

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTO ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİ UYGULAMARI İÇİN
ELEKTROT DİZAYNI VE PERFORMANS ÖLÇÜMÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre Kaan CAN

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

ARALIK 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Hamza KURT
Anabilim Dalı Başkan V.

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 131611015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Emre Kaan CAN**'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**FOTO ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİ UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROT DİZAYNI VE PERFORMANS ÖLÇÜMÜ**" başlıklı tezi **07.12.2017** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof. Dr. Mehmet SANKIR**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet PARLAK (Başkan)**
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

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

Emre Kaan CAN

ÖZET

Yüksek Lisans

FOTO ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİ UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROT DİZAYNI VE PERFORMANS ÖLÇÜMÜ

Emre Kaan CAN

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

Danışman: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Tarih: Aralık 2017

Bu tez kapsamında bilim dünyasında gün geçtikçe daha çok fark edilen, güneş enerjisinin foto elektrokimyasal yöntemler aracılığı ile suyun elektrolizinde kullanılması ve böylece hidrojen gazı (H₂) üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Hidrojen gazı doğada tek başına bulunmadığından üretilmesi gereken enerji taşıyıcısı veya ikincil enerji kaynağıdır. Hidrojen üretiminde geleneksel olarak buhar düzeltimi (steam reforming) ya da kömür gazlaştırma (coal gasification) gibi metotlar kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler fosil yakıt kullanımı ve dolayısıyla çevreye verdikleri zarardan ötürü tercih edilmemektedir. Foto elektrokimyasal (photo electrochemical “PEC”) güneş pilleri ise tamamıyla yenilenebilir kaynak kullanımından ötürü çevre dostu olup temel olarak elektrolit sıvısı içine yerleştirilen foto aktif elektrotlar üzerinde elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması ile su moleküllerinin parçalanarak hidrojen ile oksijeni ayırmakta kullanılırlar. Ayrılan bu iki gaz daha sonra farklı ortamlarda biriktirilmekte ve toplanmaktadır. Bu çalışmada foto elektrokimyasal sistemlerde kullanılmak üzere üç farklı foto anot konfigürasyonu ve iki farklı elektrolit kullanılmıştır. İndiyum sülfür (In₂S₃) foto anotlar sprey piroliz yöntemi ile farklı kalınlıklarda kaplanarak 0,5M potasyum sülfat

(K₂SO₄) çözeltisi içinde test edilmiştir. Kimyasal banyo depolama yöntemi ile hazırlanan çinko oksit (ZnO) nano yapıları In₂S₃ ile kaplanarak foto hassasiyetleri artırılmış ve bu anotlar 0,25M Na₂S + 0,35M Na₂SO₃ çözeltisi içinde test edilmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda In₂S₃ foto anotların kalınlıklarının ışık soğurma, elektriksel iletkenlik, dayanım gibi özellikleri etkilediği ayrıca kullanılan elektrolit solüsyonunun pH değerinin foto elektrokimyasal verimi doğrudan etkilediği saptanmıştır. Bunların yanı sıra ZnO nano elektrotların In₂S₃ ile kaplanması ile fotoakım yoğunluğu dolayısıyla PEC verimi artırılabilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Foto elektrokimyasal yöntemlerle hidrojen üretimi, Hidroliz, pH, Kaplama, Temiz enerji, Performans, Verim, İndiyum sülfür, Potasyum sülfat, Çinko oksit.

ABSTRACT

Master Degree

PERFORMANCE MEASUREMENT AND ELECTRODE DESIGN FOR APPLICATION OF PHOTO ELECTROCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION

Emre Kaan CAN

TOBB University of Economics and Technology

Institute of Natural and Applied Sciences

Micro and Nanotechnology Department

ADVISOR: Assoc. Prof. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Date: December 2017

Electrolysis of water by using solar energy via photo electrochemical methods and production of hydrogen gas are studied by science authority, increasing day by day. In this thesis, all studies have same goal with alternative approaches. Hydrogen gas cannot stand in nature by itself. Because of that, it must be produced as energy carrier and called secondary energy source. Traditional hydrogen gas production methods are steam reforming, coal gasification, etc. But all these methods are not preferred because of main constituent, fossil fuel, harming and polluting environment. Photo electrochemical (PEC) solar cells are nature friendly because they are completely reversible and have photoactive electrodes submerged under electrolyte liquid to produce electron-hole pair from water molecules decomposed oxygen and hydrogen. Decomposed oxygen and hydrogen gases are accumulated and stored in different medium for different usage.

In this thesis, three different photo-anode configurations and two different electrolyte solutions were studied to use in photo electrochemical systems. Indium sulfide (In_2S_3) photo-anodes were produced via spray pyrolysis method with different coating thickness and tested under 0.5M Potassium Sulfate (K_2SO_4) solution. Zinc Oxide nanostructure films produced via chemical bath deposition (CBD) method

were coated with Indium Sulfide to increase photo sensibility and tested under 0.25M Na₂S + 0.35M Na₂SO₃ Sodium Sulfide solution. Properties of absorption of solar energy, electrical conductivity, stability, etc. are affected by Indium Sulfide coating thickness. The other one, pH of the electrolyte solution, directly affects the performance of photo electrochemical system. The last one, Indium Sulfide coating on Zinc Oxide increases the photocurrent density affecting photo electrochemical performance.

Keywords: Hydrogen production via photo electrochemical methods, Indium sulfide, Zinc oxide, Photo electrochemical performance, Hydrolysis, pH, Clean energy, Performance, Yield, Potassium sulphate, Coating.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği olan tez danışmanım Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR'a teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince yüksek lisans burs programı kapsamında beni maddi açıdan destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Mühendislik Araştırma Destek Grubu'na (MAG) ve aynı zamanda çalışmış olduğum 112M474 numaralı proje ile çalışmalarına maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, burs sağladığı için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince TOBB ETÜ Enerji Araştırmaları Laboratuvarı (ENARLAB) imkânlarını kullanımına sunması sebebi ile değerli hocam Prof. Dr. Mehmet SANKIR'a ve ENARLAB'da birlikte mesai harcadığım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman daha iyi, güzel ve adil bir dünya halini canlı tutan, çalışmalarına ve hayatıma dinamizm katan Aktiffelsefe Kültür Derneği'ne teşekkürler ederim.

Eşime, ablama, arkadaşlarıma ve tüm aile bireylerime olan minnetimi anlatabilmem mümkün değil. Bu süreç boyunca bir an bile beni yalnız bırakmayan ve her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ailemin sevgili bireyleri; iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xiv
SEMBOL LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Alternatif Enerji Kaynakları	1
1.2 Yakıt Pilleri	4
1.3 Foto Elektrokimyasal Sistemler	4
1.3.1 Foto elektrokimyasal sistemler hakkında genel bilgi.....	5
1.3.2 Hidrojen üretim mekanizması	6
1.3.3 Foto elektrot özellikleri ve kaplama metotları	6
1.3.4 Foto elektrokimyasal sistemler için verim hesaplamaları	7
2. FOTO ELEKTROKİMYASAL SİSTEMLERDE İNCE FİLM KULLANIMI	11
2.1 Foto Elektrokimyasal Sistemlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri.....	12
2.1.1 İndiyum sülfür (In ₂ S ₃) ince film.....	12
2.1.2 İndiyum sülfür kaplı çinko oksit (ZnO.InS) ince film	14
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	17
3.1 Üretim Yöntemleri	17
3.1.1 İndiyum sülfür foto elektrotların üretimi	17
3.1.2 İndiyum sülfür kaplı çinko oksit foto elektrotların üretimi.....	18
3.2 Karakterizasyon Yöntemleri:	18
3.2.1 Yapısal karakterizasyonlar	18
3.2.1.1 X-ışını kırınım yöntemi (XRD).....	18
3.2.1.2 Taramalı elektron mikroskop yöntemi (SEM)	19
3.2.1.3 Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)	20
3.2.1.4 Raman spektroskopisi (RAMAN).....	21
3.2.2 Optik karakterizasyonlar	21
3.2.3 Ultraviyole ve görünür ışık spektroskopisi (UV-VIS).....	21
3.2.3.1 TAUC denklemi ve yarı iletkenlerde bant genişliği hesabı	22
3.2.4 Foto elektrokimyasal karakterizasyonlar	23
3.2.4.1 Foto hassasiyet ölçümü	23
3.2.4.2 Elektrokimyasal direnç ölçümü.....	23
3.2.4.3 Elektrokimyasal kapasitans ölçümü.....	23
3.2.4.4 Elektrokimyasal dayanım ve akım yoğunluğu değişimi ölçümü	24
3.2.4.5 Elektriksel duyarlılık.....	24

4. İNDİYUM SÜLFÜR (In₂S₃) KAPLANMIŞ FOTO ANOTLARIN FOTO ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ ÖLÇÜLMESİ.....	27
4.1 Giriş	27
4.2 İndiyum Sülfür Foto Anodun Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi	27
4.3 İndiyum Sülfür Foto Anodun Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	29
4.4 İndiyum Sülfür Foto Anodun Optik Özelliklerinin İncelenmesi	32
4.5 İndiyum Sülfür Foto Anodun Foto Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	34
4.5.1 İndiyum sülfür foto anodun akım özelliklerinin incelenmesi	36
4.5.2 İndiyum sülfür foto anodun dayanım özelliklerinin incelenmesi.....	37
4.5.3 Verim Hesaplamaları.....	40
4.6 Değerlendirme	47
5. ÇİNKO OKSİT NANO YAPILAR ÜZERİNE İNDİYUM SÜLFÜR KAPLANMIŞ FOTO ANOTLARIN FOTO ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ ÖLÇÜLMESİ.....	51
5.1 Giriş	51
5.2 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Anodun Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi	52
5.3 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Anodun Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	53
5.4 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Optik Özelliklerinin İncelenmesi	54
5.5 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	55
5.5.1 Çinko oksit/indiyum sülfür foto anodun akım özelliklerinin incelenmesi	55
5.5.2 Çinko oksit/indiyum sülfür foto anodun dayanım özelliklerinin incelenmesi	57
5.5.3 Çinko oksit/indiyum sülfür foto anodun verim hesaplamaları.....	59
5.6 Değerlendirme	62
6. ÖZET VE SONUÇLAR.....	65
KAYNAKLAR.....	69
EKLER.....	75
EK-1 PATENT	75
ÖZGEÇMİŞ.....	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3. 1: Ultrasonik sprej piroliz cihazının fotoğrafı.....	17
Şekil 3. 2: X-ışınlarının yansımaları	19
Şekil 3. 3: SEM cihazının şematik gösterimi	20
Şekil 3. 4: AFM cihazının şematik gösterimi	21
Şekil 3. 5: UV-VIS spektroskopisi cihazının şematik gösterimi	22
Şekil 4. 1: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile AFM görüntüleri.....	28
Şekil 4. 2: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile SEM görüntüleri.	29
Şekil 4. 3: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile XRD ölçümleri.	31
Şekil 4. 4: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile RAMAN ölçümleri.	31
Şekil 4. 5: 25P, 50P ve 75P örnekleri için optik geçirgenlik ve soğurma grafikleri. .	33
Şekil 4. 6: Foto elektrokimyasal test düzeneği.....	36
Şekil 4. 7: In ₂ S ₃ foto anotun pH=4 K ₂ SO ₄ 'deki akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) grafiği.....	36
Şekil 4. 8: Örneklerin Mott-Schottky grafiği.	37
Şekil 4. 9: Zamana karşı akım yoğunluğu değişimi grafiği.	39
Şekil 4. 10: Farklı kalınlıktaki In ₂ S ₃ örneklerin foto elektrokimyasal duyarlılık grafiği.	40
Şekil 4. 11: Farklı kalınlıktaki In ₂ S ₃ örneklerin akım yoğunluğu değişim grafiği. ...	40
Şekil 4. 12: Farklı kalınlıktaki In ₂ S ₃ örneklerin ABPE verimleri.	41
Şekil 4. 13: Farklı kalınlıktaki In ₂ S ₃ örneklerin sistem verimleri.	42
Şekil 4. 14: Farklı kalınlıktaki In ₂ S ₃ örneklerin elektrot verimleri.	42
Şekil 4. 15: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun J-V grafiği.....	43
Şekil 4. 16: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun Mott-Schottky grafiği.	43
Şekil 4. 17: n-tipi elektrot-elektrolit solüsyonu ara yüzeyinde uygulanan dış potansiyele bağlı olarak gerçekleşen band bükülmelerinin temsili çizimi (a) $V > V_{FB}$, (b) $V = V_{FB}$ ve (c) $V < V_{FB}$	44
Şekil 4. 18: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun dayanım ölçümü.	45
Şekil 4. 19: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun duyarlılığı.	46
Şekil 4. 20: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun akım yoğunluğu değişim grafiği....	46
Şekil 4. 21: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun ABPE verim grafiği.	47
Şekil 4. 22: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun sistem verim grafiği.	47
Şekil 5. 1: Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri (a) Çinko oksit yapısı, (b) Çinko oksit üzerine indiyum sülfür kaplanmış yapı.	52
Şekil 5. 2: Çinko oksit foto anotların XRD grafikleri.....	53
Şekil 5. 3: Çinko oksit foto anotların geçirgenlik ve soğurma grafikleri.....	54
Şekil 5. 4: Çinko oksit foto anotların geçirgenlik ve soğurma grafikleri.....	54
Şekil 5. 5: Çinko oksit foto anotunun farklı pH'lardaki akım üretkenliği.	56
Şekil 5. 6: İndiyum sülfür kaplı çinko oksit foto anotunun farklı pH'lardaki akım üretkenliği.	56
Şekil 5. 7: Çinko oksit temelli foto anotlarının aydınlık altındaki akım üretkenliği karşılaştırması.	57

Şekil 5. 8: Çinko oksit foto anotların dayanım ölçümleri.	58
Şekil 5. 9: Çinko oksit foto anotların duyarlılık ölçümleri.	59
Şekil 5. 10: Çinko oksit foto anotlarının akım yoğunluğu değişimi ölçümü.	59
Şekil 5. 11: Çinko oksit foto anotların farklı pH değerlerindeki ABPE verim grafikleri.	60
Şekil 5. 12: Çinko oksit foto anotların farklı pH değerlerindeki sistem verim grafikleri.	61
Şekil 5. 13: Çinko oksit foto anotun farklı pH değerlerindeki elektrot verim grafikleri.	61



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4. 1: XRD ölçümlerinin tablosu.....	29
Çizelge 4. 2: 25P, 50P ve 75P örnekleri için enerji bant aralık ölçümleri.	34
Çizelge Ek 1. Hidrojen Yakıt Pili ve Foto Elektrokimyasal Sistemler Kapsamındaki Patentler.....	75



KISALTMALAR

AM	: Air Mass Standardı
CBD	: Kimyasal Banyo Depolama Metodu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
eV	: Elektrovolt
FTO	: Flor kalay oksit
ITO	: İndiyum kalay oksit
J_{Aydınlık}	: Aydınlatma altındaki akım yoğunluğu
J_{Karanlık}	: Karanlık altındaki akım yoğunluğu
PEC	: Foto elektrokimyasal Hücre
PVD	: Fiziksel Buhar Depolama
RF	: Radyo Dalgası
RHE	: Normal Hidrojen Elektrotu
RTA	: Hızlı ısı Tavlama Tekniği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınımı Spektroskopisi

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

λ

Dalga Boyu

Θ

Bragg Açısı

A

Amper

E_g

Yasak Bant Aralığı

J_{sc}

Kısa Devre Akım Yoğunluğu

V_{oc}

Yarıiletkenin Absorpsyon

Katsayısı

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların bölgesel yoğunluklarının değişken olması, başka bir deyişle dünya üzerinde bazı coğrafyalarda bulunup diğerlerinde kaynakların bulunmamasından ve bu yakıtların yanma tepkimesi sonunda çıkan gazların çevre üzerindeki ciddi olumsuz etkilerinden ötürü insanlık sosyo-ekonomik ve çevresel tehlikelerle karşı karşıyadır. Her geçen gün etkileri daha da derinleşen bu sorunlar karşısında, bilim insanları çeşitli çözümler üretmektedir. Bahsi geçen çözümler arasında en büyük yeri fosil yakıtlar yerine yenilebilir kaynaklar olarak başlıca enerji ihtiyacımızı karşılamak üzere kullanılmaları gelmektedir [1-3]. Bu bölümde yenilebilir enerji kaynakları kısaca özetlendikten sonra foto elektrokimyasal (PEC) sistemler hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca tez kapsamında kullanılan ince film elektrotlar ve PEC sistemlerindeki kullanımları bu bölümde ele alınacaktır.

1.1 Alternatif Enerji Kaynakları

Dünyadaki nüfusun artması ile birlikte eğitim, sağlık ve gıda başta olmak üzere birçok sektöre olan ihtiyaç artmış ve bu doğrultuda enerji gereksinimi daha fazla hissedilir olmuştur. Yapılan çalışmalarda, mevcut sistemlerin birim kaynak başına ürettiği enerjinin verimi arttırılmaya çalışılırken, tükettiği kaynak miktarı da azaltılmaya çalışılmaktadır. Geline nokta sağlanan verim artışları enerji ihtiyacını karşılamaya yetmemekte olup alternatif enerji kaynaklarının aranmasına neden olmuştur. Bu kaynaklar fosil yakıtlar gibi “tüketilebilen” enerji kaynakları olabileceği gibi “yenilenebilen” enerji kaynakları da küresel enerji ihtiyacını karşılama potansiyeline sahiptir [1, 2, 4, 5, 6]. Tüm bunlara ek olarak bilim insanları enerji ihtiyacındaki artan yüksek talebi karşılayabilmek için doğrudan enerji olarak kullanılabilen kaynaklar (birinci dereceden enerji kaynakları) dışında bu kaynaklardan üretilebilecek ikincil enerji kaynaklarının arayışına da başlamışlardır. Bu tür kaynaklara ikinci dereceden enerji kaynakları denmekte ve birinci derecede enerji kaynaklarının bir yan ürünü olarak ya da doğrudan kendisi kullanılarak oluşturulmaktadır [1, 3, 5, 6].

İnsanlık enerji kaynaklarının tükenebildiğini fark ettiği andan beri alternatif enerji kaynağı arayışına girmiştir. Bir enerjinin yok olmadığı fakat dönüştüğü termodinamik yasalarca gösterilmiş olsa da insanlığın şu anki kapasiteleri enerjisinin kısıtlı bir bölümünü işe çevirebilmekte ve büyük bir kısmını “Entropi” ile kaybetmektedir. Bu yüzden bilim adamları dışarıdan enerji vermeden kullanılabilir yani işe dönüştürülebilir enerji kaynaklarının arayışına girmişler ve bu kapsamda birçok yenilenebilir enerji kaynağını keşfetmişlerdir. Örneğin insanlığın ilk çağlarından beri rüzgâr ve suyu enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Rüzgâr enerjisi, değirmenleri çevirmekte, gemileri hareket ettirmekte kullanılmıştır. Tüm bunlara ek olarak güneş ve yer altı sularının sıcaklıkları da ilk çağlarda ısı kaynağı olarak kullanılmıştır. İnsanlar, kış aylarında güneşe göçerken belki farkında belki değil bu enerjiden yararlanmıştır. Teknoloji ilerledikçe bu kaynaklar basit ihtiyaçların ötesinde en yaygın kullanılan ikincil enerji kaynağını, elektriği, üretmekte de kullanılmış ve oldukça yaygınlaşmıştır [6, 7].

Birincil enerji kaynakları doğrudan işe dönüştürülebilen ya da ikincil enerji kaynaklarının oluşmasında kullanılabilen enerji kaynakları olarak adlandırılır. Bu enerji kaynakları nükleer enerji ve fosil enerji (doğal gaz, petrol, kömür vb.) gibi tekrarı olmayan enerji türleri ile rüzgâr, su, güneş ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji türlerini kapsamaktadır [8, 9, 10].

2014 yılı verileri göstermektedir ki, dünyadaki enerji ihtiyacının %32,57’sini petrol, %23,7’sini doğal gaz, %30,0’unu kömür, %4,4’ünü nükleer enerji, %6,8’ini hidro ve %2,5’ini yenilenebilir enerji oluşturmaktadır [10]. Türkiye’de ise 2014 yılında yaklaşık 125 milyon ton petrol eşdeğerinden fazla yıllık enerji ihtiyacı olduğu rapor edilmektedir. Şu an ki birincil enerji ihtiyacının %35’i doğal gaz, %28,5’i kömür, %27’si petrol, %7’si hidro ve %2,5’i diğer (güneş, jeotermal ve rüzgâr) yenilenebilir kaynaklardan karşılandığı EPDK’nin raporlarında belirtilmektedir [12]. Türkiye’nin elektrik enerjisi ihtiyacı hızla artmakta olup, 2014 yılında 256 TWh olarak kayıt altına alınan ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından yapılan tahminlere göre, 2023 yılında elektrik enerjisi ihtiyacının 414 TWh’a yükseleceği öngörülmektedir [12]. Tüm bu araştırma ve istatistiklerin ışığında alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyacın hızla arttığı görülmektedir.

Güneş enerjisi, diğer bütün enerji türlerinin oluşmasındaki asıl etkidir. Her yıl düzenli olarak Dünya’mıza düşen güneş ışınları ve taşıdıkları enerji başta bitkiler

olmak üzere birçok canlının yaşamını devam ettirebilmesindeki en temel etkidir. Güneş ışınlarının bu yapıcı etkisi insan tarafından da fark edilmiş ve birçok alanda kullanılmaya çalışılmıştır. Başta tarım ve ısınma gibi temel ihtiyaçları gidermek için yararlanılan güneş gelişen uygarlık seviyesinde alternatif ve temiz enerji kaynağı olarak ön plana çıkmıştır. Başta güneş enerjisi fotovoltaik (photovoltaic: PV) sistemlerde ısıtma ve elektrik enerjisi elde etme amacıyla kullanılmıştır. Geldiğimiz teknoloji seviyesinde foto elektrokimyasal sistemler gibi yeni enerji elde edim yöntemleri keşfedilmiştir. Foto elektrokimyasal sistemler, güneşten gelen enerjiyi kullanarak suyu ayrıştırmakta ve ikincil enerji kaynağı olan hidrojeni üretmekte kullanılmaktadır [13].

İkincil enerji kaynakları doğada kendiliğinden bulunmayan fakat diğer enerji kaynakları sayesinde oluşturulabilen enerji kaynaklarına verilen addır. Bu enerji kaynaklarının en önemli özelliklerinden bir tanesi de enerji taşıyıcı özelliklerinin oluşudur. İkincil enerji kaynaklarının başında gelen ve en yaygın enerji türü elektriktir. Elektrik enerjisi depo edilebilir ve birçok birincil enerji kaynağından üretilebilir olması sayesinde dünyada hızla yayılmıştır. Elektrik enerjisinin geldiği nokta ve kullanımının boyutları ülkeler arasında rekabete ve gelişmişlik göstergesine dönüşmüştür.

İkincil enerji kaynaklarından bir tanesi de hidrojendir. Hidrojen kullanımı sonucunda açığa çıkardığı su buharı sayesinde temiz enerji grubunda sayılmakta olup çeşitli araştırma grupları tarafından ciddi bir şekilde üzerinde çalışılmaktadır [14, 15].

Hidrojen, doğası gereği patlayıcı özellikte olmasına karşın özel depolama koşullarında depolanabilmesi ve temiz enerji kaynağı olması nedeniyle önemini korumaktadır. Ayrıca hidrojen enerjisi, fosil enerji kaynaklarından, sudan veya biyolojik canlılardan farklı metotlarla elde edilebilmektedir. Termokimyasal işlemler sırasında özel kimyasallar ve sıcaklık altında fosil yakıtların içerisindeki hidrojen ayrıştırılmaktadır. Termokimyasal yöntemlere doğal gaz (buhar) düzeltimi (natural gas reforming ya da steam methane reforming), kömür gazlaştırma (coal gasification), biyokütle gazlaştırma (biomass gasification) gibi örnekler verilebilir. Sudan hidrojen elde etmek için ise hidroliz yani hidrojen ayrıştırma tekniği kullanılmaktadır. Bu teknikte suyu ayrıştırabilmek ve su molekülündeki hidrojenin bağlarını kırmak için dışarıdan enerji verilmektedir. Bazı bakteri ve alg türleri, kimyasal tepkimeler sonucunda biyolojik yollarla hidrojen üretebilmektedir [16].

Aynı zamanda hidrojen, petrol gibi coğrafik koşullara bağlı olmayıp suyun bulunduğu bölgelerde üretilebilir. Üretildiği kaynağın ve tüketildiğinde de çıkan ürünün su olması sürdürülebilirlik açısından önemlidir.

Özetle dünyada alternatif enerji kaynaklarına ciddi yatırımlar yapılmaktadır. Araştırmalar göstermektedir ki son 5 yıl içerisinde güneş (toplamda 150 milyar\$ ile 2014 yılında en çok yatırım yapılan ve %25 büyüyen) ve rüzgâr (toplamda 99 milyar\$ ile 2014 yılında ikinci en çok yatırım yapılan ve %11 büyüyen) enerjisine olan yatırımlar ciddi oranda artmıştır. Başta Almanya ve İspanya olmak üzere dünya üzerinde birçok ülke güneş enerjisinin önemini kurdukları altyapılarla göstermiştir [17]. Güneş enerjisinin rüzgâr enerjisine göre avantajı öngörülebilir bir üretim sunması ve sürdürülebilirlik maliyetinin düşük olması iken, dezavantajı sadece günün belli saatlerinde çalışabilir olmasıdır. Diğer alternatif enerji kaynaklarına örnek olarak deniz dalgaları, biyo-kütle ve biyo-yakıt, jeotermal ve hidro-enerji sayılabilir [17].

1.2 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri kimyasal tepkime sonucu hidrojen molekülünden su ve elektrik akımı elde eden bir sistemdir. Yakıt pilleri tekli olabileceği gibi çoklu yapıda da olabilir. Tekli yakıt pillerinde pozitif ve negatif elektrotlar ve bu elektrotlar arasında bulunan bir ayıraçtan oluşmakta ve her bir yapıya katman (stack) denmektedir. Çoklu yapı ise yakıt pillerinin birden fazla katmandan oluştuğu zaman verilen addır.

Yakıt pillerin temel çalışma prensibi hidrojen molekülünü bir katalizör yardımıyla parçalamak ve oluşan pozitif yüklü hidrojen iyonları karşıdan gelen oksijen molekülleriyle etkileşime sokmaktır. Bu işlem sırasında açığa zararsız su molekülleri çıkar. Hidrojen moleküllerinin parçalanması sırasında açığa çıkan elektronlar ise bir devre üzerinden akıtılarak doğru akım oluşturulur. Daha sonra bu elektronlar devreyi tamamlayarak tersinir etki için oksijen ve hidrojenin yapısına katılarak suyu oluşturur [18].

1.3 Foto Elektrokimyasal Sistemler

Foto elektrokimyasal sistemler, güneş enerjisini kullanarak su moleküllerini kimyasal elektrolize uğratırlar ve kimyasal tepkime sonucunda hidrojen molekülleri üretirler.

Bu sistemlerin en büyük avantajı hidrojen üretmek için güneş enerjisini kullanmalarıdır.

