yüksek şiddetlerde gözlenen difraksiyon pikleri sırasıyla çinko oksitin (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerdeki yansımalarına karşılık gelmektedir. JCPDS No.396-1451 numaralı karttaki değerlere çok yakın olan bu değerler aynı zamanda transparan substrat üzerinde sabit potansiyelde tek basamakta büyütülen kompozit filmin ZnO'in kristal yöneliminin 2 boyutlu hekzagonal $P6_3mc$ uzay grubuna sahip würtzit fazında büyüdüğünü de açık bir şekilde göstermektedir. Aynı spektrumdaki ZnO'e ait kırınım piklerinin çok sayıda ve şiddetli olması da sentezlenen ürünlerin yüksek kristal özellikte olduğunun ve herhangi bir safsızlık pikine

rastlanmaması da bu elektrot üzerinde büyütülen filmin sadece metal oksit kristallerinden oluştuğunu ifade etmektedir. Aynı kompozitin CdS ile modifiye edilmesi sonucunda oluşan yapı için elde edilen XRD spektrumu ise bu hekzagonal würtzit ZnO'e ait pikler haricinde ilaveten sırasıyla hekzagonal CdS'ün (111), (110) ve (112) yönelimlerine ait $26,5^\circ$, $43,8^\circ$ ve $51,7^\circ$ lere karşılık gelen ekstra üç yeni bir pik haricinde herhangi başka bir pik içermemektedir. Ayrıca, bu spektrumlarda $2\theta = 10,6^\circ$ 'de GO'e ait herhangi bir pikin gözlenmemesi de grafen oksitin elektrokimyasal olarak tamamen grafene dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde sentezlenen kompozit içerisindeki ERGO'nun düzenli tabakalarının tahrip olması ve sınırlı miktarından dolayı da grafenin varlığını ifade eden yaklaşık 26° 'deki karakteristik yayvan kırınım pik belirlenemedi (Xu *et al.* 2015). Ancak, hem CdS ile modifiye edilmeden ve hem de edildikten sonra her iki kompozit elektrot için alınan FE-SEM görüntüleriyle desteklenen bu spektrumlardan ZnO ve ERGO nanotabakaları arasındaki birleşmenin olduğu ve bir hibrit yapının oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Yine difraktogramlardan elde edilen bu pikler, CdS için (JCPDS kart no. 41-1049) ve ZnO (JCPDS kart no. 396-1451) standart kartları kullanılarak analiz edildiğinde ITO elektrot üzerinde sentezlenen ZnO/ERGO nanokompozitlerinin, SILAR metodu kullanılarak başarılı bir şekilde kristal yapıdaki CdS kuantum parçacıkları ile dekore edilebildiğini açık bir şekilde ifade etmektedir.



Şekil 4.21. ITO-ERGO/ZnO ve ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotların XRD spektrumları

4.4.2. ITO-ERGO/ZnO/CdS kompozit filmlerinin XPS ve EDS ile analitik analizi

0,3 M Zn^{2+} iyonlarını, GO ve 0,1 M KNO_3 içeren zayıf asidik çözeltide (pH:4) hem grafen oksitin ve hemde çinko iyonlarının indirgenmesi için yeterli bir değer olan -1100 mV'da ITO elektrot üzerinde 30 dakika süreyle depozit edilen ZnO/ERGO ince filmlerinin elektrokimyasal ko-depozisyon ve SILAR metodu kullanılarak QD'larla ile modifiye edildikten sonraki kimyasal analizlerinin gerçekleştirilmesi içinde XPS tekniği kullanıldı. Güneş hücrelerinde maksimum verimle fotoanot olarak kullanılacak olan bu kompozit elektrotların elementel bileşimi ve aynı zamanda her bir elementinde kimyasal basamağının belirlenmesi amacıyla EDS ve XPS analizlerinden yararlandı. Daha önceden ZnO/ERGO modifiye elektrota ait genel bir tarama sonucunda elde edilen XPS spektrumu kullanılarak kompozit filminin sadece Zn, O ve C elementlerinden oluştuğunu ve substrata ait elementlerin dışında herhangi başka bir elementin varlığına rastlanmaması sonucunda sentezlenen filmin temiz ve saf olduğunu da açık bir şekilde gösterilmişti. Aynı elektrot CdS ile modifiye edildikten sonra alınan yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumları Şekil 4.22'de yer almaktadır. Tüm bu XPS spektrumları C1s piki (284,6 eV) değeri referans alınarak kalibre edildi. ITO-ERGO/ZnO/CdS

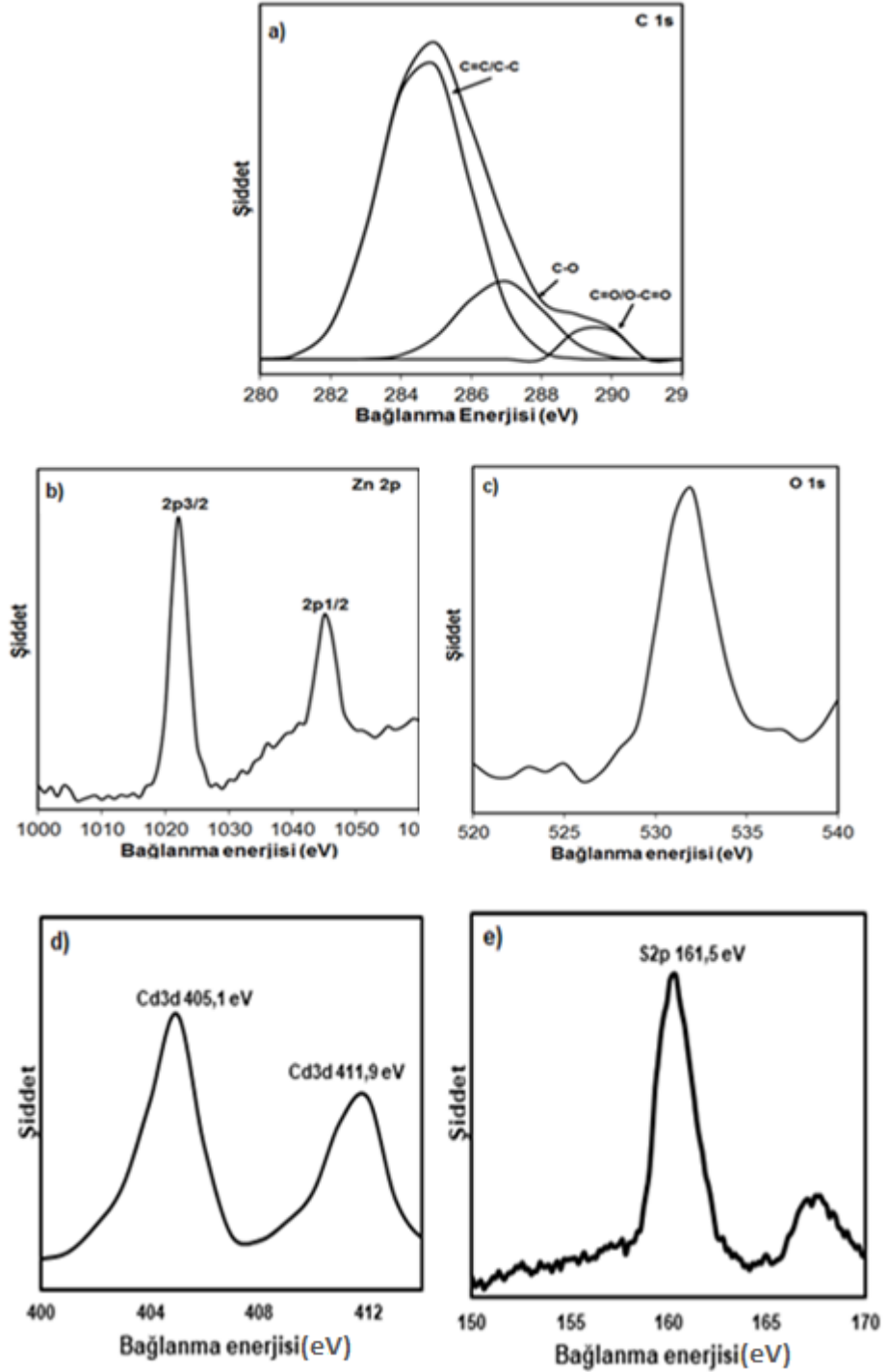
kompozitine ait Şekil 4.22a'da verilen C 1s XPS spektrumu oksijensiz C halkası (284,8 eV, C – C, C = C), C – O – C veya C – OH grupları (286,8 eV) içerisindeki C – O bağı ve O = C – OH içerisinde karboksilat karbonunu (288,7 eV) içeren farklı bağlara uygun karbon bileşenlerinin üç türünü göstermektedir. Bu XPS spektrumundaki pik alanları belirlenip oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait yüzde değerleri daha önce sadece GO için elde edilen değerle karşılaştırıldığında; elektrokimyasal indirgenme sonucu bu türlerin yüzde dağılımlarının azalması ve yine oksijen içeren fonksiyonel gruplardan özellikle de karbonil (C=O) çift bağ yapısına ait yüzde değerinde bir azalış gözlemlendi.

