

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUYUN FOTO-ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE AYRIŞTIRILMASIN DA
YARI İLETKENLERİN VE KATALİZÖRLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**EBUZER CENGİZ
(183111001)**

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Melih KUNCAN

2. Danışman: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

**Haziran-2021
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Ebuzer CENGİZ tarafından hazırlanan “Suyun Foto-Elektro Kimyasal Yöntemle Ayrıştırılmasının Da Yarı İletkenlerin Ve Katalizörlerin Etkisinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 30/06/2021 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Osman ÜLKİR

.....

Danışman

Doç. Dr. Melih KUNCAN

.....

Üye

Doç. Dr. Sabit HOROZ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi Hansu
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanması ve deneyleri sürecinde sabırla yardımlarını esirgemeyen ve her türlü desteği benden esirgemeyene değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN ve Sayın Doç. Dr. Melih KUNCAN'a,

Laboratuvar çalışmalarımda bilgisini ve yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Sabit HOROZ'a

Hayatım boyunca bana maddi, manevi desteğini ve dualarını esirgemeyen her zaman yanımda olan değerli annem, babam, eşim ve kardeşlerime,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ebuzer CENGİZ
SİİRT-Yıl

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Birincil Enerji Kaynağı Olarak Güneş Enerjisi	2
1.2. İkincil Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen	2
1.3. Güneş Enerjisi ile Hidrojen Üretimi.....	4
1.3.1. Foto biyolojik yöntem.....	4
1.3.2. Foto termal yöntem ile su ayrıştırma	6
1.3.3. Fotovoltaik yöntem	7
1.3.4. Foto-elektro kimyasal su ayrıştırma	8
1.4. Suyun Foto-Katalik Ayrışmasının Temel Prensipleri	9
1.4.1. Foto-elektro kimyasal hücreler (PEC)	10
1.4.2. Partiküllü fotokatalitik sistemler.....	11
2. LİTERATÜR TARAMASI	24
3. MATERYAL VE METOT.....	26
3.1. Materyal	26
3.2. Metot	27
3.2.1. TiO ₂ @Pt katalizörünün sentezlenmesi.....	27
3.2.2. TiO ₂ /CdS@Pt katalizörünün sentezlenmesi	28
3.2.3. TiO ₂ /Fe:CdS(%5)@Pt katalizörünün sentezlenmesi	30
3.2.4. TiO ₂ /Co:CdS(%5)@Pt katalizörünün sentezlenmesi.....	31
3.2.5. TiO ₂ /Ni:CdS(%5)@Pt katalizörünün sentezlenmesi	33
3.2.6. Karakterizasyon işlemleri	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. TiO ₂ @Pt Katalizörün Farklı Alkol Oranlarına Göre Verimliliği.....	39
4.2. TiO ₂ /CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı PH Değerlerindeki Verimliliği	40
4.3. TiO ₂ /CdS@Pt Katalizörün Farklı Cds Değerlerindeki Verimliliği	42
4.4. TiO ₂ /Fe: CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı Fe Değerlerindeki Verimliliği	42
4.5. TiO ₂ /Co:CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı Co Değerlerindeki Verimliliği.....	43
4.6. TiO ₂ /Ni:CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı Ni Değerlerindeki Verimliliği	44
4.7. TiO ₂ /CdS@Pt Foto Katalizine Katkılanmış Fe, Co Ve Ni Metallerini Sonucu Elde Edilen Foto Katalizlerin Sonuçlarının Kıyaslanması	45
4.8. Karakterizasyon	46

4.8.1. UV-Vis analizi	46
4.8.2. X ışını kırınımı (XRD).....	47
4.8.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	49
4.8.4. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi(EDX)	49
5. SONUÇLAR.....	52
6. KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Hidrojenin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	3
Tablo 1.2. Dünyasal Güneş Spektrumunda Enerji Dağılımı.....	13



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Dünya enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan birincil kaynakların oranları ..	1
Şekil 1.2. Hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklar.....	3
Şekil 1.3. Elektroliz düzeneği.....	8
Şekil 1.4. Foto-elektro kimyasal hücrenin (PEC) şekilsel gösterimi.....	11
Şekil 1.5. Katı bir yarı iletken foto katalizör üzerindeki toplam su-ayırma reaksiyonunun temel prensibinin şematik diyagramı.....	12
Şekil 3.1. Foto-Elektro Kimyasal Su ayrıştırma Düzeneği	26
Şekil 3.2. Akış diyagramı	27
Şekil 3.3. Elektromanyetik spektrum	35
Şekil 3.4. X-ışını kristal yüzeyindeki kırınımı	36
Şekil 3.5. EDX şematik gösterimi	38
Şekil 4.1. 0,1 gr TiO ₂ -Pt katalizörü 400ml'lik pH=5 olan çözelti farklı etanol yüzdellerinde fotokataliz sonucu elde edilen gaz hacimlerinin zamanla değişimi	39
Şekil 4.2. Farklı etil alkol yüzdellerinde zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği.....	40
Şekil 4.3. 0,1 gr TiO ₂ -CdS-Pt (%5 CdS katkılı) katalizörü 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin farklı pH değerleri varlığında açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana bağlı değişimi.....	41
Şekil 4.4. 0,1 gr TiO ₂ -Pt fotokatalizörüne katkılanmış CdS'ün farklı %'leri durumunda 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi.....	42
Şekil 4.5. 0,1 gr TiO ₂ -CdS-Pt foto katalizörüne katkılanmış farklı konsantrasyonlardaki Fe'nin 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi	43
Şekil 4.6. 0,1 gr TiO ₂ -CdS-Pt foto katalizörüne katkılanmış farklı konsantrasyonlardaki Co'nin 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi	44
Şekil 4.7. 0,1 gr TiO ₂ -CdS-Pt fotokatalizörüne katkılanmış farklı konsantrasyonlardaki Ni'nin 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi	45
Şekil 4.8. TiO ₂ /CdS@Pt foto katalizine katkılanmış Fe, Co ve Ni metallerini sonucu elde edilen Foto katalizlerin sonuçlarının kıyaslanması	46
Şekil 4.9. TiO ₂ , TiO ₂ @Pt, TiO ₂ /CdS@Pt, TiO ₂ /Fe:CdS@Pt, TiO ₂ /Co:CdS@Pt ve TiO ₂ /Ni:CdS@Pt katalizörlere ait UV-Vis spektrumları	47
Şekil 4.10. TiO ₂ , TiO ₂ @Pt, TiO ₂ /CdS@Pt, TiO ₂ /Fe:CdS@Pt, TiO ₂ /Co:CdS@Pt ve TiO ₂ /Ni:CdS@Pt katalizörlere ait XRD kırınım desenleri	48
Şekil 4.11. (a) TiO ₂ , (b) TiO ₂ @Pt, (c) TiO ₂ /CdS@Pt, (d) TiO ₂ /Fe:CdS@Pt, (e)TiO ₂ /Co:CdS@Pt ve (f) TiO ₂ /Ni:CdS@Pt katalizörlerine ait SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.12. TiO ₂ katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu	50
Şekil 4.13. TiO ₂ @Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu	50
Şekil 4.14. TiO ₂ /CdS@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu	50
Şekil 4.15. TiO ₂ /Fe:CdS@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu	51