1.3.1 Foto elektrokimyasal sistemler hakkında genel bilgi

Foto elektrokimyasal yöntemlerle hidrojen üretimi ilk olarak Nature dergisi tarafından 1972 yılında yayınlanmış çalışma ile başlamaktadır [23]. Foto elektrokimyasal yöntemlerde geline son teknolojilerde ise foto anotların yüzey yapılarında ve kaplama çeşitliliklerinde modifikasyonlar yapılarak elektron iletkenliğini arttırmaya, güneşten gelen enerjinin emilimi arttırılmaya ve suyun ayrıştırılması için gerekli olan eşik enerjisi düşürülmeye çalışılmaktadır.

Foto elektrokimyasal yöntemlerin bu kadar ilgi görmesinin nedeni gelecek için ciddi bir potansiyel olmasıdır. Bunun başlıca nedeni, enerji kaynağı olarak güneş enerjisini kullanması ve hammadde olarak suya ihtiyaç duyması (ki bunlar dünya üzerinde birçok ülke için bulunabilir kaynaklardır), sistemin çevreci ve çevre için güvenli olması, büyük ya da küçük sistemler şeklinde kurulabilir olması (ki bu da ihtiyaca göre belirlenebilir) ve basit bir teknoloji olması gösterilebilir [19, 20, 21].

Foto elektrokimyasal sistemler genelde üç çeşittir [19, 20, 21];

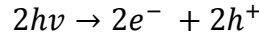
- i) N-tip foto anot ile metal katotların kullanıldığı sistemler ki bu sistemler en yaygın olarak kullanılan ve bu tezde de kullanılan foto elektrokimyasal sistemdir,
- ii) N-tip foto anot ile P-tip foto katottun kullanıldığı sistemler,
- iii) P-tip foto katot ile metal anotların kullanıldığı sistemler ise daha az tercih edilmektedir.

Foto elektrokimyasal sistemler üç ana kısımdan meydana gelmektedir. Bunlar foto anot, foto katot ve elektrolittir. Foto anotlar, üzerlerine düşen güneş ışığı ile birlikte elektron-boşluk çiftleri oluştururlar ve böylece foto anottun yüzeyine temas eden su molekülünü oksitleyerek oksijen molekülü ve pozitif yüklü hidrojen molekülü oluşturur. Daha sonra üzerindeki elektronları dış bir bağlantı ile foto katotta iletir.

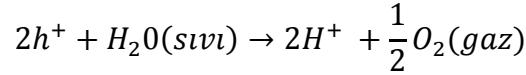
Foto katotlar, dış devreden gelen elektronlar ile solüsyonunun içinden gelen pozitif yüklü hidrojen iyonlarını indirgeyerek hidrojen molekülleri oluşmasını sağlarlar. Foto elektrotlar arasında oluşan potansiyel farkı bir elektrik alanı meydana getirir ve elektrolit, pozitif yüklü hidrojen iyonlarının elektrik alan içerisinde hareket etmesini sağlayacak bir ortam oluşturur [19, 20, 22].

1.3.2 Hidrojen üretim mekanizması

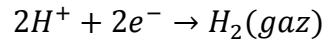
Güneş ışığı foto anot üzerine düştüğü zaman foto anot yüzeyinde elektron-boşluk yapısı oluşur.



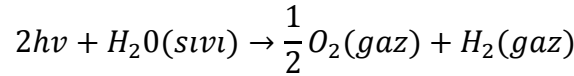
Daha sonra bu boşluklar foto anot yüzeyine temas eden su molekülleri ile etkileşime girer suyun ayrışmasına ve oksijen molekülü ile hidrojen iyonunun oluşmasına neden olur.



Elektronlar dış bir devre üzerinden foto katotta giderken, pozitif yüklü hidrojen iyonları ise elektrik alan yardımı ile solüsyon içerisinde doğrudan foto katotta giderler. Foto katotta varan pozitif yüklü hidrojen iyonları dış devreden gelen elektronlar ile etkileşime girerek indirgenir ve hidrojen molekülünü oluşturur.



Tüm bu tepkimelerin sonucunda toplam tepkimeye bakıldığında hidrojen üretim mekanizması ortaya çıkar.



Tabii bu mekanizmanın gerçekleşmesi için güneş ışığından gelen enerjinin suyun parçalanma potansiyel enerjisine eşit ya da çok olacak şekilde emilmesi gerekmektedir [19, 20].

1.3.3 Foto elektrot özellikleri ve kaplama metotları

Foto elektrokimyasal sistemlerde hidrojen elde edimi foto anot ve foto katotların performansı ile ilişkilidir. Temelde iki özellik hidrojen elde etmede kritiktir. Bunlardan ilki optik özelliklerle güneş enerjisinden en iyi şekilde yararlanmak ve güneş enerjisini iyi bir şekilde soğurmak, diğeri ise kataliz özellikleri ile suyun ayrışmasını kolaylaştırmaktır.

Ayrıca foto elektrokimyasal sistemlerin performansını etkileyen diğer unsurlar ise, güneş ışığı düştüğünde foto elektrotta oluşan elektron-boşluk etkileşimi, negatif ve pozitif yüklerin ayrışması, ayrılan yüklerin farklı yerlere iletimi ve bu iletimin suyun ayrışması için gerekli olan potansiyele ulaşmasıdır. Bu zincir tepkimenin gerçekleşmesi için uygun foto elektrot seçimi büyük önem taşımaktadır [19, 20]. Bu özellikler sayesinde hidrojen üretimindeki verim, üretim ve sürdürülebilirlik

maliyetleri ve dayanıklılık özellikleri değişmektedir. Ayrıca elektrotların elektriksel direnç, korozyon direnci, mikro yapı ve tasarımı, bant genişliği gibi özellikleri yüksek performanslı sistemlerin oluşturulması için anahtar rol oynamaktadır [19].

1.3.4 Foto elektrokimyasal sistemler için verim hesaplamaları

Foto elektrokimyasal sistemlerde yapılan çalışmalar sonucunda verim hesaplamaları hakkında birçok görüş ortaya çıkmıştır. Temel olarak bu verim hesaplamalarının geçerli olduğu koşullar ve durumlar nedeniyle sistemin genel verimini ölçen ve malzemeye özgü verimi ölçen olarak ikiye ayrılmıştır. Bu yüzden bu verim hesaplamaları ayrı ayrı değerlendirilmelidir.

Foto elektrokimyasal sistemler, güneşten aldıkları enerji ile suyu ayrıştırarak hidrojen ve oksijen moleküllerini oluşturur. Birim güneş enerjisinin ayrıştırdığı hidrojen moleküllerine olan dönüşüm oranına güneşten hidrojene dönüşüm verimi (Solar To Hydrogen, STH) denir. Güneşten hidrojene dönüşüm verimi hesaplanırken foto elektrota ve karşıt elektrota herhangi bir dış voltaj uygulanmaz. Bu şekilde sistemin kendi doğal verimi hesaplanmaya çalışılır. Denklem (1.1)'de bu verimin hesaplanması gösterilmektedir. Bu denklemde η_{STH} verimi, J_A güneş yardımıyla elde edilen akımı, V_0 suyun foto elektrolizi (1,23eV) için gerekli olan potansiyeli, η_F hidrojen oluşumundaki Faraday verimini, P_I uygulanan güneş ışığının gücünü ve A foto elektrotun işlevsel alanını ifade etmektedir [21, 22].

Ayrıca yapılan ölçümde verilen ışık kaynağın yansıttığı gerçek ortam koşulu AM1.5G olarak ifade edilmektedir. STH verim ölçümünde bazı kritik unsurlar vardır. Bunlar, foto elektrotların aynı solüsyon içerisinde olması ve bu solüsyonun ayrışma tepkimesini destekleyen (sacrificial) özellikte olmamasıdır. Aksi halde ölçülen verim gerçeği yansıtmayacaktır. Ayrıca bu verim ölçümünde testlerin laboratuvar ölçeğinde test edilmesinden kaynaklı Faraday verimi (η_F) genellikle 1,0 alınmaktadır.

$$\eta_{STH} = \left[\frac{J_A \times V_0 \times \eta_F}{P_I \times A} \right] \quad (1.1)$$

Sistemin genel verimini ölçen STH dışında malzemenin ve sistemin iç karakteristiklerinin verime olan etkilerini ölçmek için alternatif verim hesaplamaları da ortaya çıkmıştır. Bunlardan ilki dışarıdan bir potansiyel uygulanarak ölçülen ABPE (Applied Bias Photon-to-Current) verimidir.

Dışarıdan potansiyel uygulanarak akım oluşmakta ve bu potansiyel ile foto elektroliz potansiyeli arasındaki fark sayesinde fotondan akıma dönüşüm verimi hesaplanmaktadır. Denklem (1.2)'de bu verimin hesaplanması gösterilmektedir. Bu denklemde η_{ABPE} verimi, J_A uygulanan dış potansiyel yardımıyla elde edilen akımı, V_{oc} suyun foto elektrolizi için gerekli olan potansiyeli ($25^{\circ}C$ 'de ve standart hidrojen elektrota göre 1,23V), V_{App} dışarıdan uygulanan potansiyeli ve P_I güneş ışığının gücünü ifade etmektedir [21-23]. ABPE verimi ölçümünde bilinmesi gereken kritik unsurlar, verimin foto anot ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçtüğü ve bu şekilde foto katot üzerinde oluşan etkileşimi ölçüm dışı bıraktığıdır. Ayrıca ayrışma tepkimesini destekleyen solüsyon kullanılabileceği gibi bu tür solüsyonlar ile ara yüzlerde oluşan iyon transferi sınırlanması etkisi gözlenebilmektedir. Aynı şekilde bu verim ölçümünde foto elektrotlar farklı bölmelerde (farklı pH hatta farklı solüsyonlar içerebilen birbirinden ayrı bölümler) yer alabilir.

$$\eta_{ABPE} = \left[\frac{J_A \times (V_0 - |V_{App}|)}{P_I} \right] \quad (1.2)$$

Dışarıdan uygulanan potansiyelle hesaplanan verimlerin en büyük dezavantajı hesaplamaların foto elektroliz potansiyeline kadar ölçülebilir olmasıdır. Hâlbuki yapılan çalışmalar sahip olunan potansiyelin foto elektroliz potansiyeline eş ya da büyük olabileceğini göstermektedir. Bu dezavantajı kaldırma için sistemin kendisi üzerinden bir verim tanımlanarak foto elektrokimyasal sistem (η_{device}) verimi ortaya çıkarılmıştır. Foto elektrokimyasal sistem verimi, sistemin ürettiği hidrojenin enerjisi ile sistemin hidrojeni üretmek ve elektroliz için harcadığı toplam enerjiyi karşılamaktadır. Denklem (1.3)'de bu verimin hesaplanması gösterilmektedir [21-23].

$$\eta_{device} = \left[\frac{J_A \times V_0}{P_I + (J_A \times V_{App})} \right] \quad (1.3)$$

Aynı zamanda V_{App} ifadesi sistemin içerisine dışarıdan uygulanan potansiyelin değerini vermektedir. Referans elektrot kullanılarak yapılan ölçümlerde bu değer referans elektrota göre değişkenlik gösterebildiği için dönüştürülebilir hidrojen elektrot (Reversible Hydrogen Electrode: RHE) şeklinde ifade edilmelidir. Tez kapsamında yapılan tüm ölçümlerde standart Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmış olup dönüştürülebilir hidrojen elektrota dönüşümü Denklem (1.4)'de formüle

edilmiştir ve hesaplanmıştır. Standart Ag/AgCl referans elektrotunun potansiyeli +0,199V'dur.

$$V_{App} = V_{\frac{Ag}{AgCl}} + 0,059 \times \text{pH} + E^0_{Ag/AgCl} \quad (1.4)$$

Sistem verimi (η_{device}) bütünü iyi modellemekle birlikte foto elektrot verimi hakkında bilgi vermemektedir. Bu yüzden foto elektrotlar hakkında bilgi almak için foto elektrot verimi ($\eta_{\text{electrode}}$) kullanılmaktadır. Bu verim ölçümünde dışarıdan uygulanan potansiyel, foto elektrotun bir fotonu iletim bandına göndermesine yetecek kadar ayarlanmıştır. Böylece doğrudan doğruya foto elektrotun verimi ölçülebilmektedir. Denklem (1.5) ile bu foto elektrot veriminin hesaplanması gösterilmiştir. Bu verimde V_{FB} yassı bant potansiyeli ifade etmektedir [21-23].

$$\eta_{\text{electrode}} = \frac{J_A \times (V_0 - |V_{FB}|)}{P_I} \quad (1.5)$$

Her verim ölçümünün kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Bu kapsamda tez içerisinde STH dışındaki her üç verimde ayrı ayrı hesaplanmış ve değerlendirilmiştir.



2. FOTO ELEKTROKİMYASAL SİSTEMLERDE İNCE FİLM KULLANIMI

Güneş enerjisinin kullanımıyla birlikte yaygınlaşan foto elektrot teknolojisi üretim maliyetlerini düşürme ve daha az malzeme ile daha çok güneş enerjisini soğurma ihtiyacı doğmuştur. Bu ihtiyacı karşılamaya yönelik ortaya çıkan ince film teknolojisi n-tip veya p-tip yarı iletken tabakalarının iletken alt taş üzerine (farklı malzemeler olabilmektedir, örneğin cam, levha metal vb.) nano boyutlardan başlayıp mikro boyutlara kadar kaplanmasıdır. Bu sayede az miktarda kaplanan malzeme ile üretim maliyetleri ve malzeme tüketimi düşürülmektedir.

Ek olarak ince film üretimi sırasında etken olan sıcaklık, malzeme miktarı, kaplama süresi gibi birçok parametre kontrol edilerek ince filmin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri yönetilebilmektedir. İnce filmlerin foto elektrokimyasal sistemlerde kullanılması son yüzyılda araştırılmaya başlanmış ve son 25 yılda artan çevresel felaketlerle birlikte hız kazanmıştır. Foto elektrokimyasal sistemlerde kullanımının temeli çevreye ve doğaya zarar vermeden doğal ve ulaşılabilir kaynaklar (örneğin su) üzerinden temiz enerji üretilmesiyle başlamış ve ince film teknolojisi ile hız kazanmıştır.

Foto elektrokimyasal sistemler için ince film teknolojisinin en önemli avantajları ince film şeklinde kaplanmasından kaynaklı olarak az miktarda malzeme ihtiyacı olması, üretim yöntemi olarak çeşitli ekipmanlarla farklı koşullarda üretilebilir olması, farklı kalınlıklarda ve bant genişliklerinde üretilebilmesine bağlı olarak farklı kullanım alanlarına özgü tasarlanması ve temel yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin kontrol edilerek yönetilebilir olması gelmektedir. Tüm bu avantajlarına karşın ince film teknolojisinin henüz laboratuvar ölçeğinde ve düşük verimlerde çalışması ve uzun süreli kullanımda kararlılığını kaybetmesi en büyük dezavantajlarıdır.

2.1 Foto Elektrokimyasal Sistemlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

2.1.1 İndiyum sülfür (In_2S_3) ince film

İndiyum sülfür (In_2S_3 , InS) kaplı foto anotlar, foto elektrokimyasal sistemler arasında foto dirençlerinin düşük olması ve buna bağlı olarak açık devre akımlarının fazla olmasından dolayı performans ve verim açısından benzer birçok foto elektrottan daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu durumun başlıca sebepleri; geniş bant açıklığına sahip olmaları (yaklaşık olarak 2,0~3,7eV aralığında), şeffaflık özelliklerinin iyi olması ve yüksek elektron hareketliliğine (iletkenliğine) imkân vermesi gibi çok temel ve önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca alternatif foto anotlardan kadmiyum ve selenyum içeren foto anotlara kıyasla zehirli bir özelliğinin bulunmaması da çevreci ve temiz enerji olarak ciddi avantajları arasında yer almaktadır [24].

İndiyum sülfür kaplı foto anotların tüm bu özelliklerin dışındaki en büyük özelliği ise alternatiflerine göre daha uzun süre kararlı/stabil kalabilmesidir. Bu durum sayesinde uzun süreli kullanıma imkân verir ve ekonomik olarak diğer foto anotlara kıyasla daha avantajlıdır. Yapılan araştırmalar ve öncül çalışmalar sonucunda üretimi kolay ve maliyeti düşük olan In_2S_3 foto anotların tek başlarına olan yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin kontrol edilerek bu özelliklerin kalınlığa ve solüsyona bağlı olarak performansı nasıl etkilediği ve verimi nasıl değiştirdiği araştırılmıştır.

İndiyum Sülfür (In_2S_3 , InS) foto anotlar geniş bant aralıkları, zehirli kimyasal malzeme içermemesi, optik ve elektronik açıdan iyi özelliklere sahip olması, ışığı geçiren saydam özellikleri ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip olmaları açısından gelecek vaat eden bir malzeme türüdür [24]. Foto elektrokimyasal sistemlerin üzerine artan çalışmalarla birlikte kadmiyum (Cd) ve selenyum (Se) gibi zehirli maddeler içermemesi ve geniş bant aralığı sayesinde ışığın farklı dalga boylarını yakalayabilmesi sayesinde indiyum sülfür ilerleyen çalışmaların odağı haline gelmiştir.

In_2S_3 üretimi birçok farklı yöntem ile yapılabilmektedir. Bu yöntemler arasında; termal buharlaştırma, elektro sentez, atomik dizilim yerleştirme, kimyasal sprey piroliz sayılabilir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre kristal yapılanması iyileştirip dayanımı ve foto korozyon direncini arttırması, optik özelliklerini iyileştirip verimi arttırması veya üretim maliyetini düşürmesi gibi avantajlara sahiptir [24].

Tez çalışmaları öncesinde yapılan ve makalelerle desteklenmiş öncül çalışmalardan bu kısımda bahsedilmektedir. Bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen bilgiler ışığında tezin konusu olan indiyum sülfür foto anot yapıları daha anlaşılır hale gelmiş ve üzerine yoğunlaşma kararı alınmıştır.

İndiyum sülfür üzerine yapılan öncül bir çalışmada literatürlerden elde edilen bilgiler ışığında farklı üretim teknikleri ve gümüş katkısının etkisi incelenmiştir [25-27]. Ultrasonik Sprey Piroлиз yöntemi ile üretilen In_2S_3 örnekleri magnetron saçtırma ile kaplanarak literatürdeki diğer sonuçlar ile karşılaştırılmış ve sonuçların literatürle uyduğu rapor edilmiştir [25-27]. In_2S_3 ince filmlerin gümüş ile kaplanması sonucu değişen yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Gümüş katkılanmış In_2S_3 foto anotlarında gümüş miktarının artışıyla birlikte bant genişliği düştüğü buna karşın foto hassasiyetinin arttığı görülmüştür. Bunun sebepleri arasında gümüş miktarı arttıkça artan elektron iletkenliği vardır. Buna karşın artan gümüş miktarıyla birlikte örnek kalınlığı artmakta ve saydamlık azalmaktadır. Bu durum da örneğin iç direncini arttırmakta ve çoklu anot yapılarında ışık geçirgenliğini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca gümüş kaplanmamış In_2S_3 'ler kübik kristal yapısına sahip iken %100 gümüş kaplanmış In_2S_3 'ler Tetragonal-Ortorombik karışık kristal yapısına dönüşmektedir. Bu kristal yapı değişimleri sonucunda da malzemenin yapısal, optik ve elektronik özellikleri değişmektedir [27].

Kalınlık artışına yönelik yapılan başka bir öncül çalışmada ise, $CuInS_2$ foto anoduna foto korozyon önleyici ve koruyucu olarak 25P, 50P ve 75P kalınlıklarında In_2S_3 eklenerek çoklu katman foto anot yapısı oluşturulmuştur. Transparan iletken oksit (TCO) olarak kullanılan In_2S_3 foto anotları ile sandviç yapısı oluşturulmuştur. Bu sayede foto dirençler düşürülmüş ve yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Öte yandan bu işlem sonucunda In_2S_3 yapısının çoklu sistemlere uygun olduğu ve kalınlık artışının çoklu katman sistemlerinde verimi iyileştirdiği görülmüştür. $CuInS_2$, In_2S_3 katmanları sayesinde yüzeyinden bakır (Cu) kaybetmemiş ve In_2S_3 yapısının ek soğurma kapasitesi sayesinde verimi artmıştır [28].

İndiyum sülfür ince filmlerin yukarıda bahsedilen avantajlarından ötürü ince film güneş pillerinde kullanımı çok fazla çalışılmış olmasına rağmen, fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanımı oldukça sınırlıdır [29-31]. Bu motivasyon doğrultusunda, tez kapsamı olarak indiyum sülfür foto anodun farklı kalınlıklarda ve pH'lardaki elektrolit solüsyonu içindeki performansının ölçülmesine ve veriminin farklı

hesaplama yöntemleri ile saptanmasına karar verilmiştir. Ayrıca yine tez kapsamında indiyum sülfür çinko oksit (ZnO) nano yapıları elektrotlar üzerine kaplanarak performansa olan etkileri araştırılmıştır.

2.1.2 İndiyum sülfür kaplı çinko oksit (ZnO.InS) ince film

Metal oksit yarıiletkenler fotoelektrokimyasal hücrelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Çinko oksit (ZnO) ince filmler ise iyi foto elektrokimyasal özelliklere sahip olmaları, çoklu katman kaplamalarının mümkün olması, farklı ve kolay yöntemlerle yüzey morfolojilerinin yönetilebilir olması gibi avantajlarından ötürü, bu alanda sıkça kullanılmasına ve araştırılmasına neden olmuştur [32].

Çinko Oksit foto elektrotların foto elektrokimyasal özellikleri kesin olarak anlaşılamamış olsa da farklı yüzey morfolojileri sayesinde üzerine kaplanacak özel yapılarla birçok farklı alanda kullanılabileceği öngörülmektedir. Yüzey alanlarındaki farklılıklar sayesinde ışık soğurma kapasitesinde artış, geniş yüzey alanları oluşturulması ile tepkime verimliliğinde artış, parçalı yüzey alanları sayesinde yük birikimlerinden kaynaklı kapasitansların yönetilmesi, farklı kaplama yöntemleri ile özel duyarlılık alanları oluşturma gibi çeşitli alanlarda kullanılmakta ve kullanılması planlanmaktadır [33-35].

Çinko Oksit yapıları üzerine yapılan öncül çalışmalarda Çinko Oksit yapıları üzerine nano çubuk büyütülmüş, tavlama yapılmış ve gümüş kaplanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda tavlama yapılan örneklerin en az akım üretkenliğine sahip olduğu görülmüştür. Bunun başlıca sebebi foton enerjisini soğurmada büyük öneme sahip olan nano çubukların iğnemi yapıdan düz yapıya dönüşmesidir. Bu düz yapıya geçiş tavlama sırasında büyüyen tanecik kristal yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca çalışmanın devamında bu örnekler gümüş adacıklarla kaplanmış ve bu şekilde yük ayrışması ve transferi kolaylaştırılmaya çalışılmıştır. Sonuçlar gümüş katkısının akım üretkenliğini büyük oranda arttırarak verimi %1,45 seviyelerine yaklaştırması olmuştur [36].

Farklı çinko oksit morfolojileri daha önce kimyasal banyo depolama yöntemi ile üretilmiştir. Bu çalışmada verim ve foto korozyona karşı direnci arttırmak üzere yüzey yapısı iğneli, plakalı, küresel vb. yapılara dönüştürülmeye çalışılmıştır. Yüzey alanı arttıkça foton enerjisinin soğurulması, yük transferi ve ayrışması arttığı gözlenmiştir. Ayrıca yüzey morfolojisini etkileyen önemli bir unsur da şeffaf iletken alt camın (FTO) hidrofilik yapıya getirilmesi olduğu ortaya çıkmıştır. Hidrofilik özellikteki alt

cam üzerine uygulanan kaplama işlemleri daha homojen olmakta ve yüzeye daha iyi tutunduğu ortaya çıkmıştır [37].

Çinko oksit üzerine yapılan çalışmalardan çıkan iyi sonuçlardan dolayı bu alana yoğunlaşmış ve bu tez kapsamında üç boyutlu çinko oksit nano yapısının farklı pH değerindeki davranışı incelenmiştir. Ayrıca bu nano yapılar üzerine spreyle piroliz yöntemi ile indiyum sülfür kaplanarak katmanlı yapı oluşturmasıyla dayanım, foto elektrokimyasal özellikler ve verim üzerindeki etkisi incelenmiştir.





3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Üretim Yöntemleri

3.1.1 İndiyum sülfür foto elektrotların üretimi

Foto anotlar çeşitli üretim yöntemleri ile hazırlanabilmektedir. Deneyleerde kullanılan indiyum sülfür foto anodu laboratuvar koşullarında Ultrasonik Sprey Piroiliz (UPS) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.1’de örneklerin hazırlandığı ultrasonik sprej piroliz cihazı ve ana bileşenlerinin fotoğrafı gösterilmiştir. Ultrasonik sprej piroliz yönteminin oda koşullarında üretim yapılabilmesi, örneklerin sahip olduğu karmaşık yüzeyleri kolaylıkla kaplayabilmesi, tüketilen solüsyon miktarının diğer solüsyon tabanlı üretim yöntemlerine kıyasla daha az olması, yüzeyleri yüksek homojenlikte kaplayabilmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Ayrıca sprej piroliz yöntemi endüstriyel boyutta üretim için uygun bir adaydır [38-40].



Şekil 3. 1: Ultrasonik sprej piroliz cihazının fotoğrafı.

İndiyum sülfür ince filmler indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplanmış cam alt taşlar üzerinde oluşturulmuştur. 0,5 cm kalınlığında cam alt taşlar, 3 cm boyunda 1 cm

genişliğinde kesilerek temizlenmiştir. İndiyum sülfür ince filmler, hazırlanan camlar üzerine 300 °C 'de, 1 ml/dk sıvı gönderme debisi ile yollanan ve 10 mM indiyum klorür (InCl_3) ve 80 mM tiyoüre (NH_2CSNH_2) içeren % 50 metanol ve % 50 saf su çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Filme kalınlıkları püskürtücü başlığın geçiş sayısı (Pass-P) değiştirilerek kontrol edilmiştir.

3.1.2 İndiyum sülfür kaplı çinko oksit foto elektrotların üretimi

Çinko oksit (ZnO) nano yapılar florin katkılı kalay oksit (FTO) alttaşlar üzerine kimyasal banyo depolama yöntemi ile hazırlanmıştır [41]. Öncelikle FTO alttaşların yüzey ıslanabilirliklerini arttırmak için potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Öncelikle örnekler 40ml saf suda çözdürülmüş 2gr KOH ve 60ml izopropil alkolden oluşan çözeltide 3 dakika sonike edilir. Sonrasında 10 dakika saf suda sonike edilerek arındırılır. Bu işlem sonrasında çinko oksit kaplama işlemine hızlıca geçilmesi önemlidir. Aksi halde FTO hidrofilik özeliğini zamanla kaybetmektedir.