Yine Şekil 4.22b'de verilen spektrum, CdS nanoparçacıklarıyla modifiye edilen ZnO/ERGO filmine ait Zn 2p'nin XPS spektrumunu gösterir. Yüksek çözünürlüklü bu spektrumda Zn'nun karakteristik iki tipik piki, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} geçişlerine uygun olarak 1022 ve 1045 eV'lar da gözlenmektedir. 23 eV'luk bir spin-orbit yarılmaya sahip olan bu spektrumdaki bağlanma enerjileri kompozit filmdeki çinko oksit için gözlenen değerlerle hemen hemen aynıdır. Gözlenen bu sonuç ise ZnO üzerine ne GO'in nede CdS dekorasyonunun Zn 2p'nin iç kimyasal durumunu etkilemediğini açık bir şekilde göstermektedir. Yine aynı modifiye edilen kompozit filmlerinin Şekil 4.22c'deki oksijene ait yüksek çözünürlüklü spektrumu incelendiğinde, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisinde gözlenen pikin ZnO materyallerindeki O²⁻'nin karakteristik özelliği olan 1s orbitalinden kaynaklandığı söylenebilir. Daha yüksek bağlanma enerjisinde omuzumsu bir pike rastlanmaması da filmdeki oksijenin kimyasal basamağının (-2) şeklinde olduğunun bir kanıtıdır. Genellikle oksijenin daha düşük ve daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip sırasıyla O⁻² ve O₂⁻ yapılarından dolayı iki farklı kimyasal basamakta yer aldığı daha önceki yıllarda bakır oksit filmlerine ait XPS spektrumlarında gözlenmiştir.

Şekil 4.22a, 4.22b ve 4.22c'de verilen ZnO/ERGO/CdS XPS spektrumların da C1s, O1s ve Zn2p bölgeleri yalnızca ZnO/ERGO için alınan XPS spektrumlarındaki ilgili bölgelerle benzerlik gösterir. Bu durum CdS dekorasyonu esnasında ZnO/ERGO yapısının herhangi bir değişikliğe uğramadığını gösterir. Şekil 4.22d'de verilen Cd elementinin 3d enerji bölgesine ait spektrumda Cd3d_{5/2} (405,1 eV) ve Cd3d_{3/2} (411,9

eV) bağlanma enerjilerine karşı gelen iki pik gözlenmektedir. Bu pikler arasında 6,7 eV'luk bir spin-yörünge ayrımı Cd^{+2} 'nin karakteristik özelliğidir (Zhao *et al.* 2016). Şekil 4.22e'de gösterilen S 2p çekirdek seviye spektrumu ise kimyasal olarak iki farklı tür olduğunu gösterir. 161,5 eV'taki pik CdS kuantum parçacıklarında S^{2-} anyonuna atfedilirken 168,7 eV'daki daha yüksek enerjili pik depozit edilen CdS QD'larının kısmen okside olmasından kaynaklanan sülfürün SO_3^{-2} veya SO_4^{-2} halindeki oksitlenmiş formlarına aittir. Cd 3d ve S 2p enerji bölgelerindeki bu spektrumlar literatür ile oldukça uyumludur (Chen *et al.* 2006).

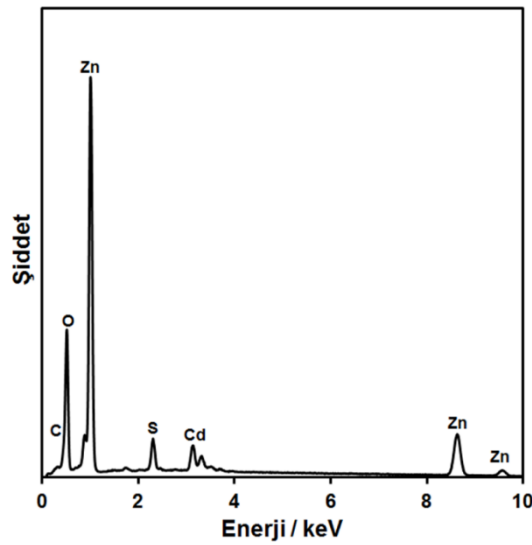




Şekil 4.22. CdS/ZnO/ERGO kompozit filmlerinin a) Cd3d, b) S2p, c) O1s d) Zn2p e) C1s, ve bölgelerine ait XPS spektrumları

SILAR yöntemi kullanılarak CdS kuantum parçacıkları ile dekore edilen ZnO/ERGO nanokompozit filminin elementel analizi Şekil 4.23'de verilen EDS spektrumu ile de

gerçekleştirildi. ITO elektrot üzerinde büyütülen kompozit filmler için alınan EDS spektrumunda Zn, O ve C'dan kaynaklanan oldukça şiddetli piklerin yanında aynı zamanda Cd ve S elementlerine ait yeni piklerde gözlenmektedir. Bu piklere ilaveten substrat olarak kullanılan ITO'dan (Si, In ve Sn) kaynaklanan piklerden başka herhangi bir pikin varlığına rastlanmaması hem tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlediğimiz ZnO/ERGO kompozitlerinin, CdS nanoparçacıkları ile modifiye edildiğinin ve hemde elementel kirlilik içermediğinin ispatı olarak sunulabilir. Ayrıca modifiye film içerisindeki metal oksite (Zn ve O) ve nanoparçacığa (Cd ve S) ait atomik oranların kullanılmasıyla yapılan kantitatif analizde, her iki bileşik içinde stokiyometrinin yaklaşık olarak 1:1'lük bir orana sahip olduğu belirlendi. Kısacası, ITO elektrotların EDS analizleri XPS ve XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak kıvrımlı grafen tabakalarıyla kaplı ZnO hiyerarşik yapılarının başarılı bir şekilde CdS kuantum parçacıkları ile dekore edildiğini göstermektedir.

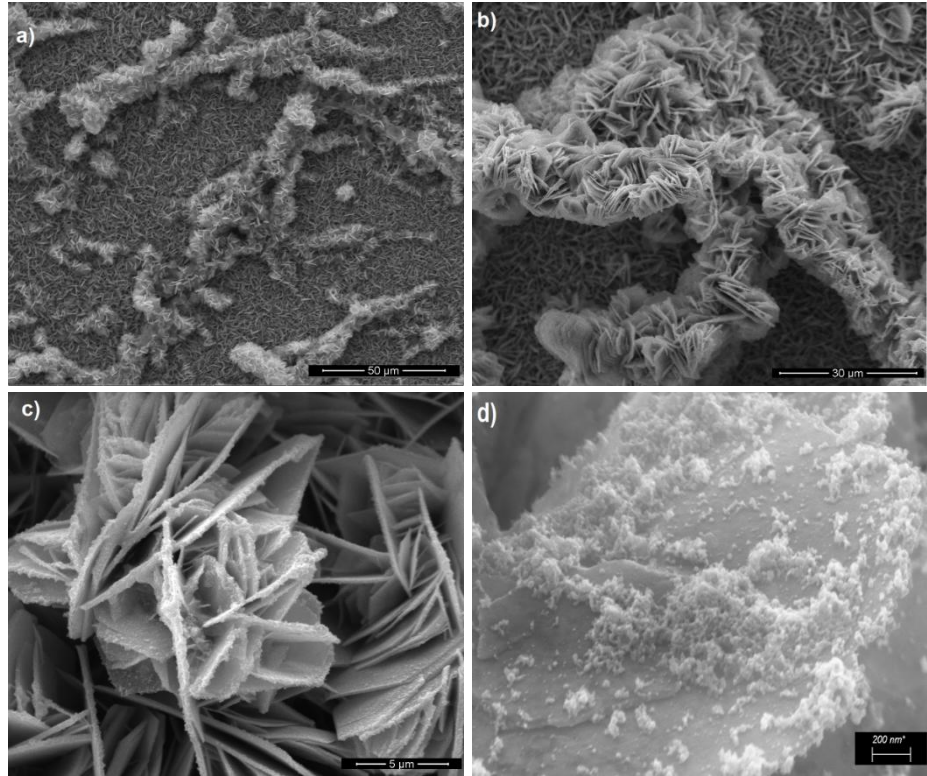


Şekil 4.23. ITO-ERGO/ZnO/CdS nanokompozitinin EDS spektrumu.

4.4.3. ZnO/ERGO/CdS nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu

XRD, XPS ve yapısal analizleri gerçekleştirilen CdS/ZnO/ERGO kompozit fotoanotların morfolojik özelliklerini incelemek için FE-SEM ölçümlerinden

yararlanıldı (Şekil 4.24). Değişik büyütmelelerde alınan bu görüntülerden ilk üçlü kompozit filmin her üç bileşeninde kendilerine has morfolojik özelliklerini koruduğu bir yapı göze çarpar. Özellikle CdS ile dekorasyonundan sonrada ZnO/ERGO filmin yapısının korunduğu ve çok sayıda ZnO nanoplakaları ile birlikte indirgenmiş grafen oksitin tipik kıvrımlı tabakalarını da içeren bir kombinasyona sahip olduğu belirgin bir şekilde fark edilmektedir. Yüksek büyütmele olarak (50000x) sentezlenen kompozit filme daha yakından bakıldığında ise ilginç bir şekilde, güneş hücrelerinde kullanım için fotoakım verimlerinin artmasına sebep olacak şekilde hem iki boyutlu grafen tabakasının ve hemde çiçek benzeri bir morfolojiye sahip sıra düzenli ZnO nanoyapılarının üzerinin sadece birkaç nm'lik boyutlara sahip CdS parçacıkları ile kaplandığı bir morfolojik yapı gözlenmektedir (Şekil 4.24d). Kimyasal ve yapısal karakterizasyon yöntemleriyle de desteklenen bütün bu FE-SEM analizleri, elektrokimyasal ko-depozisyon ile tek bir basamakta sentezlediğimiz ZnO/ERGO filmi üzerinde SILAR yöntemi ile CdS dekorasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini açık bir şekilde göstermektedir.