ZnO kaplamak için 12,060gr üre, 2,195gr çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 200ml saf suda çözdürülür. Daha sonra pH 4,8 ile 4,9 arasında olacak şekilde asetik asit ile solüsyonun pH seviyesi ayarlanır. Yüzeyi hidrofilik hale getirilen FTO örnekler bu solüsyon içerisinde 105 °C'de 3 saat bekletilerek yüzeyinin beyaz bir görünüm alması sağlanır. Fırından çıkarılan örnek saf suda durulandıktan sonra kalsinasyon işlemi için 300 °C'de 30dk boyunca tavllanır. ZnO kaplı camlar üzerine indiyum sülfür tabakası yukarıda açıklanan parametreler kullanılarak spreylendirilerek piroliz yöntemi ile kaplanmıştır. Tüm örnekler hazırlandıktan sonra foto elektrokimyasal karakterizasyonlarda kullanılmak üzere gümüş kontak oluşturularak hazırlanmaktadır.

3.2 Karakterizasyon Yöntemleri:

3.2.1 Yapısal karakterizasyonlar

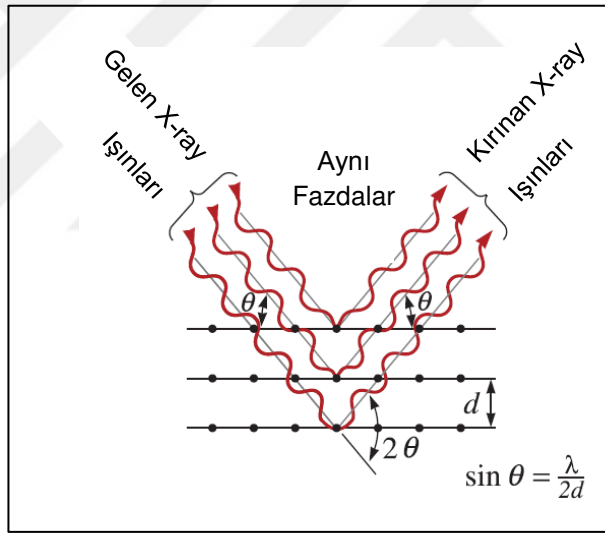
3.2.1.1 X-ışını kırınım yöntemi (XRD)

Tek dalga boylu X-ışını malzemenin içerisindeki aynı genliğe sahip atomik boşluğa çarpar ve her yönde dağılır. Eğer x-ışınları belirli bir açıda ve belirli bir kristografik yüzeye hedeflenirse bu x-ışınları dağılmak yerine daha odaklı olarak yansır ve buna

kırınım denir. Bir kırınımın gerçekleşebilmesi için Bragg Yasasına uygun davranması gerekir.

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.1)$$

θ açısı, gönderilen x-ışını ile kırınıma uğrayan x-ışını arasındaki açıdır. λ , x-ışınlarının dalga boyunu ifade etmektedir. d_{hkl} ise yüzeydeki düzlemsel boşlukların arasındaki mesafedir ve bu değer yansıyan x-ışınlarının odaklanmasında sağlar. Ölçülen 2θ açısı ile malzemenin kırınımı ve yüzey karakterizasyonu hesaplanabilir. Kristal yapısı ve yönelimi, malzeme içerisindeki tanecik yapısı ve yönelimi bu karakterizasyonlardan en önemlileridir. Kristal yapı tekse veya farklı fazda malzemeleri içeriyorsa bu ölçüm yönteminin süresi uzamaktadır. Şekil 3.2’de x-ışını ışınlarının yansımaları gösterilmiştir [42, 43].

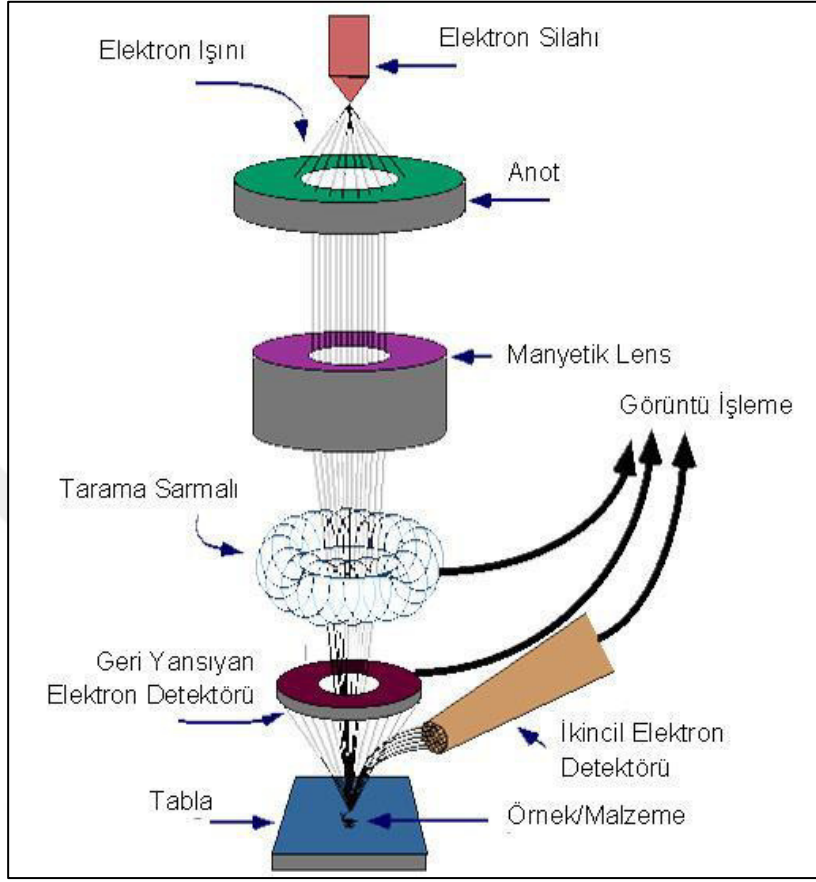


Şekil 3. 2: X-ışınlarının yansımaları [43].

3.2.1.2 Taramalı elektron mikroskop yöntemi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, kinetik enerjisi bilinen yüksek enerjili elektronları malzeme üzerine gönderir daha sonra geri yansıyan ve ikincil elektronların enerjisini ölçerek malzemenin yüzey topolojisini, morfolojisini ve çoklu fazlarını ölçer. Ayrıca ek üniteler yardımı ile elektron-malzeme etkileşimi sayesinde malzemenin yüzey topografisi, morfolojisi, kimyasal kompozisyonu, kristal yapısı ve yönelimi hakkında da ölçümler yapabilir. Malzemenin belirli bir bölgesinde çalışarak ölçümlerini iki boyutlu sonuçlar şeklinde verir [44, 45].

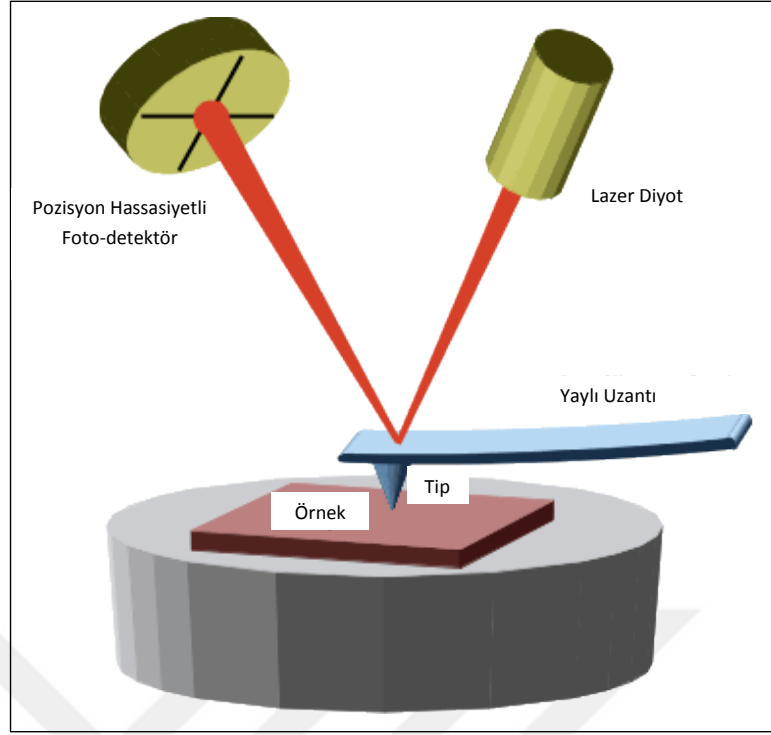
Taramalı Elektron mikroskobu elektronları mercekle sayesinde istenilen bölgeye yoğunlaştırırken manyetik lensler sayesinde hızlandırarak enerjilerini artırır. Şekil 3.3’de taramalı elektron mikroskobunun bir şematiği gösterilmiştir [46].



Şekil 3. 3: SEM cihazının şematik gösterimi [46].

3.2.1.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu yüzey yapısının ve topografisinin öğrenilmesinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bir uzantı uçundaki iğneye (tip) yansıtılan lazer ışınları, yüzeyin topografisine ve atomik çekim/itim kuvvetlerine göre inip çıkan iğne üzerinden yansır. Yansıyan bu ışınlar daha sonra işlenerek yüzeyin yapısı ve pürüzlülüğü hakkında bilgi verir. Bu metot sayesinde yüzey yapısı üç boyutlu tespit edilmekle kalmaz aynı zamanda bu yüzeyin yapısı hakkında sayısal verilerde elde edilir [47-49]. Şekil 3.4’de atomik kuvvet mikroskobunun bir şematiği gösterilmiştir [50].



Şekil 3. 4: AFM cihazınınş gösterimi [50].

3.2.1.4 Raman spektroskopisi (RAMAN)

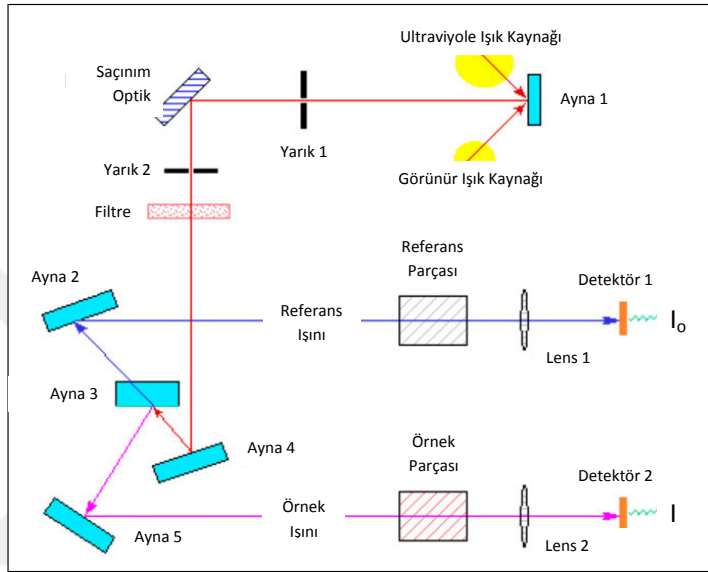
Raman spektroskopisi, belirli bir dalga boyu aralığında gönderilen ışının molekül yapısından yansması ya da saçılması sonucunda o moleküle özgü atomik bağların izini yakalamayı amaçlayan bir karakterizasyon cihazıdır. Her molekülün kendisine has atomik bağ kırınımı olduğu için Raman spektroskopisi bu özel bağ kırınımını yakalayarak o molekül hakkında yapısal bilgi vermektedir. Foto elektrotların molekül yapısı içerisindeki bağların incelenmesi ile kristal yapısı ve moleküler oluşumu hakkında bilgi toplanmaktadır. Bu şekilde elde edilen foto elektrotun istenilen özellik ve yapıda olup olmadığı anlaşılmaktadır [51, 52].

3.2.2 Optik karakterizasyonlar

3.2.3 Ultraviyole ve görünür ışık spektroskopisi (UV-VIS)

Her malzemenin kendisine has ışığı soğurma ve geçirme özelliği vardır. Ultraviyole-görünür ışık spektroskopisi sayesinde malzemelerin bu özellikleri ölçülmekte ve ışığın taşıdığı enerjinin ne kadarının soğurup ne kadarının geçirildiği tespit edilmektedir. Ultraviyole-görünür ışık spektroskopisinde ışık kaynağından gönderilen ışınlar özel mercekler sayesinde kırılmakta ve iki farklı hat üzerinden biri referans biri malzeme

olan yüzeylere gönderilmektedir. Daha sonra bu yüzeylerden geçen ışınlar tespit edilerek arasındaki farka göre malzemenin ışının ne kadarını emdiği ne kadarını geçirdiği tespit edilir. Bu ölçüm sayesinde malzemelerin ışık geçirgenliği, soğurma kabiliyeti ve saydamlıkları hakkında bilgi edinilirken, yarı iletken saydam malzemelerin bant genişlikleri tespit edilmektedir. Ölçülebilen ultraviyole ışık bölgesi 200-400nm civarında iken görünür ışık bölgesi 400-800nm’de bulunur [53, 54]. Şekil 3.5’de ultraviyole ve görünür ışık spektroskopisi bir şematığı gösterilmiştir [54].



Şekil 3. 5: UV-VIS spektroskopisi cihazının şematik gösterimi [54].

Bir yarı iletkenin soğurma kapasitesini bilmek o yarı iletkenin verimi hakkında önemli bir bilgidir. Bunun için yapılan çalışmalarda UV-VIS spektroskopisi kullanılmakta ve referans ile malzeme arasındaki geçirilen/geçen ışık şiddeti (I) farkından soğurma kapasitesi hakkında bilgi edinilmektedir. Soğurma kapasitesi a, referans ışık şiddeti I₀ ve malzeme ışık şiddeti I olarak ifade edilmektedir. Denklem (3.2)’de soğurma kapasitesinin hesaplanması gösterilmiştir [54].

$$a = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.2)$$

3.2.3.1 TAUC denklemi ve yarı iletkenlerde bant genişliği hesabı

Yarı iletken malzemelerin soğurma katsayısı bilindiğinde yarı iletkenin bant aralığı hesaplanabilmektedir. Yarı iletken malzemenin mikro yapısına göre bant genişliği ve soğurma kapasitesi değişmektedir. Direkt yasak bölge enerjili yarıiletkenlerde

hv foton enerjisini, A sabit bir katsayıyı, E_g enerji bant aralığını, α malzemeye özel bölgedeki soğurma katsayısını, h Planck sabitini ve ν titreşim frekansını ifade etmektedir. n ifadesi malzemenin doğal yapısına göre değişmekte olup geçişe direkt izin verilen malzemeler için $\frac{1}{2}$ olarak alınır. [27, 55, 56].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.3)$$

3.2.4 Foto elektrokimyasal karakterizasyonlar

3.2.4.1 Foto hassasiyet ölçümü

Foto hassasiyet bir örneğin aydınlanmaya verdiği tepki olarak tanımlanabilir. Foto hassasiyet arttıkça ışık ile daha fazla foton jenerasyonu olduğu söylenebilir. Bu da kuantum verimini artırır. Aydınlık ortamdaki akım yoğunluğu (I_l) ile karanlık ortamdaki akım yoğunluğunun (I_D) farkının karanlık ortamdaki akım yoğunluğuna olan oranı foto hassasiyetin ölçütüdür [27].

$$\text{Foto hassasiyet} = \frac{I_l - I_D}{I_D} \quad (3.4)$$

3.2.4.2 Elektrokimyasal direnç ölçümü

Foto elektrotların verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri de solüsyon ile elektrot arasında oluşan elektron-boşluk çiftlerinin birbirinden ayrılmasını sağlayan hareket ve sistemin buna karşı gösterdiği dirençtir. Referans elektrot kullanılan foto elektrokimyasal sistemlerde üç ana direnç kaynağı vardır.

Elektrot yüzeyinde oluşan elektronların dış devreye akmasına karşı oluşan elektrotun iç direnci, solüsyonun elektrot yüzeyinde birikmesinden kaynaklı solüsyonun yük transferine karşı kapasitif davranması ve elektrotun yüzeyi ile solüsyon arasındaki yük transferine solüsyonun gösterdiği direnç üç ana direnç kaynağı olarak gösterilmektedir. Bu özellikler elektrotta, solüsyona, sıcaklığa, yük konsantrasyonuna, elektrot yüzey pürüzlülüğüne ve başka birçok parametreye bağlıdır. Bu parametrelerden en etkin olanını belirlemek ve çözüm geliştirmek için elektriksel direnç ölçümü (Nyquist Grafiği) yapılmaktadır. Bu ölçümlerin sonucunda sistemin basitleştirilmiş eş değer devresi çıkarılır [57].

3.2.4.3 Elektrokimyasal kapasitans ölçümü

Foto elektrokimyasal sistemlerde, foto elektrotlar ile elektrolit arasında bir yük transferi olmaktadır. Bu yük transferi sırasında foto elektrotun yüzeyinde yük dağılımına bağlı olarak bir kapasitans oluşur ve yük transferinin zorlaşmasına neden olur. Elektrokimyasal kapasitans ölçümü (Mott-Schottky) uygulanan potansiyel altında oluşan kapasitansın ölçülmesine ve sistemin foto elektrokimyasal kinematiğinin çıkarılmasına imkân verir [58, 59].

3.2.4.4 Elektrokimyasal dayanım ve akım yoğunluğu değişimi ölçümü

Elektriksel dayanım ölçüm, bir foto elektrotun solüsyon ortamı içerisinde iken aydınlık ya da karanlık koşullar altında performansını sürdürülebilirlik eğilimini ifade etmektedir. Bir foto elektrotun sürdürülebilirliği birçok etkenden etkilenebilmektedir. Örneğin, foto elektrotun uygun olmayan pH'da bir solüsyon içerisinde kullanılması, üzerinden fazla veya ters akım geçirilmesi, yanlış solüsyon nedeniyle ara yüzeylerinde kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi gibi birçok etken foto elektrotun bozunarak performansı sürdürmemesi hatta tamamen işlevsiz hale gelmesine neden olabilmektedir. Elektriksel dayanım ölçümlerini bir diğer amacı ise uzun süreli kullanımlarda foto elektrotun performansındaki değişimin gözlenmesidir. Bunun için tez kapsamında farklı sürelerde tekrar eden birçok aydınlık/karanlık akım yoğunluğu-potansiyel ölçümü yapılmış ve performanstaki değişim incelenmiştir.

Performanstaki değişimin bir diğer ifadesi ise aydınlık ortamdaki akım yoğunluğunun zamana ya da bir önceki akım yoğunluğuna bağlı değişimini gösteren akım yoğunluğu değişim ölçümüdür. Bu değişim Denklem (3.5)'de ifade etmektedir.

$$\Delta J = \frac{J_{A,n} - J_{A,n+1}}{J_{A,n}} \quad (3.5)$$

Bir foto elektrotun elektriksel dayanımı iyi olması beklenirken zaman bağlı akım yoğunluğu değişiminin düşük olması istenir [37].

3.2.4.5 Elektriksel duyarlılık

Elektriksel duyarlılık, ışık altındaki foto anotun cevap verme eğilimi ifade etmektedir. Bir foto elektrotun aydınlık ve karanlık anda ölçülen potansiyel farklarının verilen ışık gücüne olan oranını ile hesaplanmakta olup Denklem (3.6)'da gösterilmektedir. Aydınlık ile karanlık arasındaki potansiyel fark ne kadar büyükse foto elektrotun ışık

altındaki duyarlılığı o kadar büyüktür. Elektriksel duyarlılığın yüksek olması foto elektrotlar için istenen bir özelliktir ve verimi doğrudan etkilemektedir [37].

$$R = \frac{J_A - J_K}{P_{in}} \quad (3.6)$$

Denklem 3.6'da ifade edilen J_A aydınlık koşul altındaki akım üretkenliğini, J_K karanlık koşul altındaki akım üretkenliğini ve P_{in} aydınlık koşulu sağlamak için uygulanan ışık gücünü ifade etmektedir.





4. İNDİYUM SÜLFÜR (In₂S₃) KAPLANMIŞ FOTO ANOTLARIN FOTO ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ ÖLÇÜLMESİ

İndiyum sülfür (In₂S₃) kaplı foto anotlar ile ilgili deneysel çalışmalar iki ana başlığa ayrılmıştır. Bunlardan ilki kaplama kalınlığının indiyum sülfür kaplı foto anottun performansını ne ölçüde etkilediğini gözlemlemektir. Diğeri ise en uygun kalınlıktaki foto anotun farklı pH'larda verdiği tepkinin ölçülmesidir. Böylece foto elektrokimyasal sistemler içerisinde kullanılması durumunda hidrojen üretiminin foto anot kalınlığına ve solüsyon pH'ına bağlı olarak nasıl arttırılabileceği üzerinde bilgi toplamak ve verimini arttırmak amaçlanmıştır.

4.1 Giriş

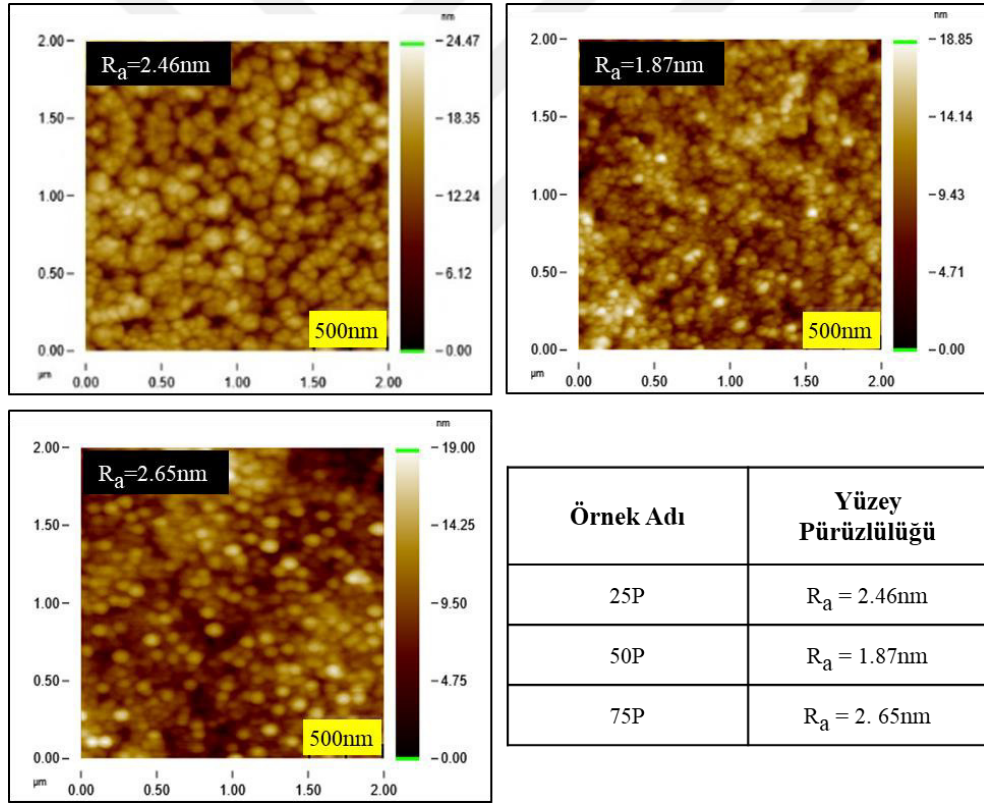
Foto anot olarak kullanılan indiyum sülfür (In₂S₃) kaplı foto anotların kalınlığa bağlı değişen yapısal, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu özelliklerin fotoelektrokimyasal özellikler üzerine olan etkilerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. İndiyum sülfür kaplı foto anotların sahip olduğu özelliklerden şeffaflık ve elektron iletkenliği gibi birçok özellik kaplama miktarına göre değişim göstermektedir [60]. Yapılan deneysel çalışmalar ile bu değişimlerin verim üzerindeki etkisi incelenmiş ve en uygun kalınlığın belirlenmesi için çalışılmıştır. İndiyum sülfür foto anotlar paso sayılarına, başka bir deyişle kaplama kalınlıklarındaki artışa göre 25P, 50P ve 75P olarak adlandırılmıştır.

4.2 İndiyum Sülfür Foto Anodun Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

İndiyum sülfür ince filmlerin yüzey özellikleri AFM analizi ile kontrol edilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere tüm örnekler homojen olup noktasal boşluk ve çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir. Örnek kalınlığı ile yüzey morfolojisi arasında direkt bir ilişki olmamakla birlikte yüzey pürüzlülüğünün en fazla olduğu örnek 75P'dir. Bu durumun paso sayısının artması ile birlikte yüzeyde daha fazla malzeme depolanmasından

kaynaklandığı düşünülebilir. Genel olarak yüzey pürüzlülüğünün artması ile yansımının azalması dolayısıyla daha fazla ışık soğurulmasının gerçekleşeceği sonucuna varılabilir. Bu durumun da elektron-boşluk çifti sayısının artmasına sebep olması beklenir. Öte yandan özellikle yoğunluğu düşük filmlerde heterojen yüzey özellikleri kısa devre veya yüzeysel direnç farklılıklarından ötürü performans düşüşlerine sebep olabilir.

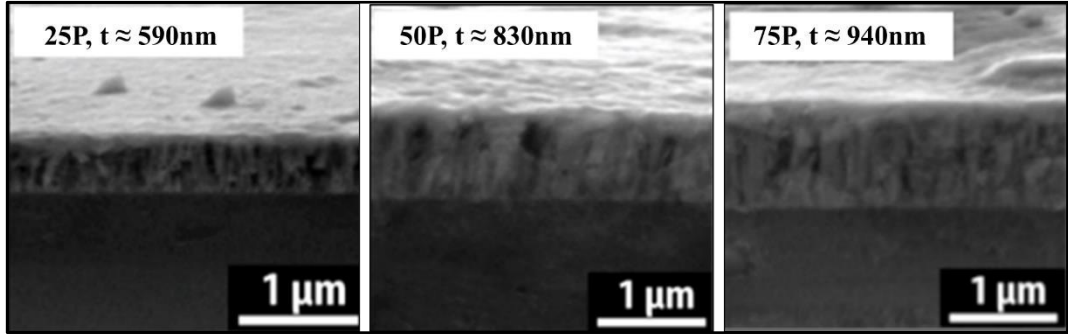
Farklı paso sayılarında kaplanan örneklerin kalınlıkları ise kesit alanı SEM görüntülerinden saptanmıştır (Şekil 4.2). Bu sonuçlar ışığı altında, beklendiği üzere paso sayısının artması ile örnek kalınlığı artmıştır. Bu doğrultuda 25 P örneğinde yaklaşık 590 nm olan kalınlık 75 P örneği için 940 nm'ye ulaşmıştır. Ayrıca burada kayda değer bir bulgu da paso sayısının artması ile kalınlığın lineer olarak artmamasıdır. Kaplama hızı paso sayısının artması ile azalmaktadır.



Şekil 4. 1: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile AFM görüntüleri.

Bu durum kalınlaşan örneklerde ısı transferinin yavaşlaması bu yüzden de yüzeyde film oluşum hızının düşmesi ile açıklanabilir. AFM bulgularını destekleyici şekilde

SEM görüntülerinde de herhangi bir çatlak ya da noktasal boşluk oluşumuna rastlanmamıştır.



Şekil 4. 2: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile SEM görüntüleri.

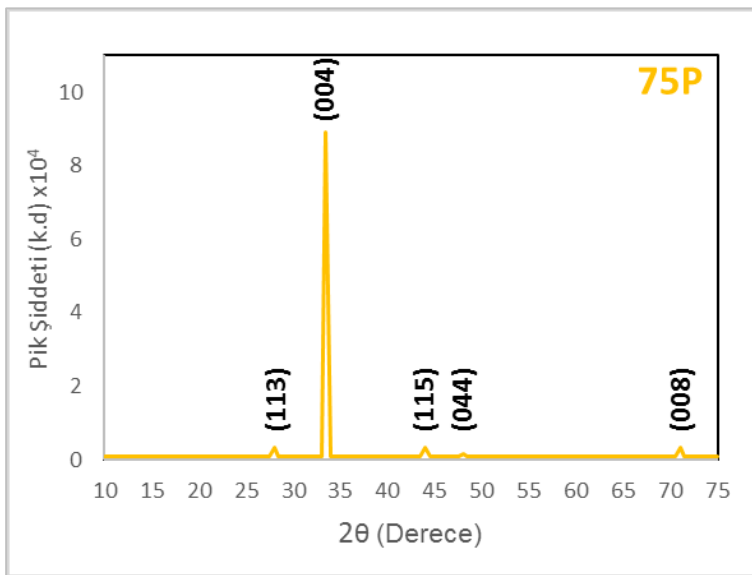
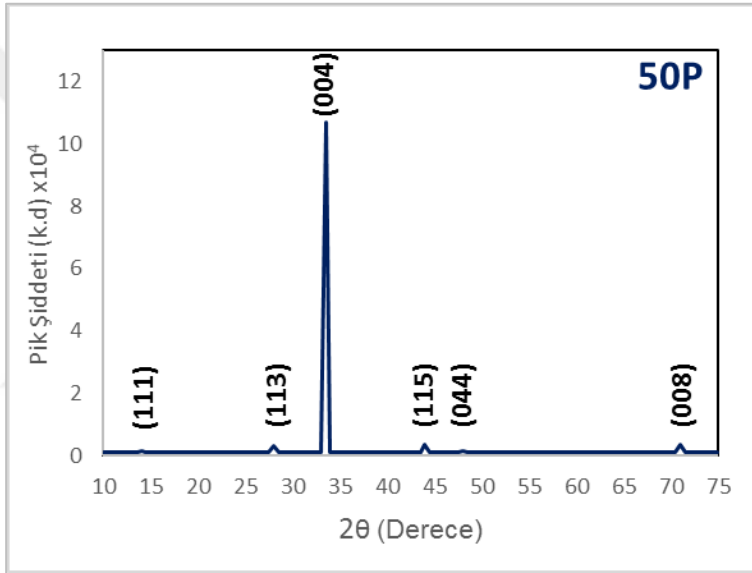
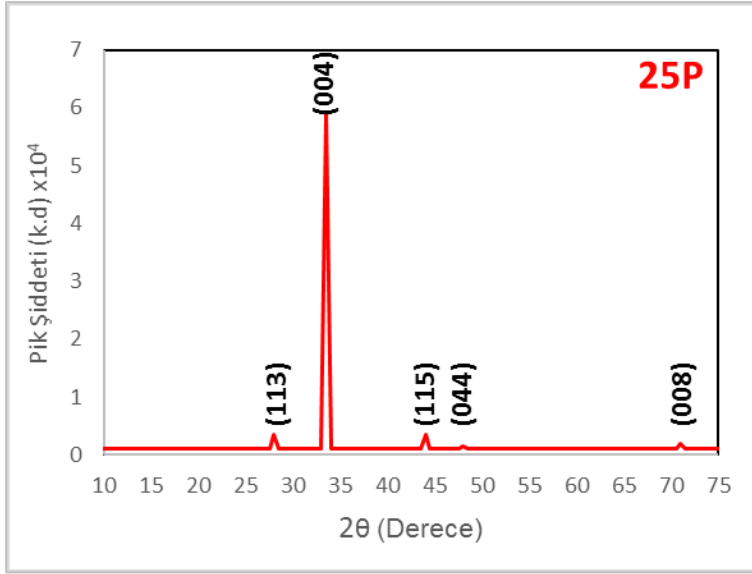
4.3 İndiyum Sülfür Foto Anodun Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Örneklerin AFM ve SEM görüntüleri alınıp incelendikten sonra istenilen yüzey topografisine ve belirlenen yüzey kalitesine sahip olduklarına karar verilmiştir. Örneklerin kristal yapısı ise X-ışınları kırınım yöntemi ve Raman analizi ile saptanmıştır. Şekil 4.3’de örneklerin X-ışını kırınım yöntemi ile elde edilen ışın şiddeti-kırınım açısı grafiği gösterilmektedir. Kırınımın en yüksek olduğu noktaların verisi ise Çizelge 4.1’de belirtilmiştir. JCPDC veri bankasındaki 31-1238 dosya numarasındaki kırınım açıları ile karşılaştırılarak elde edilen örneklerin ana oluşumunun kübik beta indiyum sülfür kristal yapısında olduğu sonucuna varılabilir [61].

Örneklerin ışın şiddetleri karşılaştırıldığında ise kaplama kalınlığının artması ile genel bir trend olarak şiddetin arttığını görmekteyiz. Bu durum kaplama kalınlığına bağlı olarak kaplama süresinin dolayısıyla örneklerin sıcak ortamda bekleme süresinin artması ile ilintilendirilebilir.

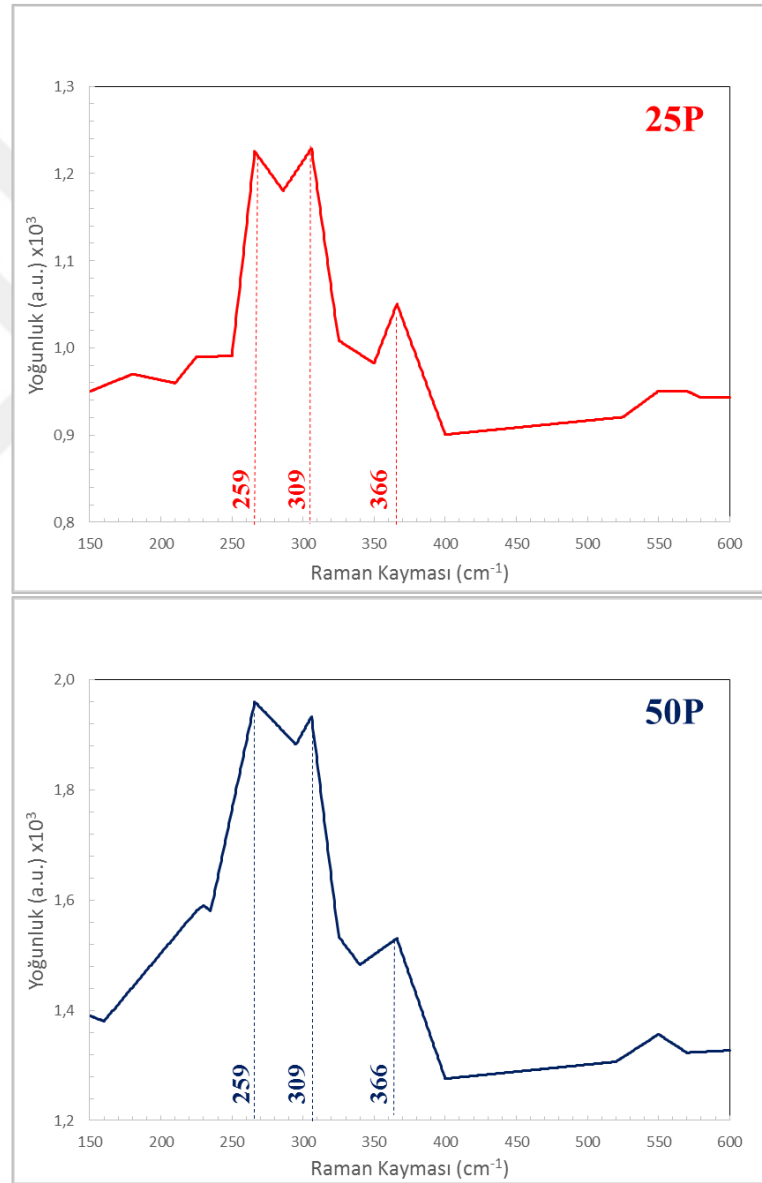
Çizelge 4. 1: XRD ölçümlerinin tablosu.

Örnek	Işın Şiddeti ($\times 10^4$) (Yaklaşık değer)	Kırınım Açısı ($^\circ$)	Düzlem
25P	5,7	33 (2θ)	(004)
50P	0,3	33 (2θ)	(004)
75P	8,9	33 (2θ)	(004)

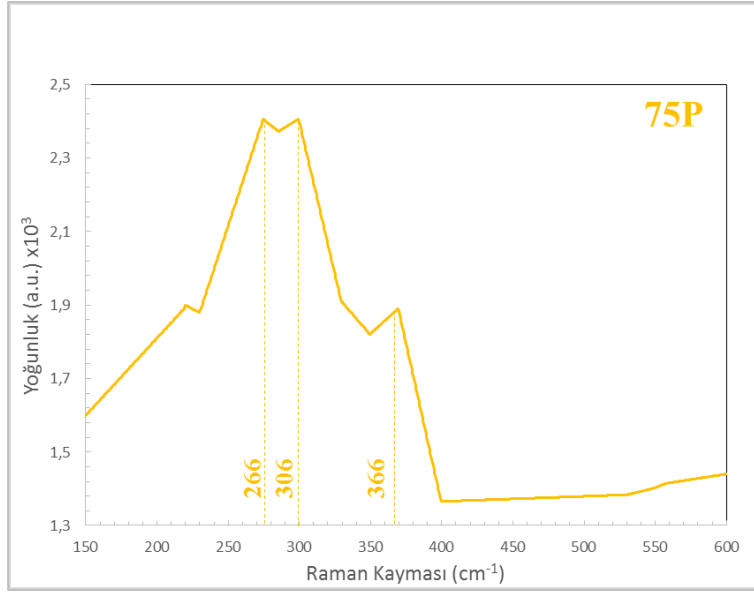


Şekil 4. 3: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile XRD ölçümleri.

Örneklerin raman spektrofisi incelenirken benzer çalışmanın Sall ve ekibi [62] tarafından yapıldığı ve beta In_2S_3 'un 268, 329 ve 369'da rapor edildiği görülmektedir. Şekil 4.4'deki raman spektrofisine bakıldığında elde edilen değerlerle benzer olduğu görülmektedir. Bu bilgilerin ışığında elde edilen foto elektrotların peak değerlerinin, literatürle desteklenen çoğunluk yapısının beta In_2S_3 yapıda olduğuna karar verilmiştir [62, 63].



Şekil 4. 4: 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile RAMAN ölçümleri.



Şekil 4. 4 (devamı): 25P, 50P ve 75P örnekleri için sırası ile RAMAN ölçümleri.

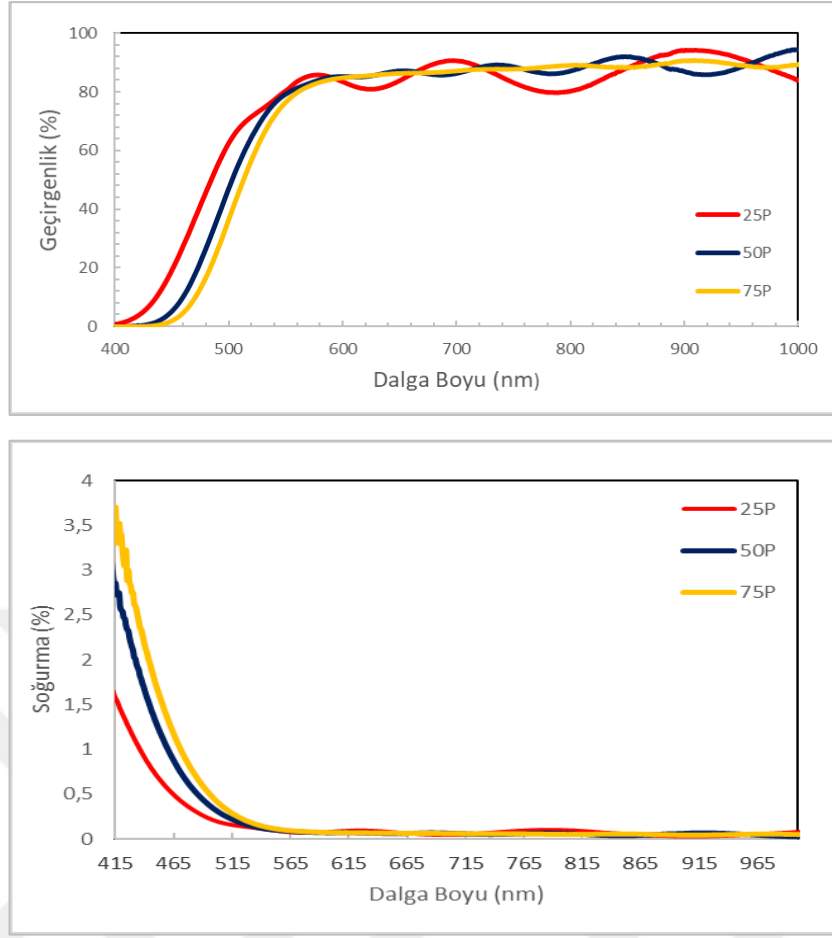
4.4 İndiyum Sülfür Foto Anottun Optik Özelliklerinin İncelenmesi

İndiyum sülfür foto anot örneklerinin yapısal karakterizasyonları kontrol edilmiş ve optik karakterizasyon için uygun olduğu değerlendirilmiştir. Bu şekilde örneklerin verim ölçümlerini etkileyecek herhangi bir yapısal veya optik sıkıntı olmadığı düşünülmektedir.

Örnekler optik geçirgenliklerinin belirlenebilmesi için 400-1000nm aralığındaki dalga boyunda yani görünür ışık bölgesinde sırasıyla ultraviyole ve görünür ışık spektroskopisine (UV-VIS) sokulmuş ve ölçümler alınmıştır. Optik geçirgenlik ölçümleri sonucunda foto elektrotların dalga boyu ve soğurma katsayıları hesaplanmakta ve foto elektrokimyasal verimleri hakkında önemli bilgiler edinilmektedir. Geçirgenlik ve soğurma grafiği Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

Optik geçirgenlik ile soğurma arasındaki bağlantı Denklem (4.1) ile gösterilmiştir [64].

$$\alpha = \frac{1}{d} \log_{10} \frac{1}{T} \quad (4.1)$$



Şekil 4. 5: 25P, 50P ve 75P örnekleri için optik geçirgenlik ve soğurma grafikleri.

Soğurma katsayısı bilinen bir foto elektrotun bant genişliği hesaplanabilir. Bant genişliğinin hesaplanabilmesi için bir elektronun iletim ve değerlik bantları arasındaki hareket için gerekli olan enerji ihtiyacı bilinmelidir. Bu enerji ihtiyacı Denklem (4.2) ile hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (4.2)$$

Bu denklemden $Ah\nu$ ve $h\nu$ grafiği çizilerek eğim hesaplandığında eğimin $h\nu$ 'yi kestiği nokta foto elektrotun bant genişliğini verecektir. Farklı bir hesaplama yöntemi olarak Soğurma-Dalga Boyu grafiğinde ölçülen grafiklerinin hareketli eğiminde dalga boyunu kesti nokta Denklem (4.3)'de yerine koyulabilir ve her bir örneğin yaklaşık enerji bant aralığı hesaplanabilir.

Çizelge 4.2'de örneklerin hesaplanan enerji bant aralıkları gösterilmiştir [65].

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.3)$$

Soğurma yarı iletkenler için enerji bant aralığını tanımlaması açısından önemlidir. Eğer uygun bir enerji bant aralığı kullanılmazsa soğrulan enerji elektronları iletim bandından değerlik bandına taşımak yerine ısı enerjisi olarak depo edilir ve verim kayıplarına neden olabilir. O yüzden belirli ve kontrol edilebilir enerji bant aralıkları kullanılmalıdır.

Çizelge 4. 2: 25P, 50P ve 75P örnekleri için enerji bant aralık ölçümleri.

Örnek Adı	Örnek Kalınlığı	Planck Sabiti	Işık Hızı	Kesme Dalga Boyu	Enerji Bant Aralığı
	nm	h (eVsn)	C (m/sn)	λ (m)	E (eV)
25P	590	4,135 x10 ⁻¹⁵	3 x10 ⁸	470 x10 ⁻⁹	2,64
50P	830			480 x10 ⁻⁹	2,59
75P	940			495 x10 ⁻⁹	2,51

Örneklerin enerji bant aralıklarına bakıldığında 2,6 eV civarında olduğu görülmektedir. Bu sayede örneklerin yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu, ışık enerjisini belirlenen aralıkta alarak elektron taşınmasına imkân verdikleri ve bu üç örnek için kalınlığın belirleyici bir faktör olmadığı görülmektedir.

4.5 İndiyum Sülfür Foto Anottun Foto Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

İndiyum sülfür foto anot örneklerinin yapısal ve optik açıdan uygun olduğu düşünülmektedir. Bu karakterizasyonlar sonucu elde edilen verilere foto elektrokimyasal karakterizasyon verileri de eklenerek örneklerin verimlilikleri hakkındaki hesaplamalara geçilecektir.

Foto hassasiyet, foto elektrokimyasal sistemlerde yarı iletken olan foto anot üzerine düşen ışığın yarattığı etki sonucu oluşan durumun ışısız (ya da karanlık) ortamdaki durumuna olan oranı olarak ifade edilebilir. Bu kapsamda incelendiğinde bir foto anodun ya da yarı iletken malzemenin ışığa verdiği tepki ya da ışıktan etkilenme hassasiyeti olarak kabul edilebilir. Yapılan Akım yoğunluğuna (J) karşı potansiyel (V) testlerinde örneklerin foto hassasiyetleri ölçülmeye çalışılmış ve en hassas örneğin belirlenmesi amaçlanmıştır.

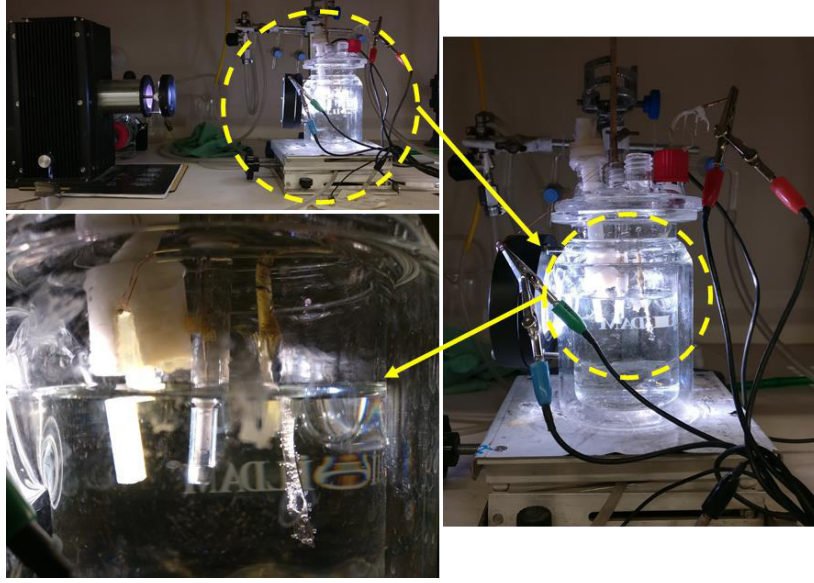
Foto hassasiyeti belirleyen birçok unsur vardır. pH değeri ve kaplama kalınlığı bunların başında gelmekte ve sistemin bütünsel optik ile yapısal özelliklerine etki etmektedir. Bu yüzden yüksek verim hedeflendiği takdirde uygun pH değeri ve kaplama kalınlığı belirlenmiş olması gerekmektedir.

Foto hassasiyet deneyleri Şekil 4.7’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Foto anot olarak örnek yarı iletkenler, foto katot olarak platin levha ve referans elektrot Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmış ve Gamry G750 Potentiostat/galvonostat/ZRA sistem özelinde referans elektrotlu ölçüm yöntemi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin öncesinde sistemin içindeki elektrolit sıvısında artık gazların uzaklaştırılması için 10 dakikalık azot gazı ile temizleme işlemi uygulanmıştır. Deneylerde ışık kaynağı olarak Lot Oriol 150W Xenon lamba kullanılarak 1-güneş (1-sun: 100mW/cm²) koşulunda gerçekleştirilmiştir.

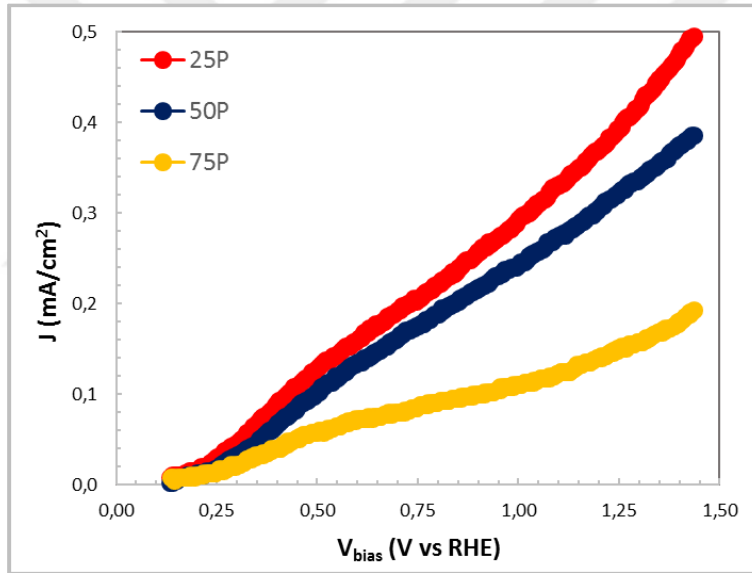
Aydınlık ortam deneyleri ise test düzeneğinin ışık kaynağı karşısına yerleştirilmesi ve belirlenmiş şiddetteki ışık ile aydınlatılmış olarak gerçekleştirilmiştir. Işığın izlediği yol Şekil 4.7’de gösterildiği gibi önce kuvars pencere içerisinden solüsyona daha sonrada foto anot örneklerin üzerine düşmektedir. Örneklerin ITO kısmı ışığı doğrudan karşılarken kaplanmış kısmı iç tarafa bakmaktadır. Bunun temel nedeni iç elektriksel devre sonucunda oluşan manyetik alanın olabildiğince düzgün ve doğrusal olmasına yardımcı olmaktır. Referans elektrot foto anot ile foto katot arasında olup foto anoda yakın olarak yerleştirilmektedir.

Deney düzeneği yerleştirildikten sonra veri alınması için GAMRY cihazından “Linear Sweep Potentiometry” seçeneği seçilerek -1V ile 1V arasında tarama yaptırılmıştır. Yapılan deney sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Kapsama kalınlığı testleri 0,5M ve pH=4 K₂SO₄ çözeltisinde yapılmış ve referans elektrot ölçümü Denklem (1.4)’e göre dönüştürülebilir hidrojen elektrot ölçümüne dönüştürülmüştür.

Şekil 4.7 incelendiğinde görülmektedir ki, kalınlığın azalmasıyla birlikte foto hassasiyet ve grafiğin eğimi artmaktadır. Aynı zamanda figürden çıkarılan bir diğer sonuç ise kaplama kalınlığının azalması foto hassasiyeti olumlu etkilediğidir. Bu durumun sebebi ise kalınlığın azalması ile birlikte saydamlığın (geçirgenlik) artması ve elektronların daha kısa bir yol kat ederek dış devreye ulaşmasıdır.



Şekil 4. 6: Foto elektrokimyasal test düzeneği.

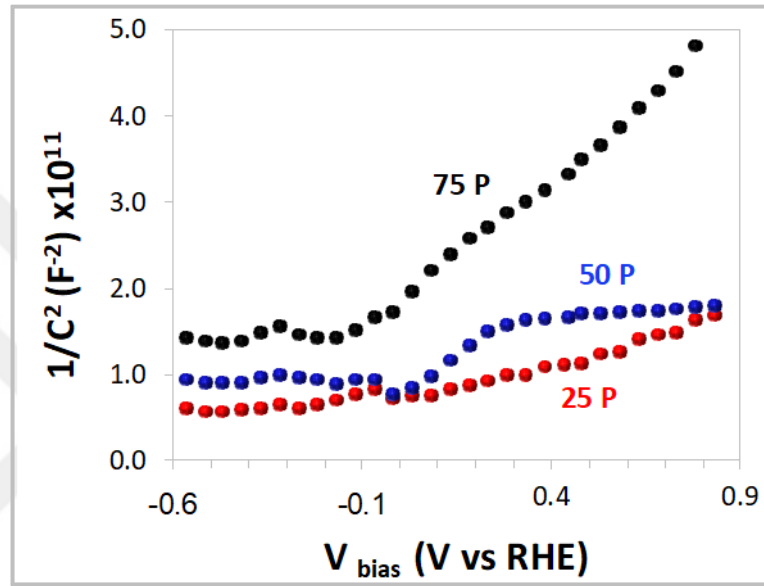


Şekil 4. 7: In₂S₃ foto anotun pH=4 K₂SO₄'deki akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) grafiği.

4.5.1 İndiyum sülfür foto anotun akım özelliklerinin incelenmesi

Mott-Schottky deneyi sistemin içerisindeki kapasitansın yarattığı etkiyi incelemek için kullanılır. Eğer sistem üzerindeki elektronların büyük bir kısmını gönderirse akımın tersi yönde bir kapasitans oluşturur ve bu şekilde akımın kısıtlanması ve sistemin denge haline gelmesine yardımcı olur. Bu durum tersi içinde geçerlidir. Bir foto elektrokimyasal sistem için akımın dış devre üzerinden akması foto anot üzerinde

Mott-Schottky bariyeri denilen bir kapasitans oluşturur ve böylece akıma karşı bir iş yapılıır. Zamanla artan kapasitans ile birlikte foto katota geçen akım miktarı azalır. Mott-Schottky deneyleri karanlıkta 1000Hz frekans altında 3 elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’de suyun elektroliz değeri olan voltaja yaklaşıldıkça kapasitans değerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum sistemin akımın geçişine daha az engel oluşturacağı ve enerjinin daha büyük bir kısmından yararlanılacağı anlamına gelmektedir. Şekil 4.8’de örneklerin Mott-schottky grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4. 8: Örneklerin Mott-Schottky grafiği.

Şekil 4.8’deki Mott-Schottky grafikleri incelendiğinde 75P’nin kapasitans değerinin düşük başladığı ve potansiyel artışı ile diğerlerine göre daha hızlı düştüğü görülmektedir. Bu durumda uzay yük bölgesinin (space charge region) diğer örneklerle kıyasla kalınlığının daha az olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 75 P örneğinin diğerlerine göre daha düşük yasak bölge enerji aralığına sahip olduğu sonucu ile örtüşmektedir.