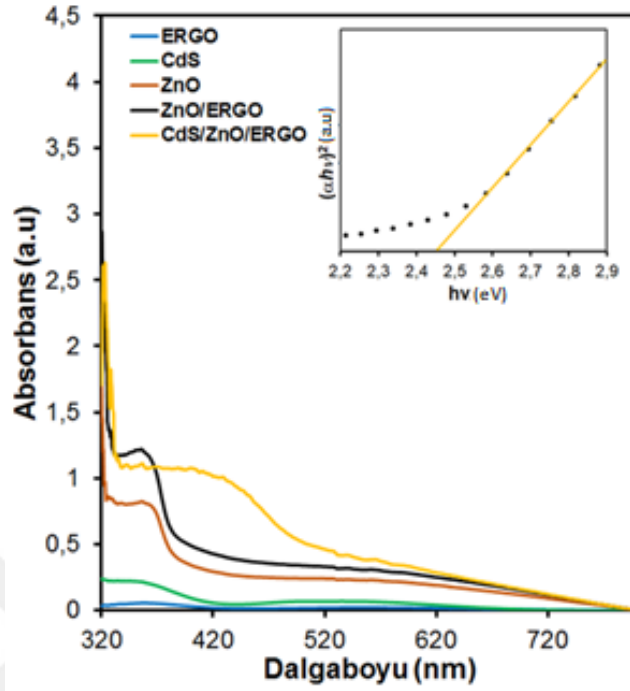
Şekil 4.24. CdS/ZnO/ERGO kompozitine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

4.4.4. ZnO/ERGO/CdS nanokompozitlerinin optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu

Farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan ZnO/ERGO kompozitlerin, foto oluşumlu elektron-boşluk çiftlerini etkili bir şekilde ayırdığı ve ışık absorpsiyonunu arttırdığı yönündeki özellikleri literatürde rapor edilmesine rağmen, doğal güneş ışığının düşük kullanımını nedeniyle güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitenin sınırlanması gibi anahtar bir faktörden hala muzdariptir. Bu yüzden, onun yasak enerji aralığını küçültmek ve daha uzun dalga boylu ışığa karşı onu duyarlı hale getirmek için ZnO'in modifikasyonu ilgili çalışmalar güneş hücrelerindeki kullanım için en önemli amaçlardan birisidir. Suyun parçalanması için etkin bir foto katalizör yarıiletken materyal olarak ZnO, düşük maliyetleri, özel yapıları, üstün taşıyıcı mobiliteleri ve buna benzer birçok özelliklerinden dolayı büyük bir potansiyele sahiptirler. Ancak, yine de yüksek yasak enerji aralıkları ($\sim 3,7$ eV), onların UV bölgesindeki fotokatalitik duyarlılıklarını sınırlar ve foto oluşumlu elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonlarını hızlandırır. Bu yüzden, metaller veya ametal elementler ile ZnO materyallerini katkılama, görünür bölgede boyalar veya yarıiletkenler ile ZnO'in birleşmesi ve elektron donör, akseptör ve boşluk (hol) toplayıcılarının kullanımını içeren çeşitli yaklaşımlar görünür bölgede ZnO-temelli fotoanotların verimlerini geliştirmek için kullanıldı. Son zamanlarda, ZnO ile CdS'ün birleşmesinin görünür bölgeye absorpsiyon bandının kaymasını sağladığı bildirildi. CdS'ün mevcut yasak enerji aralığı (2,4eV), ZnO temelli kompozitin hem absorpsiyon aralığını etkin bir şekilde genişletir ve hem de CdS-ZnO çiftinin enerji seviyeleri çok iyi eşleştiği için foto-oluşumlu elektron-boşluk çiftinin ayrılmasını kolaylaştırır.

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, hem metal oksit nanoparçacıklarının ve hem de grafen temelli kompozit filmlerinin optiksel özelliklerini belirlemek amacıyla oldukça yaygın bir şekilde kullanılan yararlı bir tekniktir. ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde belirlediğimiz optimum şartlarda sentezlenen hiyerarşik çiçek benzeri yapıdaki ZnO/ERGO filmine, CdS ile dekore edilmiş ZnO/ERGO kompozitine ve ayrıca karşılaştırma yapabilmek için ise saf ZnO ve CdS filmlerine ait 250-800 nm dalgaboyu

aralığında alınan tipik absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25’de verilmiştir. Bu spektrum, iyi kristallenmiş ZnO oluşumunu ifade eden yaklaşık olarak 380 nm’de şiddetli bir elektronik geçişe karşılık gelen karakteristik bir absorpsiyon kenarına sahip iken kompozit filmi içinde ~430 nm’de bir absorpsiyon kenarı içermektedir. ZnO için elde edilen bu maksimum dalgaboyu değeri daha önceki yıllarda yığın (bulk) ZnO’in yasak enerji aralığı değeriyle (~3,37 eV) oldukça iyi bir şekilde örtüşmektedir. CdS nanoparçacıklarından oluşan film ise literatürle çakışan yaklaşık 450 nm’de keskin temel bir absorpsiyon kenarı gösterir. Bu spektrumlar, baz alınıp ZnO/ERGO ve CdS/ZnO/ERGO kompozitleri ile karşılaştırıldığı zaman saf ZnO nanoyapısının 300 ve 400 nm’lik spektral dalgaboyu aralığındaki ultraviyole bölgede güçlü bir absorpsiyon göstermesine rağmen kompozit filmlere ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları sırasıyla ZnO ve grafene atfedilen 250 nm’den 800 nm’ye uzanan geniş bir absorpsiyon bandı sergilerler. Ancak, ikili kompozitle karşılaştırıldığı zaman üçlü kompozite ait spektrum görünür bölge ışığından daha çok yararlanmayı sağlayacak şekilde daha fazla kırmızıya doğru bir kayma ve absorpsiyon şiddetinde çok daha fazla bir artış gösterir. Kısacası, bu spektrumlardan, ZnO/ERGO kompozitinin CdS ile dekorasyonun absorpsiyon spektrumunda foto-cevap aralığını ultraviyole bölgeden görünür bölgeye kadar büyük oranda kaydırıldığı açık bir şekilde gözlenir. CdS/ZnO/ERGO kompoziti için bu artan foto-cevap aralığı fotokatalitik reaksiyonlar için görünür bölge ışığının daha etkili bir biçimde kullanılmasını sağlamaktadır. Bu üçlü kompozitin gelişmiş absorpsiyon özelliğinin temeli olarak, CdS’ün yapıya girişi ve üç element arasındaki sinerjik etkiden dolayı kaynaklandığı ileri sürülebilir. Bunun yanı sıra, yine grafenin yüksek iletkenliği elektron-hol çiftlerinin ayrılmasını sağlayabilir. Böylece, bu sonuçlar üçlü kompozitin mükemmel bir foto-elektrokimyasal aktiviteye sahip bir fotokatalizör olarak davranabileceğini ön görecektir. Bu şekilde tekli ve ikili kompozitlerden daha güçlü bir ışık emilimine sahip olduğu oldukça açıktır.

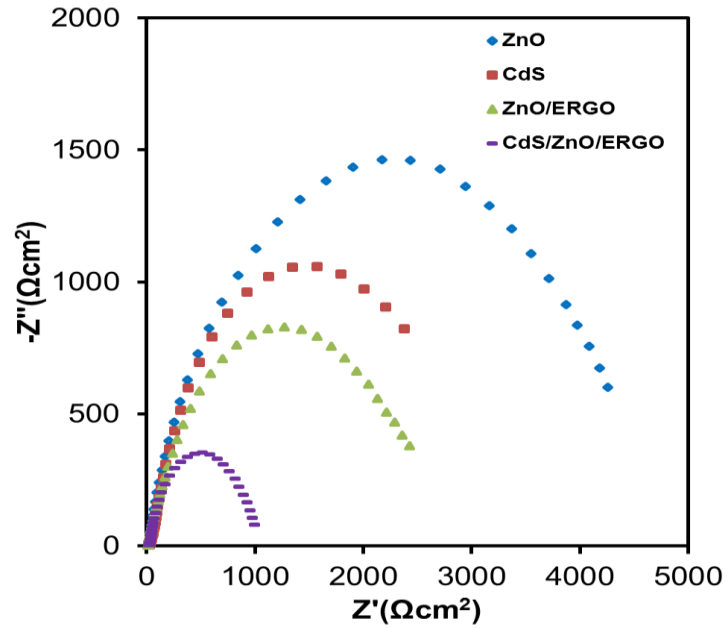


Şekil 4.25. ERGO, CdS, ZnO, ZnO/ERGO ve ZnO/ERGO/CdS nanokompozitlerine ait UV-görünür bölge spektrumları (iç grafik: optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği)

Deneysel absorpsiyon verilerinden faydalanılarak doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahip ZnO/ERGO/CdS nanokompozitinin yasak enerji aralığı Tauc eşitliğiyle hesaplandı. Şekil 4.25’de iç grafikte gösterildiği gibi $(\alpha h\nu)^2=0$ olduğu zaman ZnO/ERGO/CdS nanokompozitinin yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2,43 eV olarak tespit edilmiş olup, bu değer literatürde ile oldukça uyumludur (Yang *et al.* 2013). 2,9 eV’luk yasak enerji aralığına sahip ZnO/ERGO’ye göre CdS/ZnO/ERGO filminin yasak enerji aralığındaki bu azalma kompozit filmin daha küçük yasak enerji aralığına sahip CdS ile dekore edilmesine atfedilebilir. Yasak enerji aralığındaki bu düşüş aynı zamanda CdS nanoparçacıklarının kompozit filmin görünür bölgedeki ışık absorpsiyonunu arttırdığının da önemli bir göstergesidir.