4.5.2 İndiyum sülfür foto anodun dayanım özelliklerinin incelenmesi

Sistemin foto elektrokimyasal karakterizasyonlarından en önemlisi dayanımdır. Çünkü sistemin ne kadar süre çalışacağını belirleyen temel unsurdur. Dayanım testleri uzun süreli testler olduğu için örneklerin iç dirençlerinden kaynaklı ısınmalar yaşanmaktadır. Isınmayı önlemek için deney sırasında elektrolit kabının çevresindeki ceketten şebeke suyu geçirilmiş ve sistemin ısınması engellenmiştir. Sistemin temel

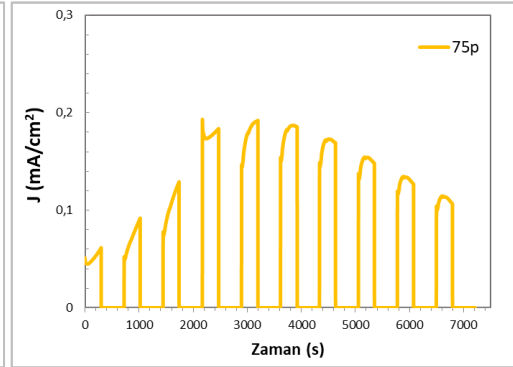
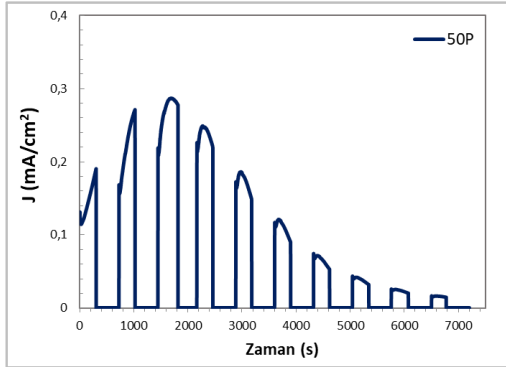
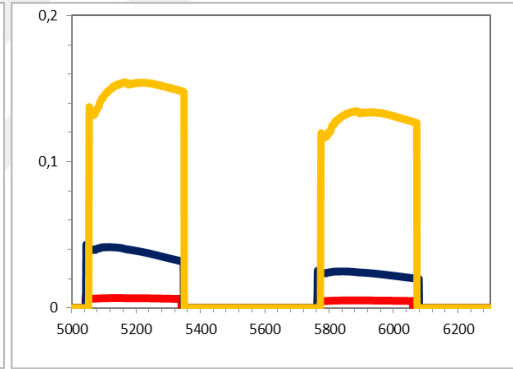
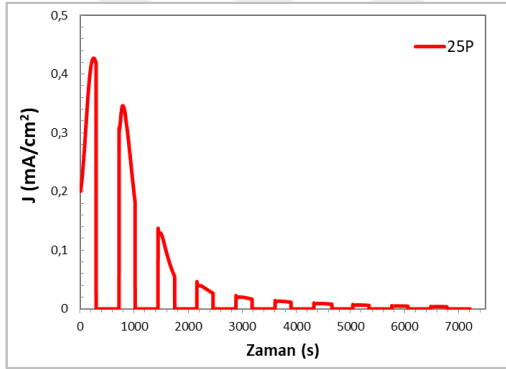
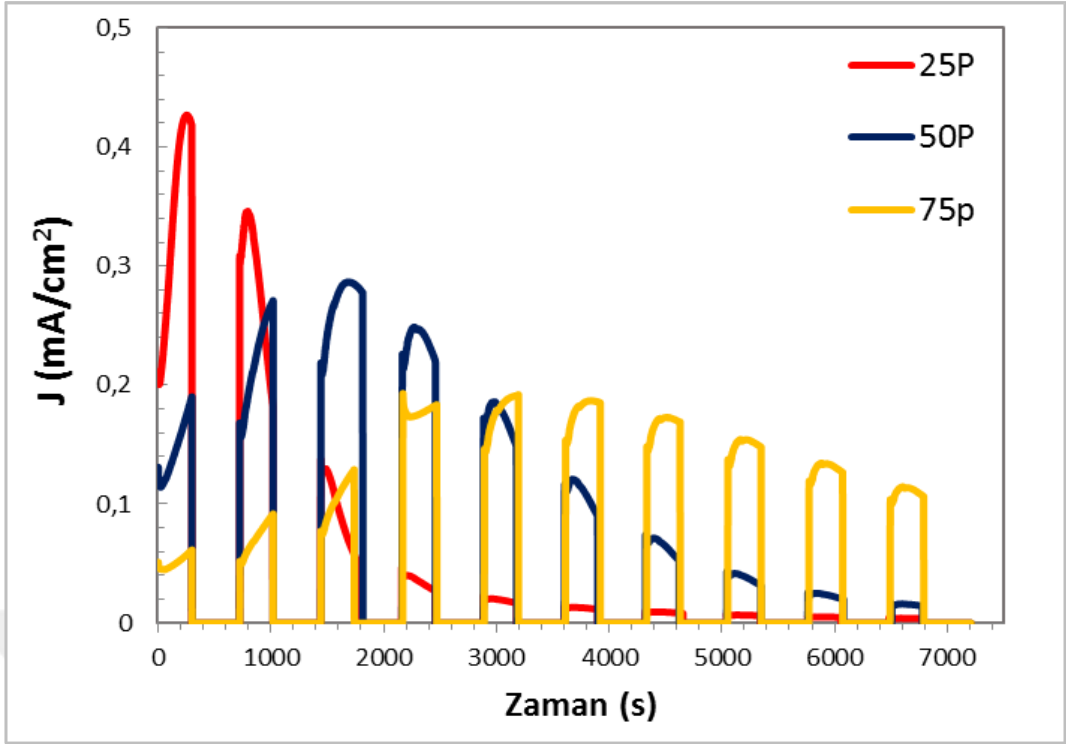
kurgusu aydınlık-karanlık döngüsü içerisinde ortamdaki foto anotların uzun süreli çalışması durumunda yapısal, optik ve foto elektrokimyasal fonksiyonlarının nasıl değiştiğinin gözlenmesidir. Dayanım testleri, 250sn aydınlık 500sn karanlık altında yapılan toplamda 10 döngüden oluşmaktadır. Döngü testleri sonunda farklı kalınlık değerine sahip örnekler için Şekil 4.9'da gösterilen sonuçlar elde edilmiştir.

Yapılan dayanım testi sonucunda 25P örneğinin yüksek akım yoğunluğu değerini koruyamadığı ve hızla akım üretkenliğinin düştüğü gözlenmiştir. Buna karşın 75P örneğin düşük akım yoğunluğu ile başlayarak zamanla yükseldiği ve bir noktadan sonra düştüğü ama büyük değişkenlikler göstermediği gözlenmiştir. Başlangıçta akım yoğunluğunun düşmesi foto elektrot ile solüsyon arasında foto elektrokimyasal tepkime dışında başka tepkimelerinde olabileceğini düşündürmüştür. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda CuInSe₂ elektrotların kararlılıkları çalışılmış ve sonuç olarak zamanla yapıdan indiyumun ayrıldığı saptanmıştır [66]. Benzer bir durumun 25 P örneklerindeki hızlı performans kaybının sebebi olabileceği düşünülebilir. Örnek kalınlığının artması ile yüzeyde gerçekleşebilecek indiyum boşluklarının kesit boyunca etkisinin az olacağından performans kayıpları azalmıştır.

Dayanım testleri Ag/AgCl referans elektroda göre 0V potansiyel uygulanarak ve 1-güneş aydınlanma koşulunda gerçekleştirilmiştir. Mott-Schottky ölçümlerinde bu koşullara denk gelen kapasitans değerleri incelendiğinde uzay yük bölgesi kapasitansının 25 P, 50 P ve 75 P örnekler için sırayla 3,0, 2,4 ve 1,7 μF olarak hesaplanmıştır. Bu veriler ışığı altında kapasitif etkinin örnek dayanımını olumsuz etkilediği sonucuna varılabilir. Bunlara ek olarak test süresince üretilen ortalama akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 25 P, 50 P ve 75 P örnekler için 0,09, 0,13 ve 0,13 mA/cm^2 ölçülmüştür. Bu değerler incelendiğinde testin devam etmesi durumunda 75P örneğinin akım üretkenliğinin diğer örneklere kıyasla daha yüksek olacağı öngörülebilir.

Ayrıca yapılan çalışmalarda karanlık koşul altında akım yoğunluğunun neredeyse sıfırlandığı gözlenmiştir. Bu durum yapılan döngüler arasında ölçülen akım yoğunluklarının kümülatif olarak üst üste binmediği aksine her seferinde sıfırdan başladığını göstermektedir.

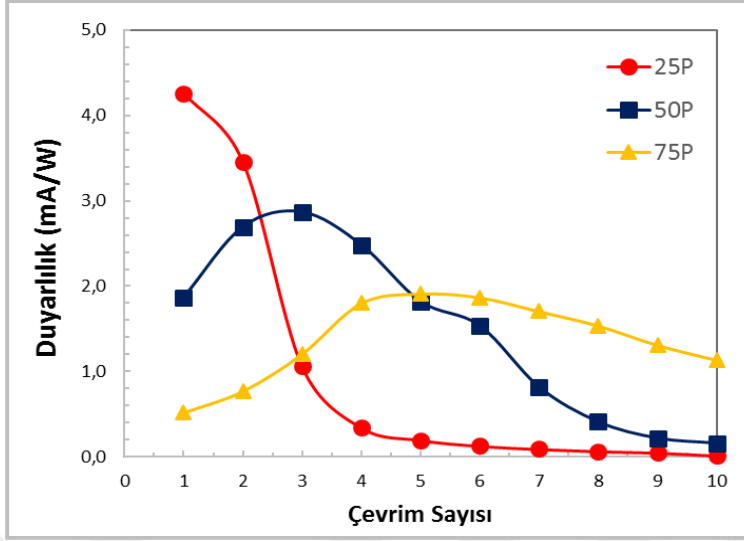
Şekil 4.10'daki foto elektrokimyasal duyarlılık grafiği de bu durumu doğrulamaktadır. Aynı zamanda Şekil 4.11'deki akım yoğunluğu değişim grafiği incelendiğinde 50P ve 75P elektrotları başlangıçta akım üretimini artırmaktadır.



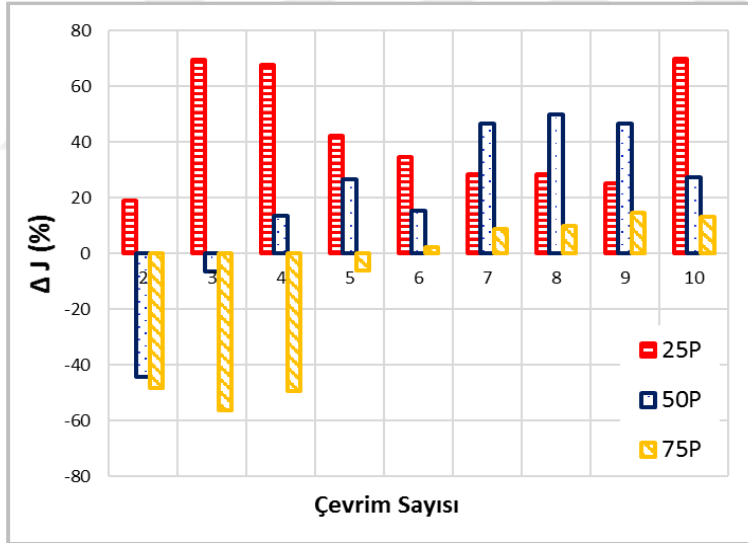
Şekil 4. 9: Zamana karşı akım yoğunluğu değişimi grafiği.

75P elektrotunun dayanımı ve duyarlılığı diğerlerine göre daha iyi olduğu içinde akım üretkenliği diğer örneklere göre daha uzun sürmüştür. 25P elektrotu için akım

üretkenliğindeki hızlı düşüşün literatürdeki benzer çalışmalar incelenerek foto korozyona uğraması olduğu düşünülmektedir [67, 68].



Şekil 4. 10: Farklı kalınlıktaki In_2S_3 örneklerin foto elektrokimyasal duyarlılık grafiği.

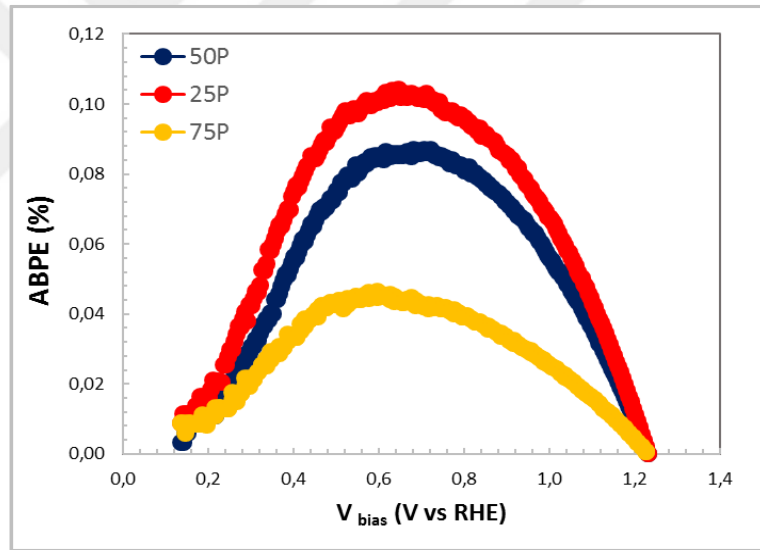


Şekil 4. 11: Farklı kalınlıktaki In_2S_3 örneklerin akım yoğunluğu değişim grafiği.

4.5.3 Verim Hesaplamaları

Farklı kalınlıktaki verim hesaplamaları ABPE, sistem (device) ve elektrot verim hesaplama metotları kullanılarak yapılmıştır. Her bir verim hesabının kendisine özgü avantaj ve dezavantajı olduğu için çıkan bulguların toplamı bize sistemin ve elektrotun genel karakteristiği ve performansı hakkında bilgi verecektir. Tüm verim hesapları 1-

güneş aydınlanma altında yapılmış ve referans elektrot RHE'ye dönüştürmüştür. Bu koşullar altında ilk olarak ABPE hesabı yapılmış ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde en yüksek verimin 25P ve en düşük verimin 75P'de olduğu gözükmemektedir. Bu dışarıdan uygulanan voltaj altında sistemin güneş enerjisini hidrojene dönüştürme verimini göstermektedir. Ama bu ölçümün sınır koşulu suyun elektroliz voltajına kadar olup, sistemin bütününe dair bir bilgi vermemektedir. Ayrıca Şekil 4.12'deki verimler ilk döngüde ölçülen akım yoğunlukları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu da 25 P örneğinde en yüksek verim değerinin görülmesini açıklamaktadır. Sistemin bütününe ait bilgi alabilmek için üretilen hidrojenin enerjisi ile sudan hidrojen üretmek için harcadığı enerjinin kıyaslandığı sistem verimi incelenmiştir. Bu şekilde hidrojen üretimi ve tüketimi arasındaki kayıplar incelenmiş ve sistemin genel kayıpları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.13'de sistem verimi gösterilmektedir.

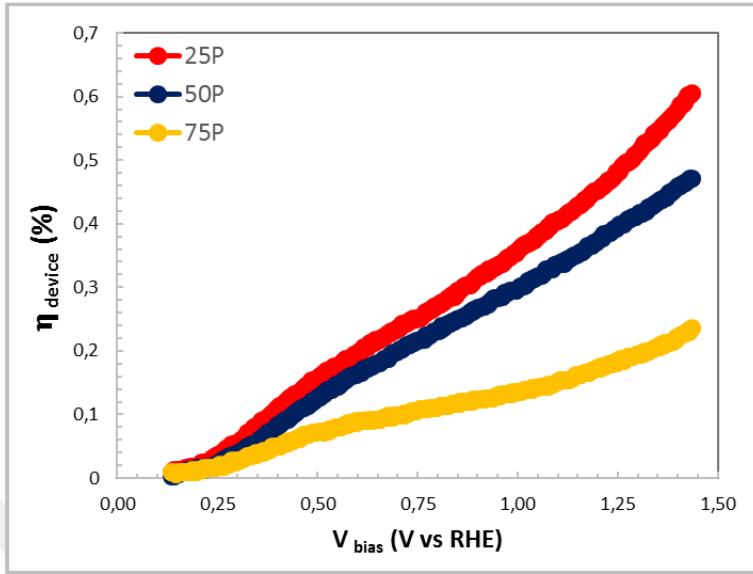


Şekil 4. 12: Farklı kalınlıktaki In₂S₃ örneklerin ABPE verimleri.

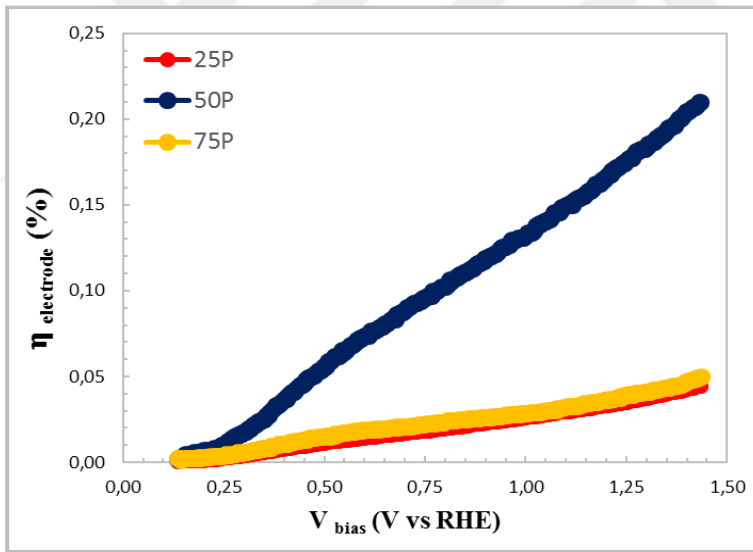
Sistemin güneş enerjisini dönüştürme ve genel verimi bilinmekle birlikte sadece foto elektrotun verimi hakkında bilgi almak için elektrot verimi hesabı yapılmıştır. Bu şekilde bir elektronun kendi iç karakteristik özelliklerinin verime olan etkisi incelenmiştir. Bu aşamada Şekil 4.14'de gösterilmektedir.

Elektrot verimleri incelendiğinde 25P ve 75P elektrotlarının verimi hemen hemen aynı çıkarken 50P elektrotunun verimi bir hayli yüksek çıkmıştır. Bu kapsamda incelendiğinde bu farklılığın nedeni, 25P elektrotu için soğurma kapasitesinin örnek

kalınlığına bağılı olarak düşük olması ve 75P elektrotu için de elektron iletiminin örnek kalınlığına bağılı olarak çok zor olması gösterilebilir.



Şekil 4. 13: Farklı kalınlıktaki In₂S₃ örneklerin sistem verimleri.



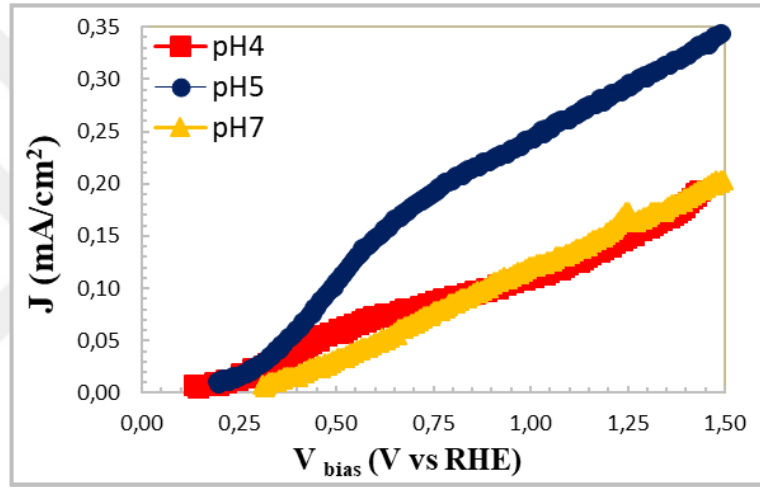
Şekil 4. 14: Farklı kalınlıktaki In₂S₃ örneklerin elektrot verimleri.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda üç örneğinde foto elektrokimyasal ölçümler öncesinde istenilen şekilde üretildiği görülmüştür. Bu kapsamda yapılan foto elektrokimyasal ölçümlerde 25P örneği akım üretkenliği bakımından diğer örneklerle göre çok iyi sonuçlar vermesine karşın dayanım açısından büyük bir soruna sahiptir. 50P örneği elektrot verimi olarak diğer elektrotlara nazaran daha iyi olmasına karşın dayanımını 75P örneğine göre daha çabuk kaybetmektedir. Yapılan çalışmaların

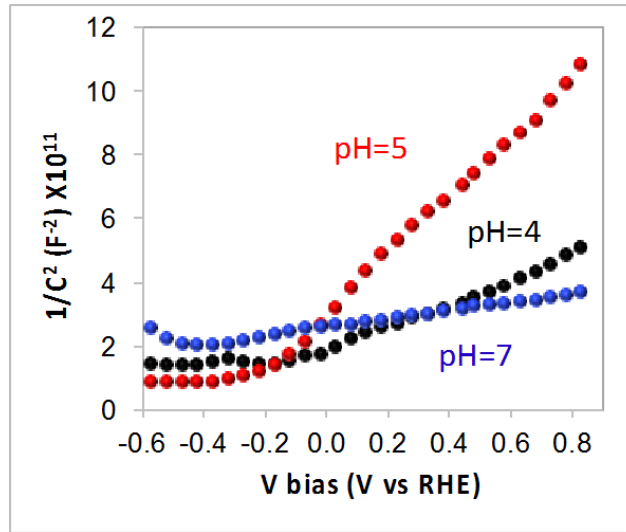
sonuçları akım yoğunluklarında büyük değişimler elde etmenin ötesinde sürdürülebilirliğin daha önemli olduğunu göstermektedir.

Bu kapsamda 75P örneğinin dayanımının daha iyi olması ve uzun süre akım üretkenliğini koruyabilmesi sebebiyle farklı pH'lardaki davranışı incelenmek üzere seçilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında 75 P örneği K_2SO_4 solüsyonun üç farklı pH değerinde test edilmektedir. 4, 5 ve 7 olan bu üç farklı pH değerinin foto elektrokimyasal özelliklere ve verime olan etkisi incelenerek In_2S_3 foto elektrotlu bir sistemin en iyi kalınlık ve pH değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Şekil 4.15'de 75P örneğinin üç farklı pH'daki akım yoğunluğu voltaj değişimi gösterilmektedir. pH=5'de en yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir.

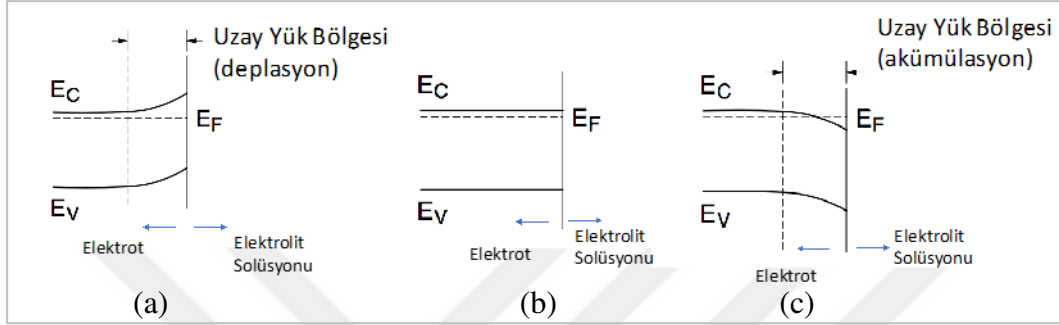


Şekil 4. 15: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun J-V grafiği.



Şekil 4. 16: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun Mott-Schottky grafiği.

Şekil 4.16'daki Mott-Schottky grafikleri incelendiğinde tüm pH değerleri için voltajla artan $1/C^2$ eğilimi saptanmıştır. Bu da örneklerin n-tipi davranışını tüm sistemlerde koruduğunu göstermektedir. Ayrıca pH=4 ve 7 değerlerindeki kapasitanslar birbirine yakınken pH=5 değerinde ve özellikle pozitif potansiyel bölgesinde kapasitans değeri hızla düşmüştür. Tipik olarak n-tipi bir elektrotun elektrolit solüsyonu içine daldırılması ile gerçekleşmesi beklenen band bükülmesi Şekil 4.17'de verilmiştir.



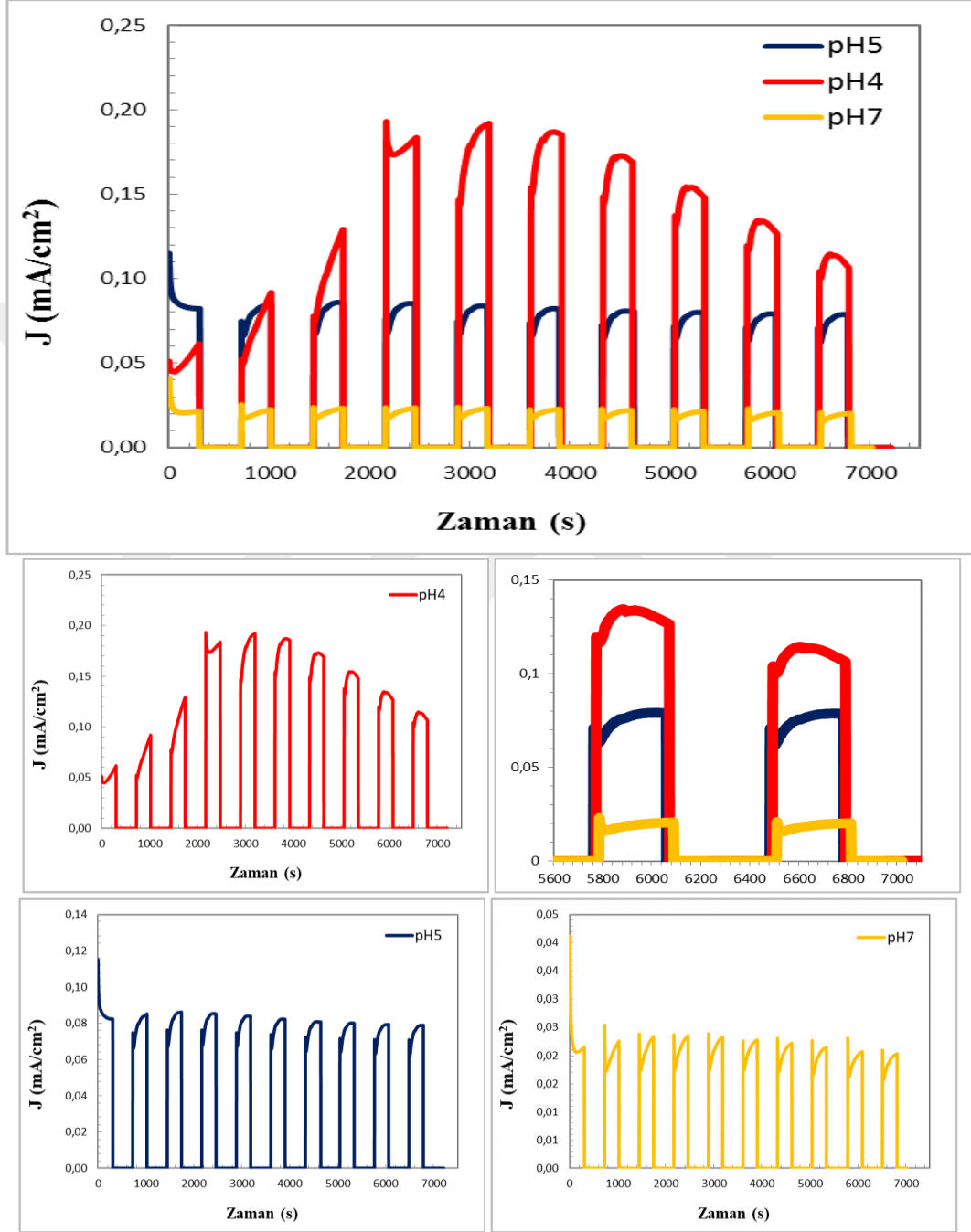
Şekil 4. 17: n-tipi elektrot-elektrolit solüsyonu ara yüzeyinde uygulanan dış potansiyele bağlı olarak gerçekleşen band bükülmelerinin temsili çizimi (a) $V > V_{FB}$, (b) $V = V_{FB}$ ve (c) $V < V_{FB}$.

Dışarıdan devreye uygulanan potansiyel düz band (flat band) potansiyeli V_{FB} değerinden daha pozitifse elektrot/elektrolit solüsyonu ara yüzünde uzay yük bölgesi oluşur ve Şekil 4.17 (a)'da görüldüğü gibi deplasyon bölgesi oluşur. Eğer uygulanan potansiyel V_{FB} değerine eşitse band bükülmesi oluşmaz (Şekil 1.17 b). Uygulanan potansiyel V_{FB} değerinden daha negatif ise akümülyasyon bölgesi oluşur ve elektrot katot gibi davranır. Düz band potansiyeline eşit potansiyel uygulandığında devreden karanlık ve aydınlık koşullarda akım geçmez. Ancak deplasyon bölgesi koşulunda ($V > V_{FB}$) elektrolit solüsyonunun oksidasyonu için gerekli enerji aydınlanma ile de karşılanmaya başladığından devreden akım geçer. Devreden geçen bu akıma karşılık olarak da kapasitansta düşüş kaydedilir. Şekil 4.15'de görülen akım değerleriyle de örtüşecek şekilde Şekil 4.16'da görülen pH=5 değerindeki kapasitans düşüşü bu açıdan tutarlıdır.

Şekil 4.18'de farklı pH'larda alınan 10 çevrimlik dayanım ölçümünde pH=4'ün uzun süre yüksek akım üretkenliğine sahip olduğu görülmüştür. Buna karşın dayanımı zamanla diğer sistemlere göre daha hızlı düşmektedir. Bu noktada 75 P örneği için en iyi dayanım pH=5 olarak ölçülmüştür. Bunun temel nedeni Şekil 4.19'de de

gösterildiği gibi duyarlılığının zaman karşı çok az değişmesidir. pH=7’de iyi kararlılık sergilemekle birlikte akım üretkenliği pH=5’e göre daha azdır.

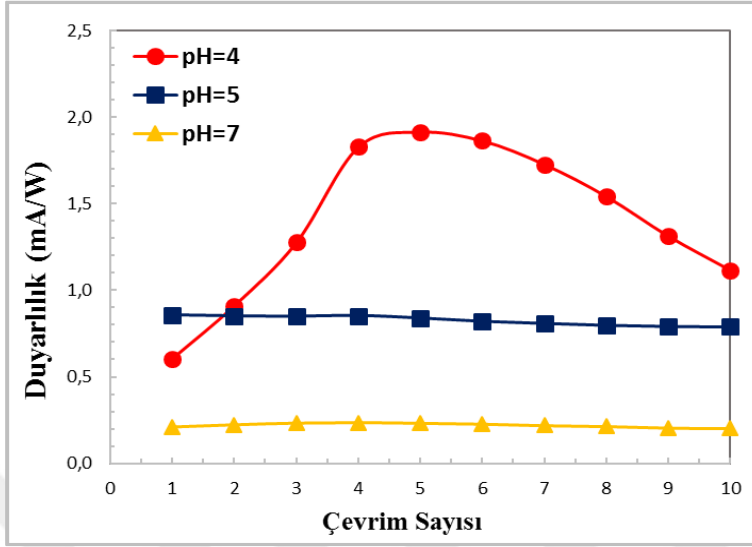
Ayrıca dayanım ölçümlerinde karanlık altındaki akım yoğununun sıfırlanması ile akım yoğunluklarının üst üste binerek kümülatif artış yaratmadığı görülmüştür. Bu durum karanlık altında tam bir dinlenme halinin olduğunu göstermektedir.



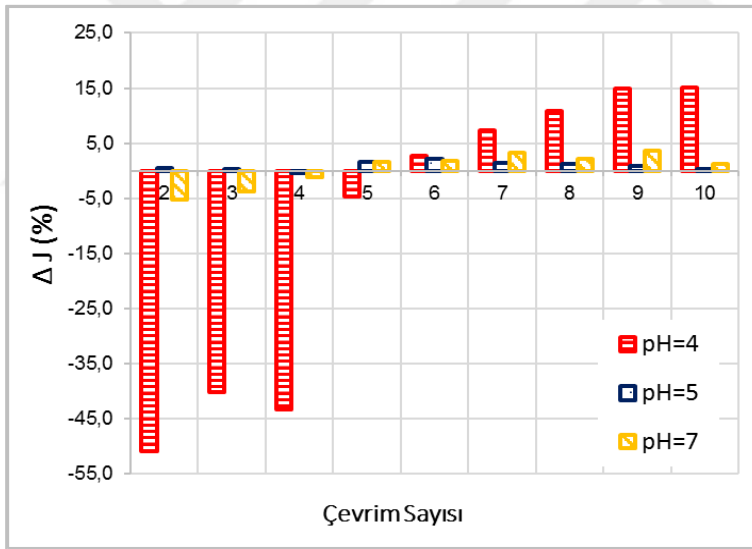
Şekil 4. 18: Farklı pH’lardaki 75P elektrotunun dayanım ölçümü.

Zamana karşı akım yoğunluğundaki değişime bakıldığında pH=4’de başlangıçta akım yoğunluğunun hızla arttığı ve tekrar benzer bir hızla düştüğü gözlenmiştir. Buna karşın

diğer pH değerlerinde bu değişim oldukça azdır ve sistemin kararlılığı hakkında önemli bir bulgudur. Şekil 4.20’de farklı pH’lardaki akım yoğunluğu değişimi gösterilmiştir.



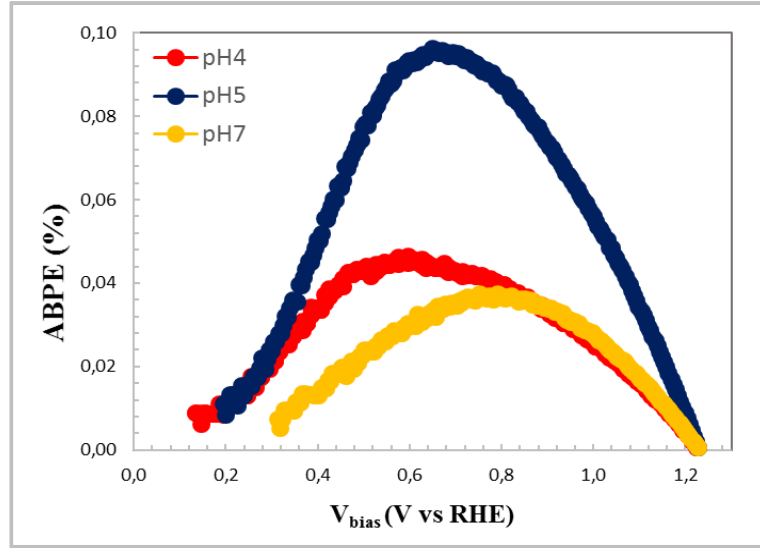
Şekil 4. 19: Farklı pH’lardaki 75P elektrotunun duyarlılığı.



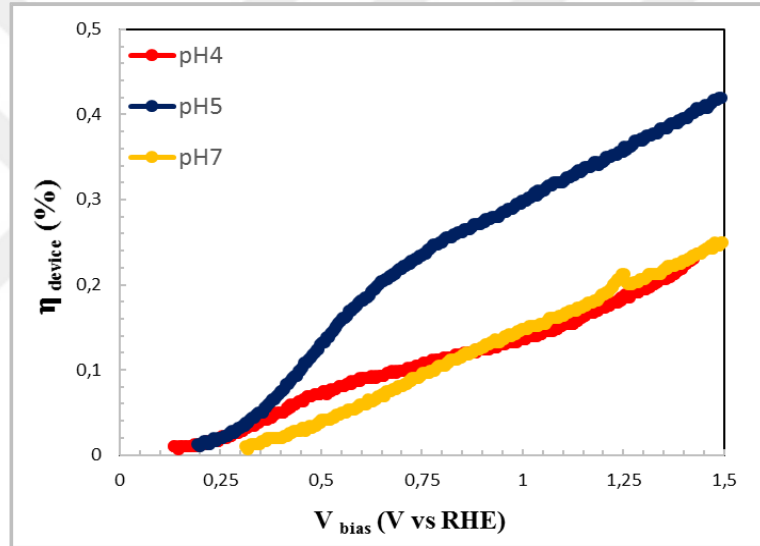
Şekil 4. 20: Farklı pH’lardaki 75P elektrotunun akım yoğunluğu değişim grafiği.

75P elektrotunun farklı pH’lardaki foto elektrokimyasal özelliklerine bakıldığında gözlenen en kararlı sonuç pH=5’de elde edilmektedir.

Şekil 4.21 ve 4.22 incelendiğinde pH5’in verime etkisinin çok büyük olduğu gözlenmektedir. pH4 ile pH7’nin etkileri birbirlerine hemen hemen yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bakarak 75P In₂S₃ foto elektrotu için en iyi pH değeri 5’tir.



Şekil 4. 21: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun ABPE verim grafiği.



Şekil 4. 22: Farklı pH'lardaki 75P elektrotunun sistem verim grafiği.

4.6 Değerlendirme

İndiyum Sülfür foto anodu üzerinde yapılan karakteristik çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıda değerlendirilmiştir.

AFM ölçümleri sonucunda 75P örneğinin en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu görülmüştür. Yüzey morfolojisindeki heterojen dağılım yüzey pürüzlülüğündeki ana etken olarak değerlendirilmiştir. SEM ölçümleri sonucunda paso sayısının artması ile örnek kalınlığının arttığı ancak artış hızının lineer olmadığı saptanmıştır. XRD ve RAMAN ölçümleri sonucunda In₂S₃ yapısının ana bileşenin kübik-beta formundaki kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür.

UV-VIS ölçümleri sonucunda In_2S_3 yapısının yüksek geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Kalınlık artışı ile azalması beklenen geçirgenliğin aksine azalmayarak değerini koruduğu ve yaklaşık 2,5-2,7 eV arasında enerji bant aralığı oluşturduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığının geçirgenlik üzerinde çok etkili olmadığı değerlendirilmiştir.

In_2S_3 foto anotunun pH=4 0,5M K_2SO_4 solüsyonu içerisindeki farklı kalınlıklara bağlı olarak değişen foto elektrokimyasal karakteristiklerine ait bulgular aşağıda değerlendirilmiştir.

J-V ölçümü sonucunda kalınlık artışı ile akım üretkenliğini düşüdüğü görülmüştür. Önceki bulgular ışığında kalınlık artışı ile düşen akım üretkenliğindeki düşüşün ana nedeni aktif yüzeyde oluşan elektron-boşluk yapısındaki elektronların dış devreye ulaşana kadar foto anotun iç direnci altında kat edilen yolun uzaması olduğu değerlendirilmiştir.

Dayanım, duyarlılık ve akım üretkenliği değişimi ölçümleri sonucunda en yüksek dayanımın 75P örneğinde olduğu gözlenmiştir. Bunun ana nedeni düşük akım üretkenliği ve duyarlılık sonucunda foto anotun daha az foto korozyona uğraması olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca 25P örneğinin kısa süreli yüksek akım üretkenliği göstermesi ve sonrasında akım üretkenliğindeki ciddi düşüş yüzey morfolojisindeki heterojenlik ve kümelenmelerden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

ABPE ve sistem verim ölçümü sonucunda uzun süreli kullanım için en uygun örneğin 75P örneği olduğu gözlenmiştir. Foton enerjisini diğer örneklere göre daha az soğurması verimliliğini oldukça düşerse de foto korozyona daha az maruz kalması ve ilerleyen kullanımlarda diğer örneklerin akım üretkenliğini geri bırakması sonucunda endüstriyel kullanıma daha uygun olduğu değerlendirilmektedir.

Elektrot verim ölçümü sonucunda İndiyum Sülfür foto anotlar için kalınlık artışının çan eğrisi şeklinde bir grafiği olduğu değerlendirilmiştir. Kalınlığın aşırı arttırılması elektron iletimi zorlaştırırken, aşırı azaltılması da foto korozyonu arttırmaktadır. Elde edilen bulgularda elektrot verimi özelinde en uygun foto anotun 50P olması, genel verimde ise sürdürülebilirlik göz önüne alındığında 75P olması gerektiği değerlendirilmiştir.

İndiyum Sülfür foto anotu için en önemli parametrenin dayanım ve sürdürülebilirlik olduğu değerlendirilmiş ve bu kapsamda en iyi dayanım gösteren 75P örneği üzerinden

farklı pH'lardaki 0,5M K₂SO₄ solüsyonunda foto elektrokimyasal özelliklere ait bulgular değerlendirilmiştir.

Foto elektrokimyasal tepkimeler sonucunda elektrolit solüsyonu ile foto elektrot arasında iyonik tabakalar oluşmaktadır. Foto anotta oluşan elektrotlar dış devreden akarken boşluklar yüzeyden iyon transferi ile solüsyona oradan da foto katotta geçmektedir. Boşlukların foto anottan solüsyona geçişi sırasında oluşan yük dağılımı zamanla iyonik tabakaları oluşturur ve bu tabakalar solüsyon içerisindeki yük transferini etkiler. Solüsyon pH'ı bu noktada kritik öneme sahiptir. Solüsyon içerisindeki iyonlar (yani pH) değiştirilerek bu tabakaların kalınlığı ve yük transferi kontrol edilmektedir.

J-V ölçümü sonucunda yük transferi için en ideal tabaka kalınlığının pH=5'te olduğu gözlenmiştir. pH=4 ve pH=7 solüsyonlarının akım üretkenliğini benzer olması akım üretkenliğini etkileyen unsurun kaplama kalınlığındaki foto korozyon yerine solüsyon içerisindeki iyon dağılımının yük transferi ve ayrışmasına etkisi olması olarak değerlendirilmiştir.

Dayanım, duyarlılık ve akım üretkenliği değişimi ölçümleri sonucunda dayanım açısından pH=5 ve pH=7'nin iyi sonuçlar verdiği buna karşın pH=4'ün zamanla dayanımının hızla düştüğü gözlenmiştir. Dayanım açısından pH=5 ve pH=7 tercih edilebilir olmakla birlikte duyarlılık ve akım üretkenliğindeki değişimler incelendiğinde pH=5 solüsyonunun İndiyum Sülfür için en ideal pH olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca pH=5 ve pH=7 arasındaki akım farklılığın tabaka kalınlığı ve bu tabakalar arasındaki iyon sayısının etkili olduğu değerlendirilmiştir.

ABPE ve sistem verim ölçümleri sonucunda akım üretkenliği, duyarlılık, yük transferi ve ayrışmasındaki yüksek değerler göz önüne alındığında pH=5 solüsyonun en yüksek verime sahip olduğu gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda İndiyum Sülfür foto elektrotu için en ideal pH değerinin 5 en iyi dayanımın 75P olduğu değerlendirilmiştir. Buna ek olarak 50P örneğinin dayanımı iyileştirildiği durumda yüksek akım üretkenliği ve verimi nedeniyle 75P örneğine alternatif olabileceği değerlendirilmektedir.



5. ÇİNKO OKSİT NANO YAPILAR ÜZERİNE İNDİYUM SÜLFÜR KAPLANMIŞ FOTO ANOTLARIN FOTO ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ ÖLÇÜLMESİ

5.1 Giriş

Foto elektrokimyasal sistemlerde katmanlı/çoklu yapı kullanımı oldukça yaygındır. Katmanlı yapılarının elektrokimyasal dayanımı ve verimi arttırdığı literatürde sıkça belirtilmektedir.

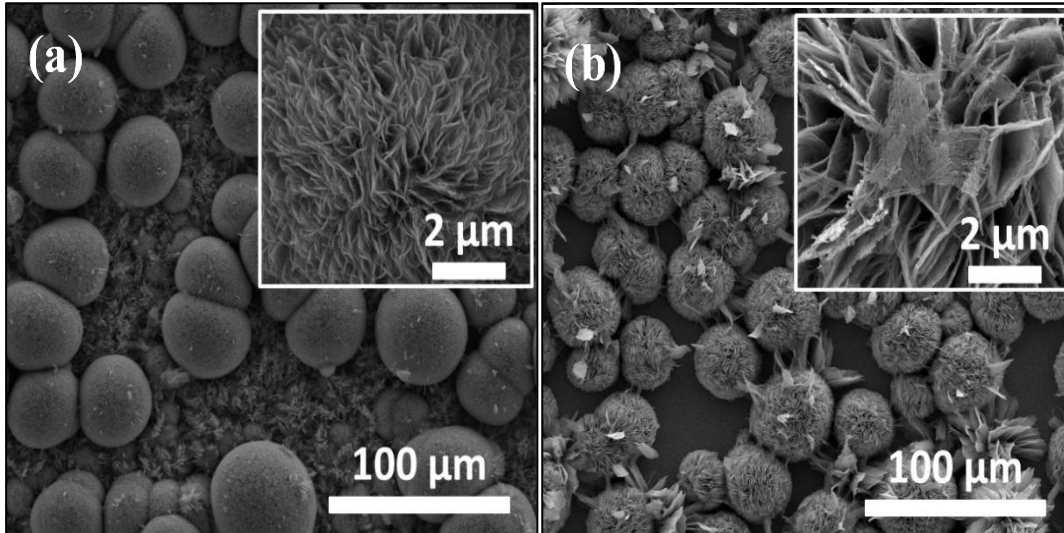
Tezin ikinci kısmında laboratuvarımızda yapılan öncül Çinko Oksit çalışmalarındaki sonuçlar üzerine gidilmiş ve bu çalışmaları tezin birinci konusundaki indiyum sülfür ile birleştirilerek daha iyi dayanım ve yüksek verim elde edimi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Metal oksit elektrotlar foto elektrokimyasal sistemlerde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ancak bu metal oksitlerin büyük yasak bölge enerji aralıklarından dolayı UV bölgesinde soğurma yaparlar ve verimleri bu yüzden sınırlıdır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise ZnO üzerine In_2S_3 kaplanarak soğurmanın görünür bölgeye doğru kaydırılması böylece daha yüksek verim elde edilmesi hedeflenmiştir.

Yapılan çalışmalarda hidrofilik özellik kazandırılmış FTO üzerine çinko oksit yapı büyütülmüştür. Çalışmalarda kullanılan iki örnekten biri herhangi bir indiyum sülfür kapmaya bırakılmazken diğeri üzerine 20 paso indiyum sülfür kaplanmıştır ve çalışma kapsamında bu örneklerin farklı pH'lardaki foto elektrokimyasal özellikleri ve en yüksek verim elde edilen pH değeri incelenmiştir. İndiyum sülfür kaplanmamış örnek "Asdeposited", 20 paso indiyum sülfür kaplanmış örnek InS20P olarak adlandırılmıştır. Daha yüksek kalınlıklarda In_2S_3 kaplanması ile ZnO elektrotların nano yapılarının kaybedileceği düşünüldüğünden kaplama kalınlığı arttırılmamıştır.

5.2 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Anotun Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan örneklerin yüzey yapıları büyük öneme sahiptir. Bu yüzey yapıları, foto elektrotların, enerji soğurma kapasitesi, elektrolit ile oluşturduğu elektrokimyasal etkileşimleri ve tepkime yüzey alanları üzerinde büyük bir etkisi vardır. Yapılan taramalı elektron mikroskobu gözleminde hidrofilik FTO üzerine kaplanmış ZnO yapısının bölgesel kümelenmeler oluşturduğu bu kümelenmeler arasında iç içe geçmiş birçok plaka tipinde yapı oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 5.1). Oluşan kümelenmelerinde kendi içerisinde birçok plaka oluşturduğu gözlenmiştir. Bu plaka tipi yapılanmaların elektrolit ile olan etkileşim yüzey alanlarını arttırdığı ve foton enerjisini soğurmada artış sağlayacağı değerlendirilmektedir. ZnO üzerine indiyum sülfür kaplanmış örnek incelendiğinde kümelenmeler içerisindeki plakalar arasındaki mesafenin arttığı ve aralarında daha büyük yüzey alanına sahip geniş plakalar oluştuğu gözlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak indiyum sülfür kaplama işlemi sırasında örnek üzerine uygulanan ısı buharlaştırma işlemi olabileceği düşünülmektedir. Oluşan bu yeni yapılanmanın foto elektrokimyasal özellikleri iyileştirebileceği değerlendirilmektedir. Elde edilen her iki örneğinde sahip olduğu genel özellik olan plaka yağı tipine sahip kümelenmeler esas yapı olarak kabul edilebilir. Bu esas yapılar her iki örnekte de büyük benzerlikler göstermektedir.

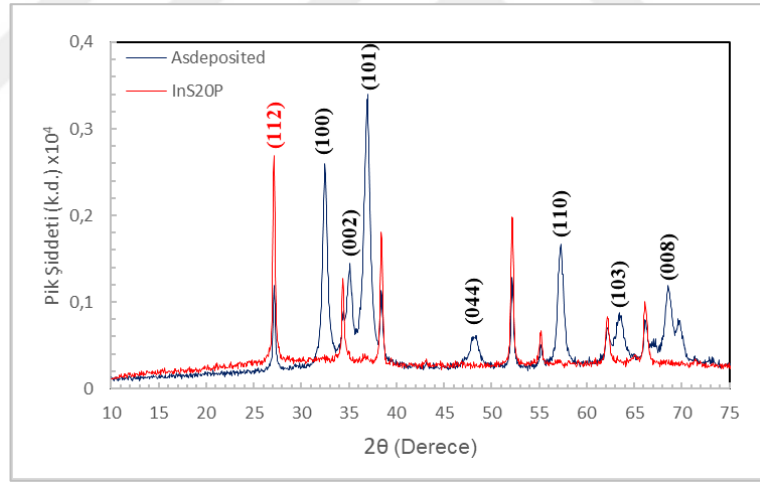


Şekil 5. 1: Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) Çinko oksit yapısı, (b) Çinko oksit üzerine indiyum sülfür kaplanmış yapı.

5.3 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Anodun Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

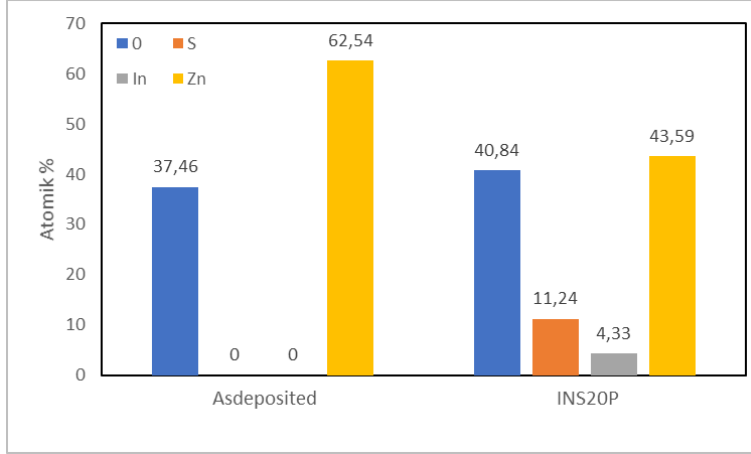
ZnO foto anot yapısının XRD ölçümleri incelendiğinde laboratuvarımızdaki öncül çalışmalarla benzer yapısal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Çinko Oksit yapısı incelendiğinde sahip olduğu pik şiddetleri daha önceden raporladığımız değerlerle büyük bir benzerlik göstermektedir [37]. İndiyum sülfür kaplanmış çinko oksit yapısı incelendiğinde daha önceki indiyum sülfür foto anot yapısında gözlenen ana pik şiddeti değerlerinin değiştiği ama karakteristik pik değerlerinin örtüştüğü gözlenmektedir.

Ayrıca Çinko Oksit üzerine yapılan öncül çalışmalar ve literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde Çinko Oksit yapısının çok kristalli wurtzite (Zincite, JCPDS 5-0664) yapıyla nerdeyse örtüştüğü ve İndiyum Sülfür yapısının bu yapı üzerine kaplandığı görülmektedir [69]. Şekil 5.2’de çinko oksit tabanlı foto anotların XRD sonuçları görülmektedir.



Şekil 5. 2: Çinko oksit foto anotların XRD grafikleri.

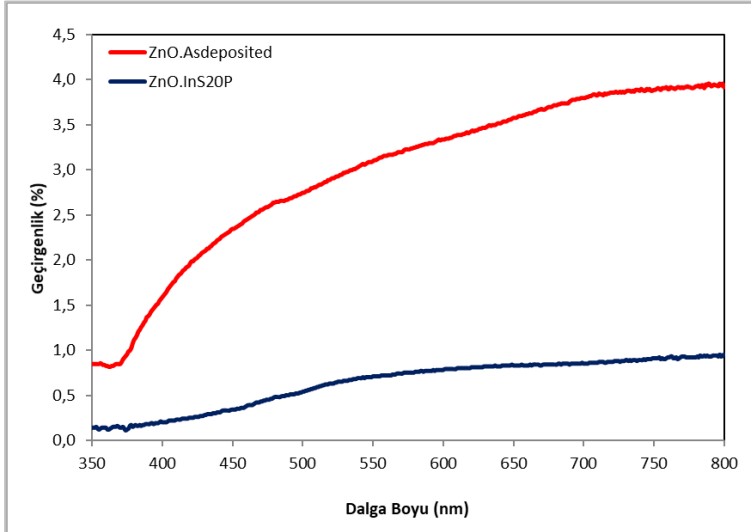
Çinko Oksit foto anotlarının Enerji Saçınım X-Ray (EDX) Spektrometresi ölçümü yapılmış ve Şekil 5.3’de bu ölçümler gösterilmiştir. Bu şekil incelendiğinde foto anotların temel atomları dışında herhangi bir atom ile karşılaşılma olup Çinko Oksit ve spreylendirme yöntemi ile İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit oldukları doğrulanmıştır.



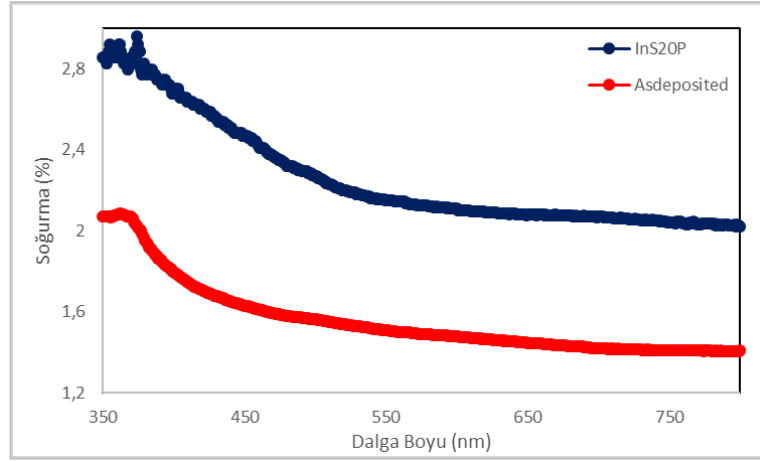
Şekil 5. 3: Çinko oksit foto anotların geçirgenlik ve soğurma grafikleri.