Foto-üretilen elektronların ve boşlukların ara yüzey yük ayırma verimliliği, fotokatalitik aktivite için hayati bir faktördür ve tipik elektrokimyasal empedans spektrumu ile incelenebilir. Şekil 4.26, elektrokimyasal olarak hazırladığımız ve SILAR yöntemi ile

CdS nanoparçacıkları ile dekore ettiğimiz kompozit fotoanotların 0,1-10 kHz frekans aralığında AM 1,5 aydınlatma şiddeti altında alınmış olan Nyquist grafiklerini göstermektedir. EIS spektrumundaki eğrinin yarım dairesi, elektrot yüzeyinde oluşan ara yüzey tabakasının direncini yansıtır ve daha küçük yarım daire eğrisi, kolay bir şekilde yük transferinin kolayca gerçekleştiğini ifade edecek şekilde daha düşük empedansa karşılık gelir. CdS/ZnO/grafen üçlü kompozitlerinin en küçük ark yarıçapına sahip olması, bu üç bileşenli birim arasındaki sinerjik etkinin bir sonucu olarak katı hal ara yüzey katmanındaki direncin azalması ve yüzeydeki yük aktarımının artması şeklinde açıklanabilir. Bu EIS sonuçları aynı zamanda, CdS gibi çok işlevli fonksiyonel nanopartiküller ile grafen temelli nanokompozitin dekore edilmesinin ZnO, CdS ve grafen arasındaki bir ara yüzey etkileşimi ile foto oluşumlu elektron-hol çiftlerinin ayrılması ve transfer verimliliğinde önemli ölçüde artışında önemli bir göstergesidir.



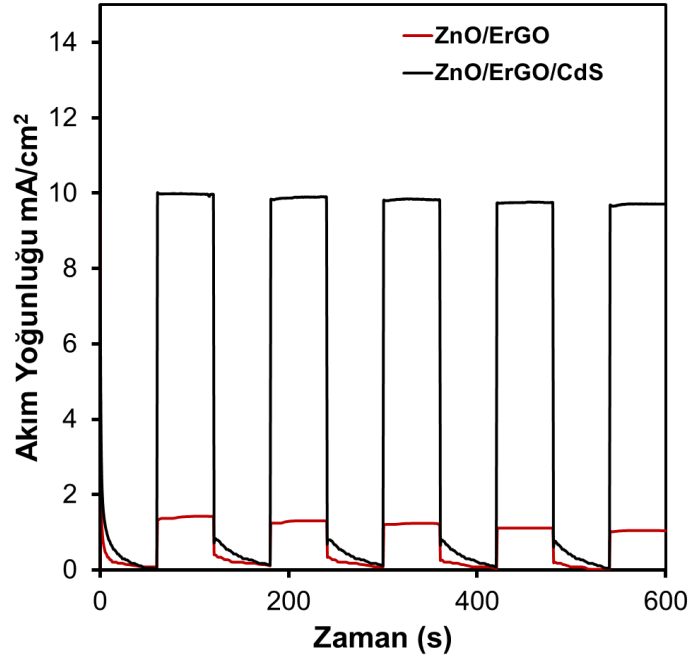
Şekil 4.26. ZnO, CdS, ZnO/ERGO ve ZnO/ERGO CdS elektrotların yapay güneş ışığı altında Nyquist diyagramları

Fotoakım, bir yarıiletkenin görünür bölge ışığıyla uyarıldığı zaman o yarıiletkenin iletkenlik bandındaki fotooluşumlu elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, bir yarıiletkenin fotoakım testi elektronların ve boşlukların ayırım gücünü değerlendirmek

için kullanılabilir. Foto-oluşumlu elektron-hol çiftlerinin hızlı birleşimi ve dar absorpsiyon kenarından dolayı saf ZnO çok iyi bir fotoaktiviteye sahip değildir. Ancak grafen, fotoduyarlı boyalar veya görünür bölgede absorpsiyon yapan yarıiletkenlerle ZnO'ın birleştirilmesi ile bu yüksek yasak enerji ($\sim 3,7$ eV) aralıklı yarıiletkenin fotoaktivitesi birleştirilerek geliştirilebilir.

Bu amaç doğrultusunda SILAR yöntemi ile optimum dekorasyon şartlarında hazırladığımız ITO-ERGO/ZnO/CdS fotoanodunun fotoelektrokimyasal performansı bir potansiyostat ve solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde Ag/AgCl'e karşı 0 V'da ışık kapalı ve açıkken ölçüldü. Yaptığımız fotoelektrokimyasal ölçümlerde her bir CdS/ZnO/ERGO ve ZnO/ERGO ile kaplı ITO elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel ve Ag/AgCl elektrotlar da sırasıyla karşı ve referans elektrot olarak kullanıldı.

Bunun için ilk olarak SILAR yöntemiyle optimum şartlarda hazırlanan CdS/ZnO/ERGO ve sadece ZnO/ERGO kompozit filmleriyle kaplı ITO elektrotların kesikli olarak yapay güneş ışığı ile aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım-zaman diyagramları Şekil 4.27'te gösterilmiştir. Her iki modifiye elektrot için fotoakım cevabı, herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ çözeltisi içerisinde açık devre potansiyelinde her 90 saniyelik bir zaman diliminde ölçülmüştür. Bu fotoakım diyagramlarından ışık açıldığı zaman modifiye elektrotların cevap verdiği ve ışık kesilir kesilmez akımın ise aniden sıfıra düştüğü görülmektedir. ZnO/ERGO kompozitine ait fotoakım cevabı, CdS ile dekore edildikten sonra çok açık bir şekilde arttığı görülmektedir. CdS kuantum nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş ITO-ERGO/ZnO elektrotu için elde edilen fotoakım yoğunluğu ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrodunun yapay güneş ışığı altında alınan fotoakım cevapları kıyaslandığında QDSSC'deki veriminin altlığa göre yaklaşık olarak sekiz katlık bir yükselme gözlemlenmiştir.



Şekil 4.27. CdS nanoparçacıklarıyla dekore edilen ITO-ERGO/ZnO ve sadece ZnO/ERGO elektrotlarının 0,24 M Na₂S+0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde yapay görünür ışık altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları

SILAR yöntemiyle hazırlanan CdS/ZnO/ERGO üçlü kompozitin fotoakım veriminin ikili ZnO/ERGO kompozitine göre çok daha büyük olması iki faktörle izah edilebilir: (i) ZnO, CdS ve grafen arasındaki etkileşime bağlı olarak, foto-indüklenmiş elektron-hol çiftlerinin daha yüksek ayırılma verimliliği ve daha düşük rekombinasyon (birleşme) oranı, (ii) elektrokimyasal empedans ölçümleri ile ortaya çıkan yüzeydeki katı hal arayüzey tabaka direncindeki ve yük transfer direncindeki azalma.

5. SONUÇ

Güneş hücreleri için yüksek verime sahip olduğunu düşündüğümüz QDSSC yapıları için altlık olarak ZnO/ERGO kompoziti elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde sentezlendi. Bu amaç doğrultusunda, MeO/ERGO kompozitinin metal iyonunu (Zn^{2+}) içeren GO'li bir karışımdan depozisyon parametrelerinin kontrolü ile yüksek kristalin formda sentezlendi. Kolay, hızlı ve ölçeklendirilebilir bu yeşil yöntem ile ITO elektrot üzerinde büyütülen filmlerin kristal ve faz analizleri için X-ışınları kırınımı (XRD), morfolojik analizleri için taramalı elektron mikroskopi (SEM) tekniği, elementel bileşim ve kimyasal yapı analizleri için sırasıyla Enerji Dispersif Spektroskopi (EDS) ve X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri ve optiksel ve fotoakım ölçümleri için de UV-Vis spektrometre ve solar simülatör gibi spektroskopik teknikler kullanıldı. ZnO/ERGO kompoziti için bu tekniklerle elde edilen analiz sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

ZnO/ERGO kompozitlerin, tek bir çözültiden tek bir basamakta elektrokimyasal yaklaşım ile ITO elektrot üzerinde doğrudan sentezlenebilmesi için ilk olarak gerekli şartlar araştırıldı. Bunun için, 0,1 M KNO_3 , GO (1 mg/10 ml) ve değişik konsantrasyonlarda $Zn(CH_3COO)_2$, içeren zayıf asidik çözültide ITO elektrot üzerinde ve yine farklı potansiyellerde depozisyonlar yapılarak karakterize edildi. XRD ve FE-SEM gibi teknikleriyle yapılan analiz sonuçları dikkate alınarak elektrokimyasal kodedepozisyon için optimum şartlar belirlenmeye çalışıldı. Oda şartlarında, yüksek kristaliteye ve düzenli bir morfolojiye sahip ZnO/ERGO filmlerinin elektrokimyasal sentezi için, depozisyon potansiyeli ve konsantrasyon gibi parametrelerin etkisi incelendi. Zn^{2+} ve GO için alınan voltamogramlardan yararlanılarak her iki türünde birlikte redüksiyonun gerçekleşebileceği üç farklı depozisyon potansiyeli elektroliz yapıldı. Herhangi bir indirgeyici ve diğer koruyucu ajanlar kullanılmadığı bu deneysel şartlarda -900, -1100 ve -1300 mV'larda büyütülen kompozit filmlerine ait XRD spektrumları değerlendirildiğinde bunlardan sadece -1100 mV'da JCPDS No.396-1451 kartındaki değerlerle oldukça uyumluluk gösteren würtzit ZnO yapısına ait çok sayıda kırınım pikleri gözlemlendi. Diğer potansiyel değerlerinde büyütülen filmlerde ise ZnO