5.4 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Çinko Oksit foto anotlar saydam olmayan beyaza yakın bir renktedirler. Bu yapının UV-VIS ölçümleri yapıldığında optik geçirgenliğinin düşük olduğu görülmüştür. ZnO üzerine In_2S_3 kaplandığında ise foto anot yüzeyinin sarardığı ve beklendiği üzere optik geçirgenliğinin düştüğü gözlenmiştir. Şekil 5.4’de ZnO foto anotlar için yapılan UV-VIS ölçümleri gösterilmiştir. Çinko Oksit foto anotun enerji band aralığı 2,64 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 4: Çinko oksit foto anotların geçirgenlik ve soğurma grafikleri.



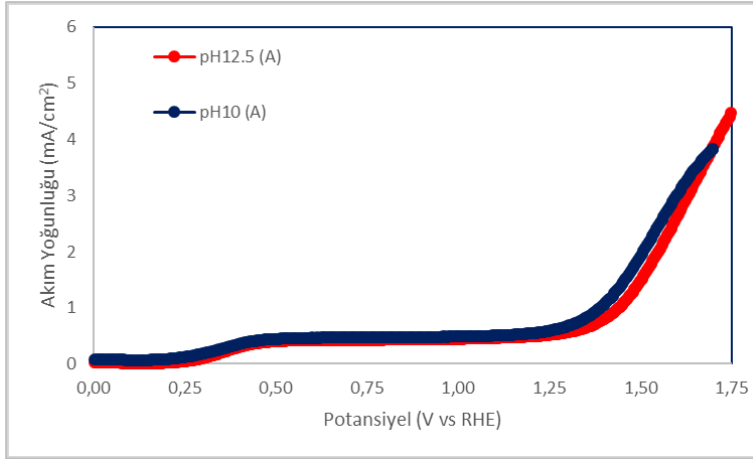
Şekil 5. 4 (devamı): Çinko oksit foto anotların geçirgenlik ve soğurma grafikleri.

5.5 Çinko Oksit/İndiyum Sülfür Foto Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Çinko Oksit foto anotların yapısal ve optik özellikleri incelediğinde öncül çalışmalarla benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu kapsamda öncül çalışmaların devamı olarak yapılan In_2S_3 kaplama yöntemi ile verimlerin artırılmasına yönelik çalışmalar başlatılmıştır. Bu çalışmalarda ZnO üzerine kaplanan In_2S_3 foto anotunun foto elektrokimyasal özellikleri ve verimleri incelenmiştir.

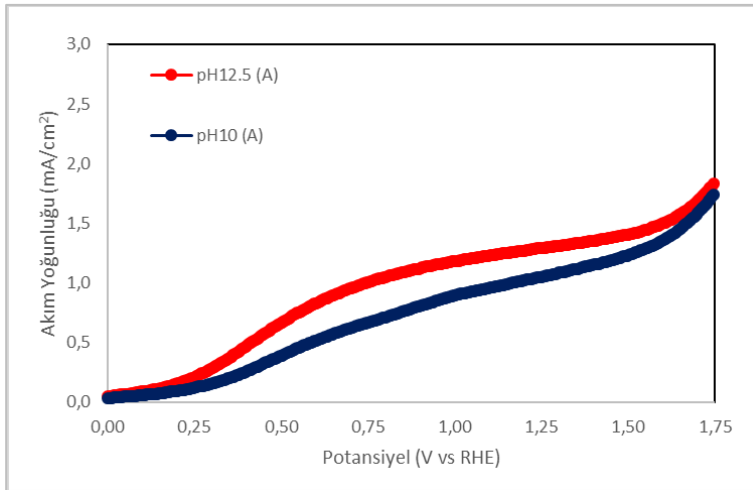
5.5.1 Çinko oksit/indiyum sülfür foto anottun akım özelliklerinin incelenmesi

Çinko Oksit foto anotların akım özelliklerinin incelenmesi için farklı iki pH değerinde 0,25M Na_2S +0,35M Na_2SO_3 solüsyonu hazırlanmıştır. pH=10 ve pH=12,5 olmak üzere farklı iki pH değerinde foto anotların akım üretkenlikleri ölçülerek en yüksek akım üretkenliği olan pH değerinde devam edilmesine karar verilmiştir. Şekil 5.5’de İndiyum Sülfür kaplanmamış Çinko Oksit foto anotunun farklı pH değerleri ve aydınlık (A olarak ifade edilmiştir) altındaki akım üretkenliği gösterilmiştir. Şekil 5.5 incelendiğinde pH değerinin akım üretkenliği üzerinde çok etkili olmadığı gözlenmiştir. Ancak daha düşük pH değerleri denendiğinde elektrotların ölçüm sırasında ciddi hasar gördüğü ve solüsyon içinde çözündüğü saptanmıştır. Çinko Oksit yapısının farklı pH’lardaki özellikleri incelendikten sonra üzerin İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit yapısının aynı pH değerlerindeki akım üretkenliği ölçülmüş ve şekil 5.6’da gösterilmiştir.

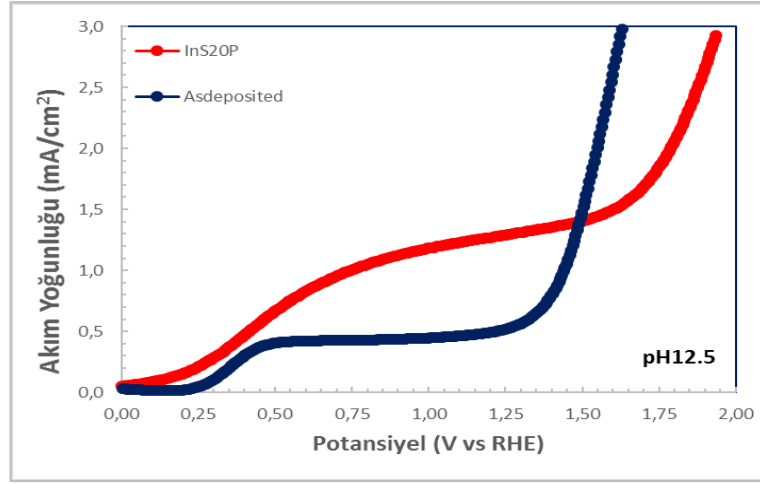


Şekil 5. 5: Çinko oksit foto anotunun farklı pH'lardaki akım üretkenliği.

Her iki foto anotunda pH 12,5 değerinde yüksek akım üretkenliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu kapsamda ölçümlere pH 12,5 üzerinde yoğunlaşarak devam edilmiştir. Şekil 5.7'de İndiyum Sülfür kaplamanın akım üretkenliği üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için indiyum sülfür kaplamalı ve kaplamasız Çinko Oksit foto anotlarının akım üretkenliği grafiği gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde İndiyum Sülfür kaplamanın akım üretkenliğinin artmasında büyük bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu artışta, İndiyum Sülfür kaplamanın ışığında farklı dalga boylarındaki enerjisini soğurmasının etkisi büyüktür.



Şekil 5. 6: İndiyum sülfür kaplı çinko oksit foto anotunun farklı pH'lardaki akım üretkenliği.



Şekil 5. 7: Çinko oksit temelli foto anotlarının aydınlık altındaki akım üretkenliği karşılaştırması.

5.5.2 Çinko oksit/indiyum sülfür foto anotun dayanım özelliklerinin incelenmesi

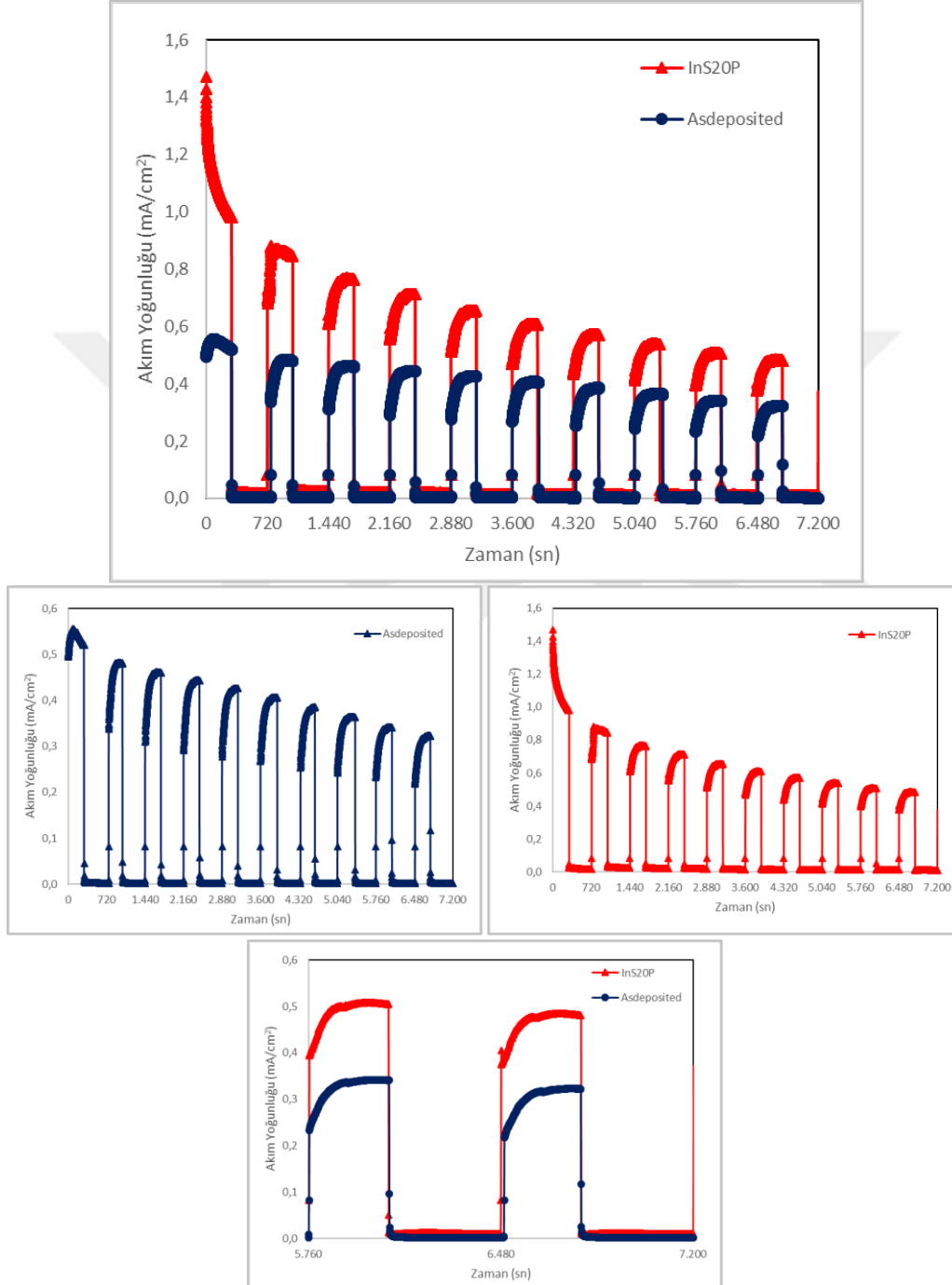
Akım üretkenlikleri ölçülen Çinko Oksit foto anotların başta foto korozyona karşı olmak üzere ışık altındaki dayanımının ölçülmesi ve foto anotların sürdürülebilirliğine yönelik bilgiler edinilmesi için dayanım ölçümleri yapılmıştır. Şekil 5.8’de 5 dakika ışık altında 7 dakika karanlıkta olmak üzere toplamda 10 döngü yapılan dayanım ölçümü gösterilmektedir. Dayanım ölçümleri en yüksek akım üretkenliğinin gözlemlendiği pH=12,5’te gerçekleştirilmiştir.

Dayanım ölçümleri incelendiğinde ilk döngülerde İndiyum Sülfür kaplamalı Çinko Oksit yapısının akım üretkenliğinde hızlı bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Buna karşın devam eden döngülerde bu düşüşün azaldığı ve akım üretkenliğini koruduğu gözlenmiştir. Bu ölçümün bir diğer bulgusu da ilk döngüden son döngüye kadar İndiyum Sülfür kaplı Çinko Oksit yapısının kaplamasız olan yapıya karşı daha fazla akım ürettiğidir. Dayanım döngülerinde akım yoğunluklarının karanlık evrede sıfıra inmesi ile akım üretkenliğinin birikmediği buna bağlı olarak foto anotların her seferinde yeniden ve en baştan akım üretmeye çalıştığı görülmüştür.

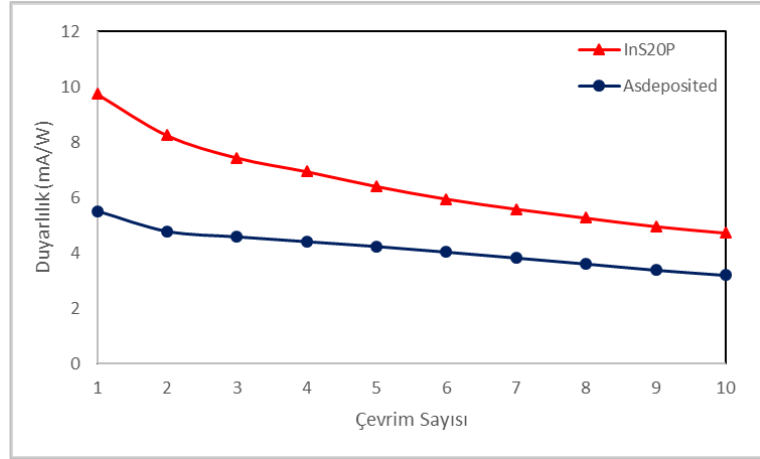
Foto elektrokimyasal ölçümlerden bir tanesi de duyarlılık ölçümüdür. Çinko Oksit foto anotlarının duyarlılık ölçümleri Şekil 5.9’da gösterilmiştir. Şekil 5.9 incelendiğinde İndiyum Sülfür kaplanan Çinko Oksit yapısının ışık karşısındaki duyarlılığının daha iyi olduğu ve ışıktan daha fazla enerji soğurarak akıma dönüştürdüğü görülmüştür.

Duyarlılık ölçümlerinden sonra akım yoğunluğunun zaman karşı değişimi incelenmiştir. Şekil 5.10’da gösterilen akım yoğunluğu değişimi ölçümlerinde İndiyum sülfür kaplanan Çinko Oksit foto anotunun zamana 8. Döngüye kadar akım

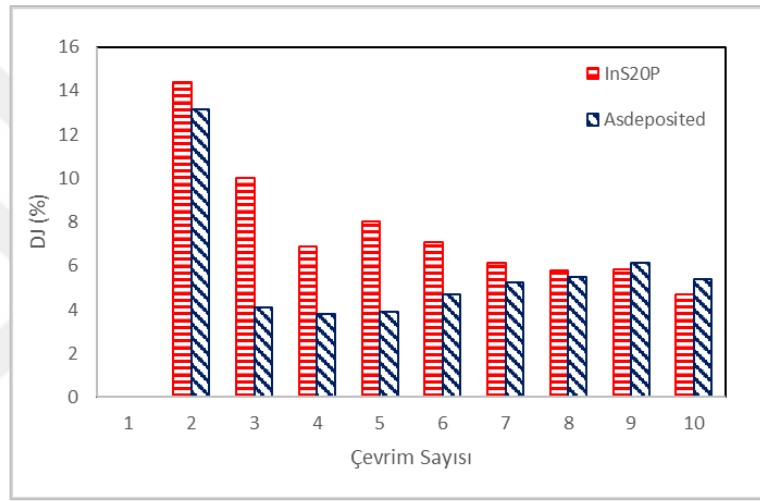
üretkenliğinde daha fazla bir düşüş gözlenirken 8.döngü sonrasında akım yoğunluğundaki düşüşün azalarak Çinko Oksit foto anotunun altında kaldığı görülmüştür. Bu durum uzun süreli kullanımlarda İndiyum Sülfür kaplamanın faydalı olacağını göstermektedir.



Şekil 5. 8: Çinko oksit foto anotların dayanım ölçümleri.



Şekil 5. 9: Çinko oksit foto anotların duyarlılık ölçümleri.



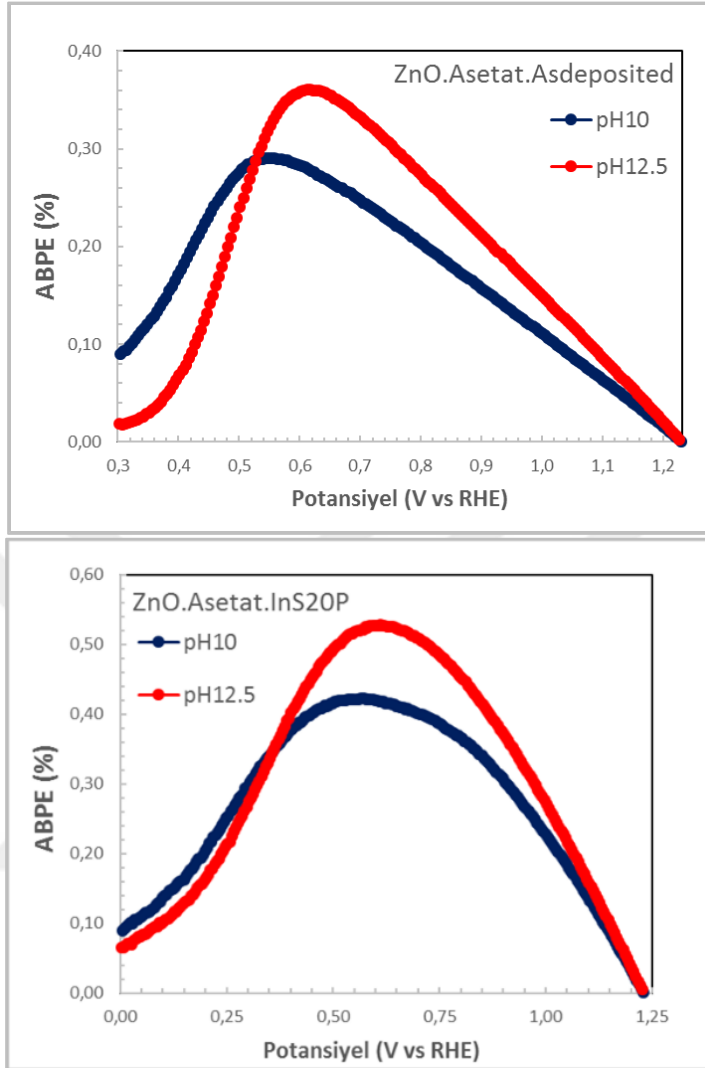
Şekil 5. 10: Çinko oksit foto anotlarının akım yoğunluğu değişimi ölçümü.

5.5.3 Çinko oksit/İndiyum sülfür foto anotun verim hesaplamaları

Çinko Oksit foto anotların yapısal, optik ve foto elektrokimyasal özellikleri incelendikten sonra farklı tanımlamalarla verimleri hesaplanmıştır. Verim hesaplamalarında her iki foto anotun her iki pH değerindeki verimleri hesaplanmıştır. En yaygın kullanımı olan verim hesabı dışarıdan uygulanan potansiyel altındaki akım üretkenliğine dayanan ABPE verimidir. Şekil 5.11’de her iki foto anot için her iki pH değerinde hesaplanan verim değerleri gösterilmiştir. Bu verilere dayanarak pH=12,5 değeri ve İndiyum Sülfür kaplamanın verimi arttırdığı gözlenmiştir. ABPE verimi için en iyi seçenek pH=12,5 solüsyon içerisindeki İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit foto anotudur.

Bir diğer verim hesaplama yöntemi olarak sistem verimi hesaplanmıştır. Bu verim hesabında sistemin ürettiği hidrojenin üreteceği enerjinin sistemin bu hidrojeni

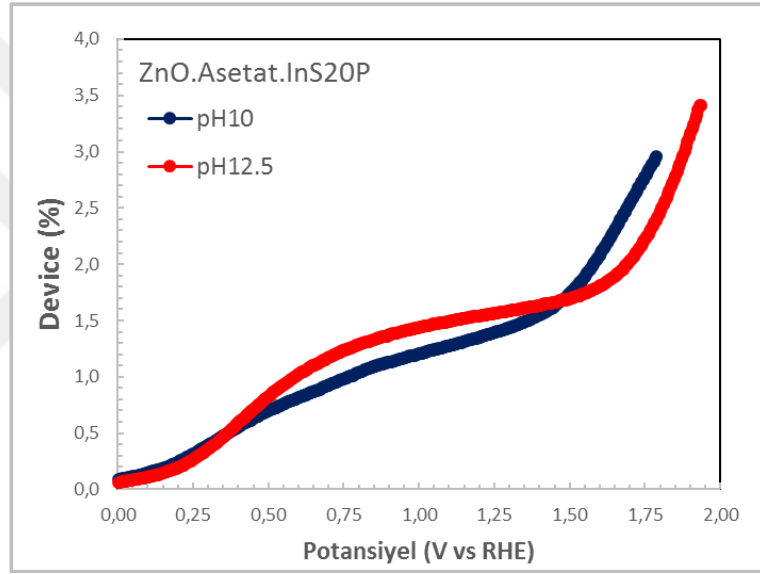
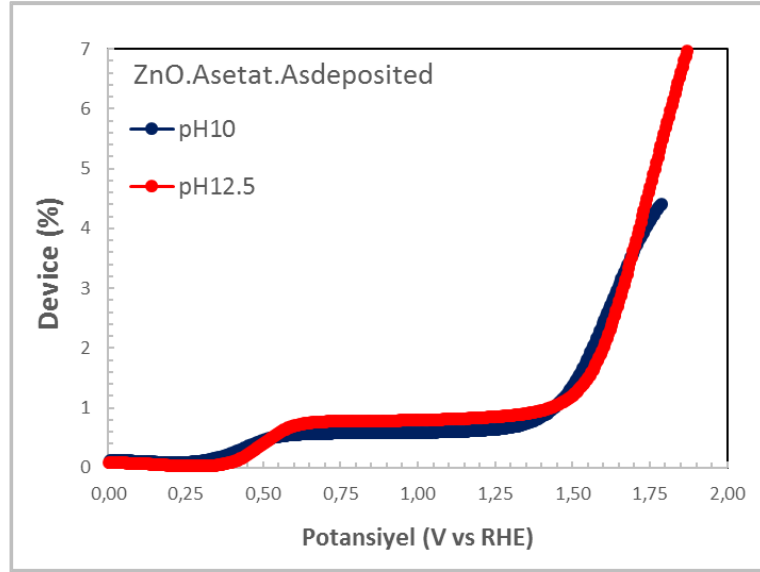
üretmek için harcadığı enerji oranı dikkate alınmaktadır. Şekil 5.12’de farklı pH değerlerindeki foto anotların sistem verimi gösterilmiştir.



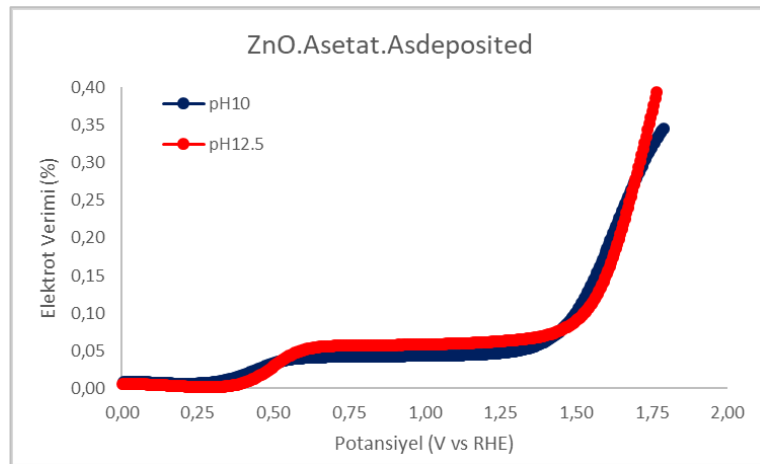
Şekil 5. 11: Çinko oksit foto anotların farklı pH değerlerindeki ABPE verim grafikleri.

Şekil 5.12 incelendiğinde ABPE verim hesaplamasına benzer bir şekilde İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit foto anotunun pH=12,5 değerinde en yüksek verime sahip olduğu görülmüştür.

Hidrojen eldesi ve sistem verimi hesaplamalarından sonra elektrot verimi hesaplamalarına geçilmiştir. Elektrot veriminde, foto elektrotun bir elektronu dış devreye gönderirken yaşanan kayıplar sonucunda oluşan verim hesaplanmaktadır. Şekil 5.13’de foto anotların farklı pH değerlerindeki elektrot verim ölçümleri gösterilmiştir.



Şekil 5. 12: Çinko oksit foto anotların farklı pH değerlerindeki sistem verimi grafikleri.



Şekil 5. 13: Çinko oksit foto anotun farklı pH değerlerindeki elektrot verimi grafikleri.

5.6 Değerlendirme

Çinko Oksit ve Çinko Oksitüzerine İndiyum Sülfür kaplama yapılmış foto anotlar üzerinde yapılan karakteristik çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıda değerlendirilmiştir.

SEM ölçümleri sonucunda İndiyum sülfür kaplanan Çinko Oksit yapısının yüzeyinin homojenliğinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kümelenmeler içerisinde yer alan plakaların büyüyerek belirginleştiği ve yüzey alanında artışa sebep olduğu gözlenmiştir. Bu yüzey artışı soğurma kapasitesini arttırarak akım üretkenliği ve verim üzerinde olumlu etki yarattığı değerlendirilmektedir. Plaka yapılanmasının kaplamasız Çinko Oksit gibi tüm yüzey yerine İndiyum Sülfür kaplamalı Çinko Oksit gibi kümelenme içerisinde yoğunlaşmasının dayanımı arttırdığı değerlendirilmektedir.

XRD ölçümleri sonucunda yüzeye Çinko Oksit yapısının öncül çalışmalardaki gibi küresel ve plaka tipi kristal büyümleri gözlenmiştir. İndiyum Sülfür kaplanması ile birlikte yüzeyde İndiyum Sülfür karakteristiğine uygun kübik ve tetragonal kristal yapıları büyümüştür. Bu durum İndiyum Sülfürün yüzeye kaplanması ile birlikte Çinko Oksit yapısının üzerini örttüğünü göstermektedir. Çinko Oksit yapısının İndiyum Sülfür ile kaplanması, solüsyon ile doğrudan teması kesmiş ve dayanım özelliklerini olumlu etkilemiştir.

UV-VIS ölçümleri sonucunda Çinko Oksit yapısının geçirgenliğinin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu düşük geçirgenlik değeri İndiyum Sülfür kaplanması ile iyice düşmüştür. Beklenenin aksine çok katmanlı foto anot tasarımlarında geçirgenliğin iyi olması istenmektedir ki ışığın farklı dalga boylarındaki enerjileri soğurulabilsin. Çinko Oksit yapısının geçirgenliğinin düşük olması soğurma kapasitesini aynı oranda olumlu etkilememiş ve verim açısından iyileştirilmesi gereken bir durum yaratmıştır. Ayrıca çok katmanlı yapılarda enerji bant aralığı tam olarak ölçülememektedir.

Çinko Oksit ve İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit foto anotlarının pH10 ve pH12,5 0,25M Na₂S + 0,35M Na₂SO₃ solüsyonu içerisindeki değişen foto elektrokimyasal karakteristiklerine ait bulgular aşağıda değerlendirilmiştir.

J-V ölçümleri sonucunda Çinko Oksit yapısı pH değişiminin çok etkili olmadığı ve akım üretkenliğini çok etkilemediği görülmüştür. Buna karşın İndiyum Sülfür kaplanması ile pH değerine karşı duyarlılık geliştirdiği ve yüksek pH değerlerinde akım üretkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Akım üretkenliğindeki ana artışın nedeni çok

katmanlı yapı sayesinde İndiyum Sülfür katmanının da farklı dalga boyundaki ışığı soğurması olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca pH duyarlılığı İndiyum Sülfürün ara yüzey etkileşimlerine karakteristik bir tepki olduğu değerlendirilmektedir.

Dayanım, duyarlılık ve akım üretkenliği değişimi ölçümleri sonucunda İndiyum Sülfür kaplamanın hem dayanımı hem de duyarlılığı arttırdığı görülmüştür. Dayanım ölçümleri incelendiğinde Çinko Oksit yapısının dayanımının başlangıçta iyi olduğu ama döngülerin devam etmesiyle duyarlılığının azaldığı ve akım üretkenliğindeki değişimin artarak daha az akım ürettiği gözlenmiştir. Buna karşın İndiyum Sülfür kaplamanın tam tersi bir etki göstererek başlangıçtaki hızlı düşüşünü yavaşlatarak devam eden döngülerde duyarlılığını daha az kaybettiğini ve buna bağlı olarak akım üretkenliğindeki değişimin kaplamasız Çinko Oksit foto anotuna göre daha az olduğu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında İndiyum Sülfür kaplamanın Çinko Oksit yapısı için dayanım ve duyarlılık açısından çok önemli bir katkı yaptığı değerlendirilmektedir.

ABPE ve Sistem (device) verim ölçümleri sonucunda Çinko Oksit ve İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit yapıları için pH12,5'in pH10'a göre çok daha yüksek verim sağladığı görülmüştür. Buna ek olarak İndiyum Sülfür kaplamanın akım üretkenliği ve dayanımdaki olumlu etkisinin verime yansıdığı gözlenmiştir. Çinko Oksit yapısının İndiyum Sülfür kaplanarak çok katmanlı yapıya dönüşmesi akım üretkenliğini, dayanımını, duyarlılığını ve verimi arttırdığı değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda Çinko Oksit foto elektrotu için en ideal pH değerinin 12,5 en iyi dayanımın İndiyum Sülfür kaplama ile sağlandığı değerlendirilmiştir.



6. ÖZET VE SONUÇLAR

Artan enerji ihtiyaçları ve enerji kaynaklarının hızla tükenmesinden kaynaklı olarak yenilenebilir enerji alanındaki çalışmalar büyük önem kazanmış ve büyük araştırma konusu haline gelmiştir. Buna ek olarak doğanın insan kaynaklı tahribatı ve iklim değişiklikleri nedeniyle temiz enerjiye olan ihtiyaç artmış ve temiz enerji üretim metotları üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu kapsamda hidrojen iyi bir örnek olarak akademik ve endüstriyel alanda büyük bir ilgi ile takip edilmektedir.

Yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarından biri olan hidrojen üzerine yapılan çalışmalar aynı zamanda hidrojen elde edim yöntemlerine olan ilgiyi ve araştırmaları da arttırmıştır. Bu araştırmalardan önemli bir tanesi de güneş enerjisi ile foto elektrokimyasal hidroliz/elektroliz yapılması tanımlayan foto elektrokimyasal sistemlerdir. Bu sistemlerin temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olan güneşten hidrojen elde etmesi, düşük maliyetlerle geniş alanlarda kullanılabilir olması, doğaya ve insana zarar verecek kimyasallar içermemesi gibi özellikleri nedeniyle geleceğin yükselen yıldızı olarak kabul edilmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar dünyanın önde gelen laboratuvarları ve teknoloji liderleri tarafından desteklenmektedir.

Foto elektrokimyasal sistemlerin en önemli iki kritik unsuru foto elektrot ve elektrolittir. Foto elektrot olarak seçilen İndiyum Sülfür foto anot uzun zamandır çalışılan ve geliştirilmeye çalışılan bir foto elektrotur. Bu tez kapsamında İndiyum Sülfür'ün daha önceden yapılan ayrı ayrı çalışmalarının bir bağlayıcısı olarak kalınlık değişimi altındaki karakteristiği ve en uygun kalınlık belirlendikten sonra bu kalınlıktaki en uygun elektrolitin belirlenmesi üzerine çalışılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Kalınlık arttıkça foto korozyona karşı direncin arttığı görülmüştür.
- Kalınlık arttıkça akım üretkenliğinin azaldığı görülmüştür.
- Kalınlık artışının geçirgenlik ve soğurma üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür.

- Kalınlık arttıkça dayanımın ve sürdürülebilirliğin arttığı görölmüştür. Dayanım ve sürdürülebilirlik bir foto anot için en önemli özellik olarak kabul edilmiştir.
- Dayanım ve sürdürülebilirlik açısından İndiyum Sülfür foto anodu için en uygun kalınlığın 75P olduğu görölmüştür.
- Elektrot verimliliğine bakıldığı zaman 50P örneğinin 75P ve 25P örneğine göre çok daha iyi olduğu görölmüştür. Buna ek olarak genel özellikleri 75P elektrotuna göre daha iyi olan 50P örneğinin dayanım ve sürdürülebilirlik açısından iyileştirilmeler yapılması durumunda 75P'den daha iyi olacağı görölmüştür. Bu kapsamda gelecek çalışmaların yoğunlaşması gereken bir alan olarak belirlenmiştir.
- pH4 ve pH7 değerlerinin akım üretkenliklerinin pH5'e göre düşük olduğu görölmüş ve pH değeri ile akım üretkenliği arasında doğrusal bir bağlantı olmadığı görölmüştür.
- pH5 ve pH7 değerlerinin dayanım ve sürdürülebilirlik açısından pH4'e göre daha iyi oldukları görölmüştür.
- İyi dayanım ve sürdürülebilirlik özellikleri, iyi akım üretkenliği ve verimleri nedeniyle 75P örneği için ideal elektrolitin pH4 0,5M K₂SO₄ olduğu görölmüştür.

İndiyum Sülfür ile yapılan çalışmalar daha sonrasında diğer öncül çalışmalarla birleştirilerek Çinko Oksit çok katmanlı yapısı oluşturulmuştur. İndiyum Sülfür kaplamanın ve farklı pH değerlerindeki elektrolit solüsyonun etkisi üzerine çalışılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- İndiyum Sülfür kaplama sonrası foto korozyon direncinin arttığı görölmüştür. Süre uzadıkça İndiyum Sülfür kaplamanın foto korozyon direnç üzerindeki olumlu etkisi belirginleşmektedir.
- İndiyum Sülfür kaplama sonrasında akım yoğunluğunda artış görölmektedir.
- İndiyum Sülfür kaplama sonrasında geçirgenliğin düştüğu görölmüştür. Buna karşın soğurma kapasitesi aynı oranda artmamaktadır.

- İndiyum Sülfür kaplama sonrasında dayanımın ve sürdürülebilirliğin arttığı görülmüştür. Dayanım ve sürdürülebilirlik bir foto anot için en önemli özellik olarak kabul edilmiştir.
- Dayanım ve sürdürülebilirlik açısından İndiyum Sülfür kaplanmış Çinko Oksit foto anodu için en uygun pH değerinin 12,5 olduğu görülmüştür.
- İndiyum Sülfür kaplama sonrasında verimlerde ciddi artış görülmüştür.
- Çinko Oksit yapısının İndiyum Sülfür ile kaplandıktan sonra pH duyarlılığı kazandığı görülmüştür.
- İyi dayanım ve sürdürülebilirlik özellikleri, iyi akım üretkenliği ve verimleri nedeniyle İndiyum Sülfür kaplama için ideal elektrolitin pH12,5 0,25M Na₂S + 0,35M Na₂SO₃ olduğu görülmüştür.

Foto elektrot yapılarının İndiyum Sülfür gibi tek katman yerine Çinko Oksit üzeri İndiyum Sülfür kaplama gibi çok katmanlı yapılması foton enerjisinin farklı dalga boylarının yakalanması, foto korozyonun azaltılması gibi birçok iyileştirici etki yarattığı görülmüştür. Bu iyileştirici etkiler sayesinde aydınlık altındaki akım üretkenliği yaklaşık 4-5 kat artmış ve buna bağlı olarak verimde benzer bir oranla artmıştır. Uzun süreli kullanımın bakıldığı dayanım ölçümlerinde de Çinko Oksit yapısı üzerine İndiyum Sülfür kaplamanın uzun süre yüksek akım üretkenliği sağladığı görülmüştür. Karşılaştırmalar İndiyum Sülfür, Çinko Oksit ve İndiyum Sülfür kaplı Çinko Oksit foto anotlarını kapsamakta olup diğer foto anot türlerini ve kaplamalarını kapsamamaktadır. Çalışmaların bu kapsamda geliştirilmesi ve ilerletilmesi foto elektrokimyasal sistemler için büyük öneme sahiptir.

Foto elektrotların için foto korozyon ve dayanım aşılması gereken önemli bir problemdir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen en önemli bilgilerden biri de yüzey morfolojisinin (kümelenme, homojenlik, kristal yapılanması vb.) bu problemler üzerindeki etkisidir. Yüzey morfolojisi özelinde yapılacak iyileştirmelerin doğrudan bu problemin çözümünde yer alacağı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda foto elektrokimyasal sistemlerin verimliliğinin her geçen gün artması ile geleceğin önemli bir enerji üretim sistemi olacağı görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1]Special Report on Energy and Climate Change, World Energy Outlook, 2015
- [2] **K. Bilen, O. Ozyurt, K. Bakırcı, S. Karlı, S. Erdogan, M. Yılmaz, O. Comaklı,** Energy production, Consumption, and Environmental Pollution For Sustainable Development: A Case Study in Turkey, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 12, Issue 6, Page 1485-1766, August 2008
- [3]World Energy Outlook 2013, Renewable Energy Outlook, 2013
- [4]Renewables 2015: Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2015
- [5]Renewables 2012: Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2012
- [6]Renewables 2013: Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2013
- [7]Enerji Sektöründe Sera Gazı Azaltımı Çalışma Grubu Raporu, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 2006
- [8]Enerji Kaynakları ve Türleri, Erişim Adresi: <http://energy.gov/science-innovation/energy-sources>, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016
- [9]Enerji Kaynakları ve Türleri, Erişim Adresi: http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/21c/sustainable_energy/using_energyrev1.shtml, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016
- [10]BP Statistical Review of World Energy, June 2015
- [11]Annual Energy Outlook 2015 with Projection to 2040, U.S. Energy Information Administration, Nisan 2015
- [12]Türkiye'nin Enerji Stratejisi, Erişim Adresi: http://www.mfa.gov.tr/turkiye_nin-enerji-stratejisi.tr.mfa, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016
- [13]Dünya'da ve Türkiye'de Güneş Enerjisi, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Konseyi, Haziran 2009
- [14]Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen, Erişim Adresi: http://www.eia.gov/Energyexplained/Index.cfm?page=hydrogen_home, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016
- [15]Enerji Kaynağı Olarak Elektrik, Erişim Adresi: http://www.eia.gov/Energyexplained/Index.cfm?page=electricity_home, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016
- [16]Hidrojen Üretimi, Erişim Adresi: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016

- [17] Global Trends in Renewable Energy Investment, Frankfurt School-UNEP Centre/BNEF, 2015
- [18] Yakıt Pilleri, Erişim Adresi: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>, Erişim Tarihi: 18 Şubat 2016
- [19] **A. Fujishima, K. Honda**, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Volume 238, Page: 37 – 38, 07 July 1972
- [20] **Arthur J. Nozik**, Photoelectrochemistry: Applications To Solar Energy Conversion, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, Volume 29, Page 189-222, 1978
- [21] **Z. Chen et al.**, Accelerating Materials Development For PEC Hydrogen Production: Standards For Methods, Definitions, And Reporting Protocols, *J. Mater. Res.*, Volume 25, No. 1, Jan. 2010
- [22] **P. Dias, T. Lopes, L. Andrade, A. Mendes**, Temperature Effect On Water Splitting Using A Si-Doped Hematite Photoanode, *Journal of Power Sources*, Volume 272, Page 567-580, 2014
- [23] **R. van de Krol, M. Gratzel**, Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer, Boston, America, 2012
- [24] **Meril Mathew**, Engineering The Properties of Indium Sulfide for Thin film Solar Cell by Doping, Doctor of Philosophy, Cochin University of Science and Technology, Department of Physics, Kerala, India, January 2009
- [25] **S. Lugo, Y. Peña, M. Calixto-Rodriguez, C. López-Matac. L. Ramón, I. Gómez, A. Acosta**, Chemically Deposited In₂S₃-Ag₂S Layers To Obtain AgInS₂ Thin Films By Thermal Annealing, *Applied Surface Science*, Volume 263, Issue 15, Page 440-444, December 2012
- [26] **Xianliang Fu, Xuxu Wang, Zhixin Chen, Zizhong Zhang, Zhaohui Li, Dennis Y. C. Leung, Ling Wu, Xianzhi Fu**, Photocatalytic Performance Of Tetragonal And Cubic B-In₂S₃ For The Water Splitting Under Visible Light Irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 95, Issues 3-4, Pages 393-399, 6 April 2010
- [27] **E. Aydin, M. Sankir, N. D. Sankir**, Influence Of Silver Incorporation On The Structural Optical And Electrical Properties Of Spray Pyrolyzed Indium Sulfide Thin Films, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 603, Pages 119-124, August 2014
- [28] **N. D. Sankir, E. Aydin, E. Ugur, M. Sankir**, Non-Toxic And Environmentally Friendly Route For Preparation Of Copper Indium Sulfide Based Thin Film Solar Cells, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 640, Pages 468-474, August 2015
- [29] **S. S. Kale, R.S. Mane, C.D. Lokhande, K.C. Nandi, Sung-Hwan Han, A** Comparative Photo-Electrochemical Study Of Compact In₂O₃/In₂S₃ Multilayer Thin Films, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 133, Issues 1-3, Pages 222-225, August 2006
- [30] **Xu Meng, Yongjuan Lu, Xiaoliang Zhang, Baoping Yang, Gewen Yi, Junhong Jia**, Fabrication And Characterization Of Indium Sulfide Thin Films Deposited On Sams Modified Substrates Surfaces By

Chemical Bath Deposition, Applied Surface Science, Volume 258, Issue 2, Pages 649-656, November 2011

- [31] **M. A. Ehsan, T. A. N. Peiris, K. G. U. Wijayantha, M. M. Olmstead, Z. Arifin, M. Mazhar, K. M. V. McKeeb**, Development Of Molecular Precursors For Deposition Of Indium Sulphide Thin Film Electrodes For Photoelectrochemical Applications, Dalton Transaction, Volume 42, Pages 10919-10928, March 2013
- [32] **H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim**, Hydrogen From Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 43, Pages 599-610, March 2015
- [33] **K. Shingange, Z. P. Tshabalala, B. P. Dhonge, O. M. Ntwaeaborwa, D. E. Motaung, G. H. Mhlongo**, 0D To 3D ZnO Nanostructures And Their Luminescence, Magnetic And Sensing Properties: Influence Of Ph And Annealing, Materials Research Bulletin, Volume 85, Pages 52-63, January 2017
- [34] **S. Y. Sokovnin, V. G. Il'ves, V. R. Khrustov, M. G. Zuev**, Investigation Of Properties Of ZnO Ceramics Sintered From ZnO-Zn Nanopowders Produced By Pulsed Electron Beam Evaporation, Ceramics International, Volume 43, Issue 14, Pages 10637-10644, October 2017
- [35] **M. Ghorbani, M. R. Golobostanfard, H. Abdizadeh**, Flexible Freestanding Sandwich Type ZnO/Rgo/ZnO Electrode For Wearable Supercapacitor, Applied Surface Science, Volume 419, Pages 277-285, October 2017
- [36] **P. Komurcu, E. K. Can, E. Aydin, L. Semiz, M. Sankir, N. D. Sankir**, Cost-Effective Fabrication Of Nanostructured Zinc Oxide Based Electrodes For Photoelectrochemical Water Splitting, Materials Science In Semiconductor Processing, Volume 42, Part 1, Pages 159-164, February 2016
- [37] **D. Yolaçan, N. D. Sankir**, Enhanced Photo Electrochemical And Photocatalytic Properties Of 3D Hierarchical ZnO Nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, Volume 726, Pages 474-483, December 2017
- [38] **N. D. Sankir, E. Aydin, M. Sankir, A. Bozbey**, Influence Of Excitation Frequency On Structural And Electrical properties Of Spray Pyrolyzed CuInS₂ Thin Films, Journal of Materials Processing Technology, Volume 214, Pages 1879-1885, 2014
- [39] **N. D. Sankir, E. Aydin, H. Unver, E. Uluer, M. Parlak**, Preparation And Characterization Of Cost Effective Spraypyrolyzed Absorber Layer For Thin Film Solar Cells, Solar Energy, Volume 95, Pages 21-29, 2013
- [40] **E. Aydın, N. D. Sankir**, Ultrasonic Spray Deposition Of CuInS₂ Absorber Thin Films: Effect Of Nozzle Frequency, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Volume 15, No. 1- 2, Pages 14 - 21, 2013
- [41] **Demet Yolaçan**, Ağustos 2017, Nano Yapılı Malzemelerin Sentezlenmesi, Foto Katalitik ve Foto Elektrokimyasal Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

- [42] **Donald R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright**, The Science and Engineering of Materials, Sixth Edition, CL Engineering, January 2012
- [43] **M. Birkholz**, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co., 2005
- [44] **J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin**, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Material Scientist, and Geologist, Springer Science & Business Media, December 2012
- [45] Taramalı Elektron Mikroskopu, Erişim Adresi: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html, Erişim Tarihi: 24.04.2016
- [46] Taramalı Elektron Mikroskopu, Erişim Adresi: <https://www.purdue.edu/epps/rem/rs/graphics/sem2.gif>, Erişim Tarihi: 24.04.2016
- [47] Atomik Kuvvet Mikroskopisi, Erişim Adresi: <http://www.parkafm.com/index.php/medias/nano-academy/how-afm-works>, Erişim Tarihi:29.05.2016
- [48] Atomik Kuvvet Mikroskopisi, Erişim Adresi: http://www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/undergraduate/NN/T602/AFM_ve_uygulamalari_1kisim.pdf, Erişim Tarihi: 29.05.2016
- [49] **B. Bhusdan**, Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology, Volume 3, Springer Heidelberg Dordrecht, London-New York, 2013
- [50] Atomik Kuvvet Mikroskopisi, Erişim Adresi: http://www.physik.uni-greifswald.de/fileadmin/physik/ag_helm/Bilder/Methoden/AFM_laser.gif, Erişim Tarihi:29.05.2016
- [51] **Eric L. Ru, Pablo Etchegoin**, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and Related Plasmonic Effects, Elsevier, Oxford, November 2008
- [52] **Peter Larkin**, Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, Oxford, 2011
- [53] Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi, Erişim Adresi: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>, Erişim Tarihi: 29.05.2016
- [54] Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi, Erişim Adresi: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>, Erişim Tarihi: 29.05.2016
- [55] Shimadzu Corporation, Applications News: Spectrophotometric Analysis, No. A428, LAAN-A-UV-E023
- [56] **Y. Gong, A. R. Barron**, Band Gap Measurement, OpenStax-CNX, Module: m43554
- [57] Elektrokimyasal Empedans Ölçümü, Erişim Adresi: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, Erişim Tarihi: 29.9.2017

- [58] **I. Zonno, A. Martinez-Otero, Jan-Christoph Hebig, and T. Kirchartz**, Understanding Mott-Schottky Measurements under Illumination in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, *Physics Review Applied*, Volume 7, March 2017
- [59] **F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zabanc**, Mott-Schottky Analysis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in Dielectric State Deposited on SnO₂ (F) Conducting Substrates, *The Electrochemical Society*, Volume 150, Issue 6, Pages 293-398, April 2003
- [60] **Ezgi ULUER**, 2013, İndiyum Sülfür İnce Filmlerin Sprey Isıl Ergime Yöntemi İle Üretilmesi Ve Elektro-Optik Karakterizasyonlarının Yapılması, Yüksek Lisans, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [61] **N. D. Sankır, E. Aydın, M. Sankır**, Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Silver Incorporated Indium Sulfide Thin Films, *International Journal of Electrochemical Science*, Volume 9, Pages 3864-3875, 2014
- [62] **T. Sall, A. Nafidi, B. M. Soucase, M. Mollar, B. Hartitti, M. Fahoume**, Synthesis Of In₂S₃ Thin Films By Spray Pyrolysis From Precursors With Different [S]/[In] Ratios, *Journal of Semiconductors*, Volume 35, Number 6, 2014
- [63] **T. T. John, S Bini, Y Kashiwaba, T Abe, Y Yasuhiro, C S. Kartha, K. P. Vijayakumar**, Characterization Of Spray Pyrolysed Indium Sulfide Thin Films, *Semiconductor Science and Technology*, Volume 18, Number 6, 2003
- [64] **S. Thirumavalavan, K. Mani, S. Sagadevan**, Investigation of the Structural, Optical and Electrical Properties of Copper Selenide Thin Films, *Material Res.*, Volume 18, Number 5, 2015
- [65] Bant Genişliği Hesaplama, Erişim Adresi: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_UVVISNIRMeasureBandGapEnergyValue.pdf, Erişim Tarihi: 20.12.2017
- [66] **L. Djellal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari**, Photoelectrochemical Hydrogen-Evolution Over P-Type Chalcopyrite Cune2. *Journal Of Alloys And Compounds*, Volume 476, Issue 1-2, Pages 584-589, May 2009
- [67] **V. D. Das, D. R. Shankar**, Fabrication And Characterization Of Photoelectrochemical (PEC) Solar Cells Based On 0.1% Indium-Doped CdSe_{0.7}Te_{0.3} Thin-Film Electrode, *Surface and Coatings Technology*, Volume 146 –147, Pages 498–501, 2001
- [68] **Y. O. Kim, S. Yu, K. K. Ahn, S. Lee, S. Kang**, Enhancing The Photoresponse Of Electrodeposited Wo₃ Film: Structure And Thickness Effect, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 752, Pages 25–32, 2015
- [69] **Akhtar MJ, Ahamed M, Kumar S, Khan MM, Ahmad J, Alrokayan**, Zinc Oxide Nanoparticles Selectively Induce Apoptosis In Human Cancer



EKLER

EK-1 PATENT

Tez kapsamında olmamakla birlikte tez konusunu doğrudan ilgilendiren hidrojen üretime yönelik tasarım çalışmaları yapılmış ve bu kapsamda BOREN ve TÜBİTAK öncülüğünde başlatılan patent çalışmaları ile birlikte üç adet patent talebinde bulunulmuştur. Bahsi geçen patentlerin takip numaraları Çizelge Ek 1’de gösterilmektedir. Bu patentlerden ilki Avrupa ve Amerika’da kabul almış ve onaylanmıştır.

Çizelge Ek 1. Hidrojen Yakıt Pili ve Foto Elektrokimyasal Sistemler Kapsamındaki Patentler

Katılımcılar	Patent İsmi	Patent No	Yayın Yılı	Durum
Mehmet Sankır, Nurdan D. Sankır, Levent Semiz, Erkan Aydın, E. Kaan CAN	A Cartridge for Hydrogen Gas Generation	WO2016084025 A2 WO2016084025 A3 US20170232413 A1	2014	Kabul Edildi.
	Stack Design of a Photoelectrochemical Solar Cell	PT 2014/16033	2014	Onay Sürecinde
	Hollow Fiber Structured Photoelectrochemical Solar Cell	PT 2015/00066	2015	Onay Sürecinde
	A Gas Collection Tank	PT 2015/01077	2015	Onay Sürecinde

“Hidrojen Üretimine İçin Kartuş” adlı patent kapsamında özel olarak tasarlanmış kartuş yapısı içerisine yerleştirilen özel katalizör yüzeylerin hidrat solüsyon türleri içerisindeki hidrojen üretimi anlatılmaktadır. Kartuş tasarımının ana amacı katalizör etkileşim yüzey alanlarının artırılması ve hidrat solüsyon türlerinin kartuş içerisinde homojen dağılması/kullanılması ile zamanla azalan hidrojen üretiminin verimliliğini arttırmaktır.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Emre Kaan CAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.04.1991, Magosa
E-posta : emrekaancann@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2009-2014	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Burslu Lisans
2014-2017	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Burslu Y. Lisans

YABANCI DİL: İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYILAR, SUNUMLARVE PATENTLER

- **Emre Kaan CAN**, Erkan AYDIN, Levent SEMİZ, M. SANKIR, Nurdan D. SANKIR, Photoelectrochemical Properties of Pyrolytically Grown Indium Sulfide Thin Films, 2015 Advanced Material World Congress, August 23- August 26, 2015, Stockholm, Sweden.
- Pelin Kömürcü, E. Kaan CAN, Erkan AYDIN, Levent SEMİZ, A. Eren GÜROL, F. Merve ALKAN, Mehmet SANKIR ve Nurdan D. SANKIR, “Pyrolytically grown indium sulfide sensitized zinc oxide nanowires for solar water splitting”, Physica Status Solidi (c), Vol.12, Iss. 9-11, Sayfa 1251-1255, Ağustos 2015, DOI:10.1002/pssc.201510113
- Pelin Kömürcü, E. Kaan Can, Erkan Aydın, Levent Semiz, Mehmet Sankır, Nurdan D. Sankır, “Cost-effective fabrication of nanostructured zinc oxide based electrodes for photoelectrochemical water splitting”, Elsevier, Vol 42, Part 1, Sayfa 159-164, Şubat 2016
DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.054
- Mehmet SANKIR, Nurdan D. SANKIR, Levent SEMİZ, Erkan AYDIN, E. Kaan CAN, “A Cartridge for Hydrogen Gas Generation”, WO2016084025 A2, WO2016084025 A3, US20170232413 A1

- Mehmet SANKIR, Nurdan D. SANKIR, Levent SEMİZ, Erkan AYDIN, E. Kaan CAN, “Stack Design of a Photoelectrochemical Solar Cell”, PT 2014/16033
- Mehmet SANKIR, Nurdan D. SANKIR, Levent SEMİZ, Erkan AYDIN, E. Kaan CAN, “Hollow Fiber Structured Photoelectrochemical Solar Cell”, PT 2015/00066
- Mehmet SANKIR, Nurdan D. SANKIR, Levent SEMİZ, Erkan AYDIN, E. Kaan CAN, “A Gas Collection Tank”, PT 2015/01077