kristal yöneliminin yanında ϵ -Zn(OH)₂ ve metalik Zn'ya ait kırınımlarda belirlendi. Ayrıca, farklı Zn²⁺ içeren çözeltilerde bu optimum depozisyon potansiyelinde yarım saatlik depozisyonlar yapılarak filmin kristal yapısı üzerine konsantrasyonun etkisi incelendi. GO ve KNO₃ miktarı değiştirilmeksizin 0,1 ve 0,5 M'lık Zn²⁺ iyonu içeren çözeltilerde sentezlenen filmlerin potansiyel etkisine benzer olarak kristal yapısının saf ZnO'nin yanısıra çinkonun diğer bileşimlerinin kırınımında ait pikler gözlemlendi. 0,3 M Zn²⁺, 1 mg/10 mL'lik GO ve 0,1 M KNO₃ içeren sulu çözeltiden -1100 mV'da 30 dakikalık bir elektrodepozisyon sonucunda ITO elektrot üzerinde doğrudan sentezlenen filmlerinin morfolojik özellikleri de FE-SEM ile incelendi. Değişik büyütme oranlarında alınan FE-SEM görüntüleri, ZnO/ERGO kompozit filminin çok sayıda ZnO nanoplakaları ile birlikte indirgenmiş grafen oksit tipik kıvrımlı tabakalarını da içeren yapılardan oluştuğunu açık bir şekilde göstermektedir. Yine aynı kompozit filme ait bu görüntülerden, ZnO plakaları arasına dağılan ERGO tabakalarının yanısıra ZnO plakaları ile de kaplı ERGO tabakalarının varlığı da açık bir şekilde yer almaktadır. Aynı zamanda hem ZnO nanoplakalarının ve hemde ERGO tabakalarının üzerinde de çok sayıda ZnO nanoparçacıklarının depozit olduğu görülmektedir. Bu pratik elektrokimyasal yöntemle hazırladığımız ZnO/ERGO filminin PEC hücrelerdeki verimini arttırmak amacıyla ayrıca sıcaklığın ve depozisyon zamanının etkisi de incelendi. Değişik depozisyon sürelerinde hazırlanan ve sıcaklıklarda tavlanan filmler için XRD, FE-SEM ve fotoakım ölçümlerinden yararlanılarak en ideal tavlama sıcaklığı ve süresi olarak 400°C ve 30 dakikalık değerle tespit edildi. Optimum konsantrasyon ve potansiyelde sentezlenen ve 400°C'de 1 saat süreyle tavlanan ZnO/ERGO kompozitinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri de filmin yine sıra düzenli çiçek benzeri ZnO ve buruşuk çarşaf şeklindeki grafen tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. Her bir çiçek benzeri ZnO yapısına daha detaylı olarak bakıldığında oldukça yoğun biçimdeki bu çiçeklerin birbiri ile bağlı birçok nanotabakadan oluştuğu gözlemlenmektedir. Ayrıca yüksek büyütme oranlarında bu nanotabakaların ortak bir merkezden çiçek yüzeyine doğru dik olarak sıralandığı da açık bir şekilde görülmektedir.

Sentezlenen çinko oksit/indirgenmiş grafen oksit filminin kimliğinin tespit edilmesi açısından yapısında bulunan çinko, oksijen ve karbon elementlerinin varlığının belirlenmesi oldukça önemlidir. Kompozit filmler için alınan EDS spektrumunda ZnO/ERGO'yu oluşturan türlere (Zn, O ve C) ve ayrıca substrat olarak kullanılan ITO'a (Si, In ve Sn) ait oldukça şiddetli piklerden başka herhangi bir başka elementten kaynaklanan piklerin varlığına rastlanmaması ekonomik ve çevre dostu elektrokimyasal bir yöntemle sentezlediğimiz ZnO/ERGO kompozitlerinin oldukça saf olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca kompozit film içerisindeki ZnO için yapılan kantitatif analizde Zn ve O'ait atomik oranların yaklaşık olarak 1:1 olduğu görüldü. Filmin elementel bileşiminin yanında herbir elementin yükseltgenme basamağının aydınlatılmasıyla amacıyla bu ölçümlere ilaveten ZnO/ERGO yapısını oluşturan herbir bileşenin detaylı analizi içinde XPS ölçümleri gerçekleştirildi. Alınan genel XPS spektrumunda, kompozit filminin sadece Zn, O ve C elementlerinin birleşiminden oluştuğu ve ayrıca substrata ait elementler dışında herhangi başka bir elementin varlığına rastlanmaması da sentezlenen filmin kirlilik içermediğini açık bir şekilde göstermiştir. Yine yapıda bulunan bu üç temel elementin (Zn, O ve C) yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumlarından, 1022 ve 1045 eV'luk bağlanma enerjisine sahip bölgelerde gözlenen iki simetrik pikin ise ZnO yapısındaki Zn^{2+} 'nin karakteristik özelliği Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ geçişlerine karşılık geldiği tespit edildi. Bu spektrumdaki bağlanma enerji değerleri, daha önce literatürde rapor edilen saf ZnO'e ait değerlerle oldukça uyumluluk sergilemektedir. Böylece elde edilen bu sonuç sentezlediğimiz filmde sıra düzenli çiçek benzeri ZnO ile grafen tabakalarının kompozit oluşturmasının Zn 2p'nin iç kimyasal durumunu etkilemediğini doğrulamaktadır. Elektrodepozit edilen kompozit filmlerdeki oksijene ait yüksek çözünürlüklü spektrum incelendiğinde ise, 531,3 eV'luk bağlanma enerjisinde gözlenen pikin O^{2-} 'nin karakteristik özelliği olan 1s orbitalinden kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu bölgede O_2^- gibi diğer oksijen türlerine ait herhangi bir başka pikede rastlanmadı. Kompozit filmdeki grafen tabakalarına ait C 1s XPS spektrumu ise, 284,8 (C – C ve C = C bağları), 286,8 eV (C – O – C veya C – OH içerisindeki C – O bağı), ve 288,7 eV'da (O = C bağı) bulunan üç farklı pikin varlığını gösterdi. Bu XPS spektrumdan elde edilen pik alanları belirlenip oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait

yüzde değerlerinin saf GO'ye göre azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç, sentezlediğimiz kompozit film içerisindeki GO'nin indirgenmiş olduğunu açık bir şekilde ispat etmektedir.

Ayrıca sentezlenen kompozit filmi için Raman spektrumları da alındı. Bu spektrumlarda hem ZnO yapısına ve hemde grafenin oluştuğuna dair titreşimler gözlemlendi. ZnO/ERGO filmindeki D (1595 cm^{-1}) ve G (1348 cm^{-1}) bantlarının GO'deki değerlerine göre daha yüksek enerjili bölgelere kaydığı ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO spektrumuna benzer olarak grafen yapısının istif şekli ile ilgili olan G bandına ait pik şiddetinin azaldığı, sistemin düzensizliği ile ilişkili olan D bandına ait pik şiddeti arttığı gözlemlendi. Yani, kompozitteki D ve G bandının şiddetleri oranının (I_D/I_G) (1,04), GO'inkinden (0,91) daha büyük olduğu tespit edildi. Literatürde bu durumun nedeni olarak, oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme sonrası yapıyı terk etmesinden dolayı geride yapısal boşlukların sayısının artması gösterilmiştir.

Güneş enerjisinden maksimum bir şekilde verim almayı sağlayacak kadar geniş bir yasak enerji aralığına sahip ZnO/ERGO gibi bir grafen temelli yarıiletkenin fotoakım testi elektronların ve boşlukların ayırım gücünü değerlendirme amacıyla kullanılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda ZnO/ERGO kompozit, sadece ZnO ve ERGO filmiyle kaplı ITO elektrotların fotoelektrokimyasal performansı bir potansiyostat ve solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Her üç modifiye elektrot için fotoakım cevapları karşılaştırıldığında, ZnO/ERGO kompoziti ile modifiye edilen fotoelektrotun fotoakım cevabının tek başına ZnO ile modifiye elektrottan çok az bir oranda yüksek olduğu görüldü.

Aynı zamanda, yine ZnO/grafen ikili kompozitlerinin tek başına ZnO ve ERGO modifiye elektrotlara kıyasla en küçük ark yarıçapına sahip olduğu belirlendi. Bu durum, ZnO ve grafen tabakası arasındaki güçlü sinerjik etkinin bir sonucu olarak katı hal ara yüzey katmanındaki direncin azalması ve yüzeydeki yük aktarımının artması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca ZnO/ERGO kompozitin yasak enerji aralığı Tauc eşitliği kullanılarak hesaplandığında yaklaşık olarak $2,9 \text{ eV}$ 'luk bir değeri bulundu. Yaklaşık $3,377 \text{ eV}$ 'luk bir yasak enerji aralığına sahip ZnO'ye göre ZnO/ERGO filminin yasak

enerji aralığındaki bu azalma kompozit içerisindeki Zn-O-C kimyasal bağlarının oluşumuna atfedilebilir.

Bu tez kapsamında elektrokimyasal olarak sentezlenen ITO-ERGO/ZnO kompoziti, QDSSC'deki verimi önemli derecede iyileşmeyi sağlayacak şekilde uyarıcı olarak bileşik yarıiletken QD (CdS) ile dekorasyonu amaçlanmıştır. Bunun için, ikili kompozit elektrotları sentezinde kullandığımız potansiyel kontrollü elektroliz (bulk elektroliz) yöntemine ilaveten yarıiletken ince filmlerin depozisyonunu gerçekleştirmek için SILAR metodundan yararlanıldı.

ZnO/ERGO kompozit filmlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS kuantum parçacıkları ile dekorasyonunda ilk olarak optimum depozisyon şartları belirlendi. Bileşik yarıiletkenin herbirisi için kullanılan katyon (Cd^{+2}) ve anyon (S^{-2}) konsantrasyonu, süre ve çevrim sayısı gibi faktörlerin fotoakım verimine etkileri incelendi. SILAR yöntemiyle hazırlanan ERGO/ZnO/CdS elektrotlarının yapay güneş ışığı altında alınan fotoakım cevapları kıyaslanarak QDSSC'deki veriminin artmasına sebep olacağı belirlendi, bu optimum şartlarda hazırlanan kompozit elektrotların XRD, XPS, EDS, EIS, SEM, UV-VIS teknikleriyle karakterizasyonları gerçekleştirildi.

SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarının kristal yapısını incelemek için öncelikle X-ışınları kırınım (XRD) ölçümleri alındı. CdS ile modifiye edildikten sonra kompozit film için elde edilen XRD spektrumunda, ITO'ya ait pikler ve hekzagonal würtzit ZnO ait $31,7^\circ$, $34,3^\circ$, $36,1^\circ$, $47,4^\circ$, $56,4^\circ$, $62,91^\circ$ ve $67,9^\circ$ 'lerde gözlenen kırınım piklerine ilaveten yaklaşık hekzagonal CdS'ün (111), (110) ve (112) yönelimlerine ait $26,5^\circ$, $43,8^\circ$ ve $51,7^\circ$ lere karşılık gelen ekstra üç yeni pik gözlemlendi. Difraktogramlardan elde edilen bu pikler, CdS için (JCPDS kart no. 41-1049) ve ZnO (JCPDS kart no. 80-0075) standart kartları kullanılarak analiz edildiğinde ITO elektrot üzerinde sentezlenen ZnO/ERGO nankompozitlerinin, SILAR metodu kullanılarak başarılı bir şekilde kristal yapıdaki CdS kuantum parçacıkları ile dekore edilebildiğini gösterir. Yine, kompozitler için elde edilen bu spektrumlarda, CdS ve ZnO'in oluşumuna dair çok sayıda XRD piki gözlenmesine rağmen indirgenmiş grafene

ait pik gözlenmedi. Bu durum hem grafenin düşük miktarı ve hem de nispeten yine grafenin düşük kırınım şiddetinden dolayı grafenle ilişkili olan pikler gözlenmedi. Bu durum aynı zamanda, mevcut materyaller içerisinde grafen tabakalarının iyi bir şekilde dağıldığının bir göstergesi olarak da yorumlanabilir.

Güneş hücrelerinde maksimum verimle fotoanot olarak kullanılacak olan bu kompozit elektrotların elementel bileşimi ve aynı zamanda her bir elementinde kimyasal basamağının belirlenmesi amacıyla EDS ve XPS analizlerinden yararlanıldı. Hazırlanan QD/ZnO/ERGO spektrumların da C1s, O1s ve Zn2p bölgeleri yalnızca ZnO/ERGO için alınan XPS spektrumlarındaki ilgili bölgelerle benzerlik göstermektedir. Bu durum QD dekorasyonu esnasında ZnO/ERGO yapısının herhangi bir değişikliğe uğramadığını ifade eder. Bunun dışında her bir QD'la (CdS) modifikasyondan sonra 405 ve 411,9 eV'lardaki pikler Cd^{+2} , kationunun varlığına karşılık gelirken 159-164 eV arasındaki bölgedeki pikler bileşik yarıiletken S'ün kimyasal basamağının (-2) olduğunu göstermektedir.

CdS kuantum parçacıkları ile dekore edilen ZnO/ERGO nanokompozitler için alınan EDS spektrumlarında, ERGO yapısından kaynaklanan C ile ZnO yapısından gelen Zn ve O elementlerinin yanı sıra dekore edilen bileşik yarıiletken (CdS) bağlı olarak ilgili metal (Cd) ve ametal (S) elementlerine ait pikler görülmüştür. Bu piklere ilaveten substrat olarak kullanılan ITO'dan (Si, In ve Sn) kaynaklanan piklerden başka herhangi bir pikin varlığına rastlanmaması da ZnO/ERGO nanokompozitlerinin başarılı bir şekilde CdS kuantum parçacığı ile dekore edilebildiğini ve sentezlenen kompozit filmde elementel kirlilik içermediğini de ifade etmektedir.

XRD, XPS ve XRD yöntemleri ile yapısal analizleri gerçekleştirilen QD/ZnO/ERGO kompozit fotoanodun morfolojik özelliklerini incelemek için FE-SEM ölçümlerinden yararlanıldı. CdS ile modifiye edilen kompozit film için farklı büyütmelerde alınan görüntülerden, üçlü kompozit filmin her üç bileşeninde kendilerine has morfolojik özelliklerini koruduğu bir yapı göze çarpar. Özellikle CdS dekorasyonundan sonrada ZnO/ERGO filmin yapısının korunduğu ve çok sayıda ZnO nanoplakaları ile birlikte

indirgenmiş grafen oksitin tipik kıvrımlı tabakalarını da içeren bir kombinasyona sahip olduğu belirgin bir şekilde fark edilmektedir. Yüksek büyütme olarak sentezlenen kompozit filmlere daha yakından bakıldığında ise ilginç bir şekilde, güneş hücrelerinde kullanım için fotoakım verimlerinin artmasına sebep olacak şekilde hem iki boyutlu grafen tabakasının ve hemde çiçek benzeri bir morfolojiye sahip sıra düzenli ZnO nanoyapılarının üzerinin sadece birkaç nm'lik boyutlara sahip CdS parçacıkları ile kaplandığı bir morfolojik yapı gözlenmektedir. Kimyasal ve yapısal karakterizasyon yöntemleriyle de desteklenen bütün bu FE-SEM analizleride, elektrokimyasal kodedepozisyon ile tek bir basamakta sentezlediğimiz ZnO/ERGO filmi üzerinde CdS dekorasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini açık bir şekilde göstermektedir.

CdS kuantum parçacıkları ile dekore edilmiş ITO-ERGO/ZnO elektrotlarının optiksel özellikleri UV-Vis spektrumlarından faydalanılarak araştırıldı. 320 nm ile 800 nm arasında alınan spektrumlar, ikili kompozit ZnO/ERGO filmi için yaklaşık olarak 430 nm'de bir absorpsiyon kenarı içermesine rağmen CdS ile dekore edildikten sonra ZnO/ERGO elektrotu için hem absorpsiyonun şiddetinde bir artış ve hemde absorpsiyon kenarlarında görünür bölge ışığından daha çok yararlanmayı sağlayacak şekilde kırmızıya doğru bir kayma içermektedir. CdS, QD'la dekorasyondan sonra kompozit filmdeki fotokatalitik aktivitenin de geliştiğini de ifade eden bu artış ve kaymanın nedeni olarak bu QD'ın yapıya girmesiyle ZnO'in iletkenlik ve değerlik bantlarına yakın daha fazla sayıda yeni enerji seviyelerinin eklenmesi gösterilebilir. Kısacası, ZnO/ERGO ikili kompozit yapısına daha küçük yasak enerjili nano parçacıklarının girmesiyle daha düşük enerjili bölgede absorpsiyon yapan üçlü bir kompozit yapının oluşması sonucunda görünür bölgedeki ışık absorpsiyonundan daha fazla yararlanmayı sağlamıştır.

Foto-üretilen elektronların ve boşlukların ara yüzey yük ayırma verimliliği, fotokatalitik aktivite için hayati bir faktördür ve tipik elektrokimyasal empedans spektrumu ile incelenebilir. Bu amaçla QD'la modifiye ettiğimiz bütün ZnO/ERGO kompozit ince film elektrotlar için 0,1-10 kHz frekans aralığında AM 1,5 aydınlatma şiddeti altında Nyquist grafikleri alındı. QD'la dekore edilmiş üçlü ITO-ERGO/ZnO elektrotlarının

ikili ZnO/ERGO nanokompozitine oranla daha küçük yarım daire eğrisine sahip olması, ZnO, grafen ve QD parçacıkları arasındaki güçlü sinerjik etkinin bir sonucu olarak katı hal ara yüzey katmanındaki daha düşük dirence ve artan yük aktarım hızına işaret etmektedir. Böylece impedans spektrumu alınan QD/ZnO/ERGO nanokompozitlerin sadece ZnO/ERGO'ya oranla güneş ışığı altında daha yüksek fotoiletkenliğe sahip olduğu ispatlanmıştır. SILAR yöntemiyle optimize edilen şartlar altında yapılan dekorasyonlardan sonra elde edilen ITO-ERGO/ZnO/QD'lar için alınan fotoakımlar karşılaştırılarak, ITO-ERGO/ZnO elektrotun $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ 'lik fotoakım cevabında (~8 kat) bir artış (10 mA.cm^{-2} 'lik) gözlemlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., & Chakraborty, T. (2010). Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics*, 59(4), 261-482.
- Ajayan, P. M. (2003). Bulk metal and ceramics nanocomposites. *Nanocomposite science and technology*, 1-76.
- Alanyalıoğlu, M., Çakal, H., Öztürk, E., & Demir, Ü. (2001). Electrochemical studies of the effects of pH and the surface structure of gold substrates on the underpotential deposition of sulfur. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(43), 10588-10593.
- Al-Hardan, N. H., Jalar, A., Hamid, M. A., Karkeng, L., & Shamsudin, R. (2013). Structural and optical properties of a bi-structured ZnO film prepared via electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 6767-6774.
- Ali, A., Jo, J., Yang, Y. J., & Choi, K. H. (2014). Direct fabrication of graphene/zinc oxide composite film and its characterizations. *Applied Physics A*, 114(2), 323-330.
- Arico, A. S., Silvestro, D., Antonucci, P. L., Giordano, N., & Antonucci, V. (1997). Electrodeposited thin film ZnTe semiconductors for photovoltaic applications. *Advanced Performance Materials*, 4(1), 115-125.
- Armaroli, N., & Balzani, V. (2016). Solar electricity and solar fuels: status and perspectives in the context of the energy transition. *Chemistry—A European Journal*, 22(1), 32-57.
- Avrutin, V., Izyumskaya, N., & Morkoç, H. (2011). Semiconductor solar cells: recent progress in terrestrial applications. *Superlattices and Microstructures*, 49(4), 337-364.
- Basirun, W. J., Sookhakian, M., Baradaran, S., Mahmoudian, M. R., & Ebadi, M. (2013). Solid-phase electrochemical reduction of graphene oxide films in alkaline solution. *Nanoscale research letters*, 8(1), 397.
- Baskoutas, S., & Terzis, A. F. (2006). Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. *Journal of applied physics*, 99(1), 013708.
- Bikkarolla, S. K., Cumpson, P., Joseph, P., & Papakonstantinou, P. (2014). Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced graphene oxide. *Faraday discussions*, 173, 415-428.
- Bley, S., Diez, M., Albrecht, F., Resch, S., Waldvogel, S. R., Menzel, A., ... & Voss, T. (2015). Electron tunneling from colloidal CdSe quantum dots to ZnO nanowires studied by time-resolved luminescence and photoconductivity experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27), 15627-15635.
- Calleja, J. M., & Cardona, M. (1977). Resonant raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, 16(8), 3753.
- Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1), 1-39.

- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2009. The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81, (1), 109-162.
- Chandrasekar, M., Suresh, S., & Bose, A. C. (2010). Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(2), 210-216.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p- n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C., & Luo, S. (2011). Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry communications*, 13(2), 133-137.
- Chen, X., Mao, S.S., 2006. Synthesis of Titanium Dioxide(TiO₂) Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 906-925.
- Chen, Z., Zhang, N., & Xu, Y. J. (2013). Synthesis of graphene–ZnO nanorod nanocomposites with improved photoactivity and anti-photocorrosion. *CrystEngComm*, 15(15), 3022-3030.
- Choi, H., Nahm, C., Kim, J., Kim, C., Kang, S., Hwang, T., & Park, B. (2013). Toward highly efficient quantum-dot-and dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics*, 13, S2-S13.
- Çoğal, S., 2009. Mikrodalga ve Otoklava Dayalı Farklı Kristal Yapılarında Zno Nanoparçacıkların Sentezi ve Optik-Elektronik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, izmir.
- Demir, U., & Shannon, C. (1996). Electrochemistry of Cd at ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30-S/Au (111): Kinetics of structural changes in CdS monolayers. *Langmuir*, 12(25), 6091-6097.
- Djurisic, A. B., & Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *small*, 2(8- 9), 944-961.
- Doğan, H. Ö., Ekinci, D., & Demir, Ü. (2013). Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611, 54-59.
- Emin, S., Singh, S. P., Han, L., Satoh, N., Islam, A., 2011. Colloidal quantum dot solar cells, *Solar Energy*, 85, 1264-1282.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401.
- Fthenakis V.M., Moskowitz P.D., 1995. Thin-Film Photovoltaic Cells: Health and environmental Issues in their Manufacture, Use and Disposal, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 3, 295-306.
- Gadzhiev, G. G., 2003. The Thermal and Elastic Properties of Zinc Oxide-Based Ceramics at High Temperatures, *High Temperature*, 41, 6, 778–782.
- Garadkar, K. M., Patil, A. A., Hankare, P. P., Chate, P. A., Sathe, D. J., & Delekar, S. D. (2009). MoS₂: Preparation and their characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2), 786-789.
- Garadkar, K. M., Patil, A. A., Korake, P. V., & Hankare, P. P. (2010). Characterization of CdS thin films synthesized by SILAR method at room temperature. *Arch. Appl. Sci. Res*, 2, 429-437.

- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (pp. 11-19).
- Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J., & Lincot, D. (2005). Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(11), 2239-2248.
- Grätzel, M. (2009). Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1788-1798.
- Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. B., & Xia, X. H. (2009). A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS nano*, 3(9), 2653-2659.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- Harima, Y., Setodoi, S., Imae, I., Komaguchi, K., Ooyama, Y., Ohshita, J., ... & Yano, J. (2011). Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 56(15), 5363-5368.
- He, Z., Zhao, G., Weng, W., Du, P., Shen, G., & Han, G. (2005). The difference between the transverse and in-plane resistivity of vacuum evaporated cadmium sulfide (CdS) thin films. *Vacuum*, 79(1-2), 14-18.
- Hod, I., Zaban, A., 2014. Materials and Interfaces in Quantum Dot Sensitized Solar Cells: Challenges, Advances and Prospects, *Langmuir*, 30, 7264-7273.
- Hu, H., Onyebueke, L., & Abatan, A. (2010). Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation. *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, 9(04), 275.
- Huang, L., Wei, Z. L., Zhang, F. M., & Wu, X. S. (2015). Electronic and optical properties of CdS films deposited by evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 591-594.
- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- Inamdar, A. I., Mujawar, S. H., & Patil, P. S. (2007). The influences of complexing agents on growth of zinc oxide thin films from zinc acetate bath and associated kinetic parameters. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2, 797-808.
- Izaki, M., & Omi, T. (1996). Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3), L53-L55.
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., ... & Powalla, M. (2011). New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se₂ thin- film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7), 894-897.
- Jadhav, U.M., Patel, S.N., Patil, R.S., 2013. Room Temperature Deposition of Nanocrystalline CdS Thin Film by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method. *Research Journal of Material Sciences*, 1, 21-25.
- Jiang, S. P., Cui, C. Q., & Tseung, A. C. C. (1991). Reactive Deposition of Cobalt Electrodes V. Mechanistic Studies of Oxygen Reduction in Unbuffered Neutral Solutions Saturated with Oxygen. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(12), 3599-3605.
- Jun, H. K., Careem, M. A., & Arof, A. K. (2013). Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 148-167.
- Kamat V. P., 2008. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18737-18753.

- Kamat, P. V. (2009). Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(2), 520-527.
- Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. A., & Tremel, W. (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18753-18808.
- Khan, Z. R., Khan, M. S., Zulfeqar, M., & Khan, M. S. (2011). Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method. *Materials Sciences and applications*, 2(05), 340
- Kraft, P., Bergamaschi, A., Broennimann, C., Dinapoli, R., Eikenberry, E. F., Henrich, B., ... & Schmitt, B. (2009). Performance of single-photon-counting PILATUS detector modules. *Journal of synchrotron radiation*, 16(3), 368-375.
- Kurbanoglu, B. 2006. Dynamic Resistivity Behavior of Tin Oxide Based Multilayer Thin Films under Reducing Conditions, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lee, J. M., Pyun, Y. B., Yi, J., Choung, J. W., & Park, W. I. (2009). ZnO nanorod-graphene hybrid architectures for multifunctional conductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), 19134-19138.
- Lewis, N. S., & Crabtree, G. (2005). Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 18-21, 2005.
- Lewis, N. S., & Nocera, D. G. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15729-15735.
- Li, B., & Cao, H. (2011). ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3346-3349.
- Li, B., Liu, T., Wang, Y., & Wang, Z. (2012). ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of colloid and interface science*, 377(1), 114-121.
- Li, B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y., 2006. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 90, 549-573.
- Li, Q., Guo, B., Yu, J., Ran, J., Zhang, B., Yan, H., & Gong, J. R. (2011). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 133(28), 10878-10884.
- Li, W. J., Shi, E. W., Zhong, W. Z., & Yin, Z. W. (1999). Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of crystal growth*, 203(1-2), 186-196.
- Li, Y., Jia, W. Z., Song, Y. Y., & Xia, X. H. (2007). Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template. *Chemistry of Materials*, 19(23), 5758-5764.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.

- Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y., & Chen, L. (2011). Direct electrodeposition of graphene enabling the one- step synthesis of graphene–metal nanocomposite films. *small*, 7(9), 1203-1206.
- Liu, J., Xue, Y., Zhang, M., Dai, L., 2012. Graphene-based materials for energy applications. *Materials Research Society*, 37, 1265-1272.
- Liu, X. W., Mao, J. J., Liu, P. D., & Wei, X. W. (2011). Fabrication of metal-graphene hybrid materials by electroless deposition. *Carbon*, 49(2), 477-483.
- Lu, T., Zhang, Y., Li, H., Pan, L., Li, Y., & Sun, Z. (2010). Electrochemical behaviors of graphene–ZnO and graphene–SnO₂ composite films for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 55(13), 4170-4173.
- Lund, H. (1983). Electrochemical reduction of arylidene benzohydrazides. *Electrochimica Acta*, 28(3), 395-396.
- Mahalingam, T., John, V. S., Raja, M., Su, Y. K., & Sebastian, P. J. (2005). Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 88(2), 227-235.
- Mariano, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2014). Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(12), 791-806.
- Marlinda, A. R., Huang, N. M., Muhamad, M. R., An'Amt, M. N., Chang, B. Y. S., Yusoff, N., ... & Kumar, S. V. (2012). Highly efficient preparation of ZnO nanorods decorated reduced graphene oxide nanocomposites. *Materials Letters*, 80, 9-12.
- Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical engineering journal*, 185, 1-22.
- Nakajima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R. (1988). A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26(3), 357-361.
- Nakamura, M., Aramata, A., Yamagishi, A., & Taniguchi, M. (1998). Underpotential deposition of zinc ions on Au (111) in phosphate solution (pH 4.6): kinetic and STM studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 446(1-2), 227-231.
- Nişancı, F. B., Öznülür, T., & Demir, Ü. (2013). Photoelectrochemical properties of nanostructured ZnO prepared by controlled electrochemical underpotential deposition. *Electrochimica Acta*, 108, 281-287.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- Ooyama, Y., & Harima, Y. (2009). Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye- sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(18), 2903-2934.
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 353(6346), 737.
- Outlook, A. E. (2010). Energy information administration. *Department of Energy*, 92010(9), 1-15.
- Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.

- Öznülüer, T., Erdoğan, İ., Şişman, İ., & Demir, Ü. (2005). Electrochemical atom-by-atom growth of PbS by modified ECALE method. *Chemistry of materials*, 17(5), 935-937.
- Palanisamy, S., Vilian, A. E., & Chen, S. M. (2012). Direct electrochemistry of glucose oxidase at reduced graphene oxide/zinc oxide composite modified electrode for glucose sensor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(3), 2153-2163.
- Pawar, B. S., Pawar, S. M., Shin, S. W., Choi, D. S., Park, C. J., Kolekar, S. S., & Kim, J. H. (2010). Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films. *Applied Surface Science*, 257(5), 1786-1791.
- Pawar, S. M., Pawar, B. S., Kim, J. H., Joo, O. S., & Lokhande, C. D. (2011). Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*, 11(2), 117-161.
- Pina, S., Oliveira, J. M., & Reis, R. L. (2015). Natural- based nanocomposites for bone tissue engineering and regenerative medicine: A review. *Advanced Materials*, 27(7), 1143-1169.
- Pisanello, F., Martiradonna, L., Spinicelli, P., Fiore, A., Hermier, J. P., Manna, L., ... & De Vittorio, M. (2009, June). Polarized single photon emission for quantum cryptography based on colloidal nanocrystals. In *2009 11th International Conference on Transparent Optical Networks* (pp. 1-4). IEEE.
- Pumera, M. (2011). Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy & Environmental Science*, 4(3), 668-674.
- Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., & Koratkar, N. (2009). Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS nano*, 3(12), 3884-3890.
- Rao, C. N. R. (2009). a. K. Sood, KS Subrahmanyam and A. Govindaraj. *Angew. Chem., Int. Ed*, 48, 7752-7777.
- Rühle, S., Shalom, M., & Zaban, A. (2010). Quantum- dot- sensitized solar cells. *ChemPhysChem*, 11(11), 2290-2304.
- Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., & Mari, B. (2008). Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Microelectronics Journal*, 39(12), 1425-1428.
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., 1998. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Pres, 259, London.
- Salih, E., Mekawy, M., Hassan, R. Y., & El-Sherbiny, I. M. (2016). Synthesis, characterization and electrochemical-sensor applications of zinc oxide/graphene oxide nanocomposite. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6(2), 137-144.
- Sarıkaya, Y., 2003. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sasagawa, M., & Nosaka, Y. (2001). Studies on the effects of Cd ion sources and chelating reagents on atomic layer CdS deposition by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(16), 3371-3376.
- Sero, I. M., Giménez, S., Santiago, F. F., Gómez R., Shen, Q., Toyoda, T., Bisquert, J., 2009. Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 1, 1848-1857.

- Shen, T., Tian, J., Lv, L., Fei, C., Wang, Y., Pullerits, T., Cao, G., 2016. Investigation of the role of Mn dopant in CdS quantum dot sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 191, 62-69.
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3), 510-519.
- Singh, S., & Chakrabarti, P. (2013). Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications. *Superlattices and Microstructures*, 64, 283-293.
- Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., ... & Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219-242.
- Steiner, T. (2004). Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications, Artech House. *Inc. Boston, London*.
- Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M., & Corfield, P. J. (1992). *Introduction to organic chemistry* (No. 547 STR). New York: Macmillan.
- Sun, Y., Wu, Q., & Shi, G. (2011). Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1113-1132.
- Şişman, İ., Alanyalıoğlu, M., & Demir, Ü. (2007). Atom-by-atom growth of CdS thin films by an electrochemical co-deposition method: Effects of pH on the growth mechanism and structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6), 2670-2674.
- Tak, Y., Kim, H., Lee, D., & Yong, K. (2008). Type-II CdS nanoparticle-ZnO nanowire heterostructure arrays fabricated by a solution process: enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications*, (38), 4585-4587.
- Talapin, D. V. (2012). Nanocrystal solids: A modular approach to materials design. *MRS bulletin*, 37(1), 63-71.
- Tang, Y. B., Lee, C. S., Xu, J., Liu, Z. T., Chen, Z. H., He, Z., ... & Luo, L. (2010). Incorporation of graphenes in nanostructured TiO₂ films via molecular grafting for dye-sensitized solar cell application. *Acs Nano*, 4(6), 3482-3488.
- Therese, G. H. A., & Kamath, P. V. (2000). Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides. *Chemistry of materials*, 12(5), 1195-1204.
- Thongtem, T., Phuruangrat, A., & Thongtem, S. (2010). Characterization of nanostructured ZnO produced by microwave irradiation. *Ceramics International*, 36(1), 257-262.
- Tian, J., Shen, T., Liu, X., Fei, C., Lv, L., Cao, G., 2016. Enhanced Performance of PbS quantum-dot-sensitized Solar Cells via Optimizing Precursor Solution and Electrolytes, *Scientific Reports*, 6:23094, DOI: 10.1038/srep23094.
- Tian, J., Uchaker, E., Zhang, Q., Cao, G., 2014. Hierarchically Structured ZnO Nanorods-Nanosheets for Improved Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 4466-4472.
- Tokumoto, M. S., Briois, V., Santilli, C. V., & Pulcinelli, S. H. (2003). Preparation of ZnO nanoparticles: structural study of the molecular precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1-3), 547-551.
- Twardowski, T. E. (2007). *Introduction to nanocomposite materials: properties, processing, characterization*. DEStech Publications, Inc.

- Ul Hasan, K. (2012). Graphene and ZnO Nanostructures for Nano-Optoelectronic & Biosensing Applications. *Linköping University Electronic Press: Doctoral Thesis, Linköping University*.
- Upadhyay, R. K., Soin, N., & Roy, S. S. (2014). Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *Rsc Advances*, 4(8), 3823-3851.
- V. Manzano, C., Caballero-Calero, O., Hormeño, S., Penedo, M., Luna, M., & Martín-González, M. S. (2013). ZnO morphology control by pulsed electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(3), 1502-1508.
- Vaseem, M., Umar, A., & Hahn, Y. B. (2010). ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 5, 1-36.
- Ventra, M., Evoy, S., & Heflin, J. R. (Eds.). (2006). *Introduction to nanoscale science and technology*. Springer Science & Business Media.
- Vogel, R., Pohl, K., & Weller, H. (1990). Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS. *Chemical Physics Letters*, 174(3-4), 241-246.
- Wallace, P. R. (1947). The band structure of graphite. *Phys. Rev*, 71(9), 622-634.
- Wang, G., Yang, X., Qian, F., Zhang, J. Z., & Li, Y. (2010). Double-sided CdS and CdSe quantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation. *Nano letters*, 10(3), 1088-1092.
- Wang, X., Yin, L., & Liu, G. (2014). Light irradiation-assisted synthesis of ZnO–CdS/reduced graphene oxide heterostructured sheets for efficient photocatalytic H₂ evolution. *Chemical Communications*, 50(26), 3460-3463.
- Wang, X., Zhu, Haojun., Xu, Y., Wang, Hao., Tao, Y., Hark, S., Xiao, X., Li, Q., 2010. Aligned ZnO/CdTe Core Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis and Photoelectrochemical Properties, *Acs. Nano*, 6, 3302-3308.
- Wang, Y., Bai, X., Pan, C., He, J., & Zhu, Y. (2012). Enhancement of photocatalytic activity of Bi₂WO₆ hybridized with graphite-like C₃N₄. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23), 11568-11573.
- Wang, Y., Wang, F., & He, J. (2013). Controlled fabrication and photocatalytic properties of a three-dimensional ZnO nanowire/reduced graphene oxide/CdS heterostructure on carbon cloth. *Nanoscale*, 5(22), 11291-11297.
- Wang, Z. L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R829–R858.
- Wei, D., & Liu, Y. (2010). Controllable synthesis of graphene and its applications. *Advanced Materials*, 22(30), 3225-3241.
- Weinbert, N. L. (1972). Simplified construction of electrochemical cells. *Journal of Chemical Education*, 49(2), 120.
- Wijesundera, R. P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., & Siripala, W. (2006). Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films. *Thin solid films*, 500(1-2), 241-246.
- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1(1), 107-131.
- Xu, C., Wang, X., & Zhu, J. (2008). Graphene– metal particle nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19841-19845.

- Xu, T., Zhang, L., Cheng, H., & Zhu, Y. (2011). Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 382-387.
- Yang J., Banerjee A., Guha S., 1997. Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies, *Applied Physics Letters*, 70, 2975-2927.
- Yang, F., Liu, W. H., Wang, X. W., Zheng, J., Shi, R. Y., Zhao, H., & Yang, H. Q. (2012). Controllable low temperature vapor-solid growth and hexagonal disk enhanced field emission property of ZnO nanorod arrays and hexagonal nanodisk networks. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8), 3852-3859.
- Yang, H., Kershaw, S.V., Wang, Y., Gong, X., Kalytchuk, S., Rogach, A.L., Teoh, W.Y., 2013. Shuttling Photoelectrochemical Electron Transport in Tricomponent CdS/rGO/TiO₂ Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 20406-20414.
- Yang, J., & Gunasekaran, S. (2013). Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon*, 51, 36-44.
- Yang, Y., & Liu, T. (2011). Fabrication and characterization of graphene oxide/zinc oxide nanorods hybrid. *Applied Surface Science*, 257(21), 8950-8954.
- Yaniş, H., 2008. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemiyle p-tipi çinko oksit (ZnO) üretimi ve elektriksel özellikleri. Y. Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Yin, Z., Wu, S., Zhou, X., Huang, X., Zhang, Q., Boey, F., & Zhang, H. (2010). Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells. *small*, 6(2), 307-312.
- Yücel, E., Yücel, Y., & Durak, M. (2016). Process optimization for window material CdS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction method using response surface methodology. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 530-537.
- Zhang, Q., & Cao, G. (2011). Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today*, 6(1), 91-109.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, 5(1), 72-88.
- Zhou, X., Shi, T., & Zhou, H. (2012). Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. *Applied surface science*, 258(17), 6204-6211.
- Zhuang, Y., Sun, J., & Guan, Y. (2015). Electrodeposition of ZnO-RGO thin film for determining Hg (II) in water samples. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 10(7), 5961-5969.

ÖZGEÇMİŞ

Mohammad HOSSEINPOUR, 1988 yılında İranın Khoy şehrinde doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Khoy'da tamamladıktan sonra 2009 yılında Urumia Devlet Üniversitesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı. 2017 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.