Şekil 4.16. $\text{TiO}_2/\text{Co}:\text{CdS}@ \text{Pt}$ katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu	51
Şekil 4.17. $\text{TiO}_2/\text{Ni}:\text{CdS}@ \text{Pt}$ katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu	51



KISALTMALAR VE SİMGELER

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
TiO₂@Pt	:Platin yüklenmiş Titanyum Dioksit Katalizör
TiO₂/CdS@P	:Platin yüklenmiş Kadmiyum Sülfür destekli Titanyum Dioksit katalizör
TiO₂/Fe:CdS@Pt	:Platin yüklenmiş Demir katkılı Kadmiyum Sülfür destekli Titanyum Dioksit katalizör
TiO₂/Co:CdS@Pt	:Platin yüklenmiş Kobalt katkılı Kadmiyum Sülfür destekli Titanyum Dioksit katalizör
TiO₂/Ni:CdS@Pt	:Platin yüklenmiş Nikel katkılı Kadmiyum Sülfür destekli Titanyum Dioksit katalizör

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
W	:Watt
Kg/m³	:Yoğunluk
K	:Sıcaklık (Kelvin)
°C	:Sıcaklık (Derece)
Bar	:Basınç
eV	:Elektron Volt
nm	:Dalga Boyu (Nanometre)
mL	:Hacim (mililitre)
UV	:Ultraviyole
XRD	:X ışınları kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SUYUN FOTO-ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE AYRIŞTIRILMASINDA YARI İLETKENLERİN VE KATALİZÖRLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ebuzer CENGİZ

**Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Melih KUNCAN

II. Danışman: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2021, 55 + XII Sayfa

Geçtiğimiz yüzyılı inceleyecek olursak her gün artan enerji ihtiyacı ve bu ihtiyacın karşılanması için kullanılan birincil ve ikincil enerji kaynakları incelendiğinde giderek artan çevre kirliliğinin artışı, insanoğlunu alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiştir.

Çevreci hidrojen üretim yöntemleri incelendiğinde güneş veya rüzgâr enerjisinden üretilen elektrik vasıtası ile elektroliz ile hidrojen üretim yöntemi en başta gelmektedir. Bir de buna ek olarak güneş enerjisini doğrudan kullanarak foto-elektrokimyasal hücreleri (PEC) foto duyarlı TiO_2 elektrot sayesinde hidrojen üretimini mümkün kılabilir. Yenilenebilir enerji sektöründe doğrudan hidrojen üretimi oldukça yeni bir yöntem olmasına karşın gelecek vadetmektedir. Doğru katalizörler ve yarı iletkenler kullanıldığında yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş enerjisini verimli bir şekilde hidrojen ve elektrik enerjisi üretiminde kullanılabilir.

Çalışmamızda mevcut hidrojen üretim yöntemleri araştırıldıktan sonra yarı iletken CdS ile güçlendirilmiş TiO_2 yarı iletkenimizin hidrojen üretim verimini arttırmak için Fe, Co ve Ni metallerinin foto katalitik etkisini incelendi. Bunların yanı sıra CdS ile güçlendirilmiş TiO_2 yarı iletken sentezi ve aynı şekilde Fe, Co ve Ni katkılı CdS ile güçlendirilmiş TiO_2 yarı iletken sentezi yöntemlerine de yer verilmiştir. Kullanılan yarıiletken ve katalizörler foto-elektrokimyasal hücrelerde (PEC) kullanıldığı takdirde verimli hidrojen üretimi yapılabileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Enerji, Foto Kataliz, UV, Yarı iletken, Yenilenebilir Enerji

ABSTRACT

MS. THESIS

INVESTIGATION OF EFFECT OF SEMICONDUCTORS AND CATALYSTS ON PHOTO-ELECTRO CHEMICAL WATER SPLITTING

Ebuzer CENGİZ

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
Electrical-Electronics Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Melih KUNCAN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2021, 55 + XII Pages

If we examine the past century, when the increasing energy demand and the primary and secondary energy resources used for this need are examined; Increasing environmental pollution has led people to alternative energy sources. Considering such issues, it is inevitable that hydrogen is the most promising fuel when the current energy scenario is examined.

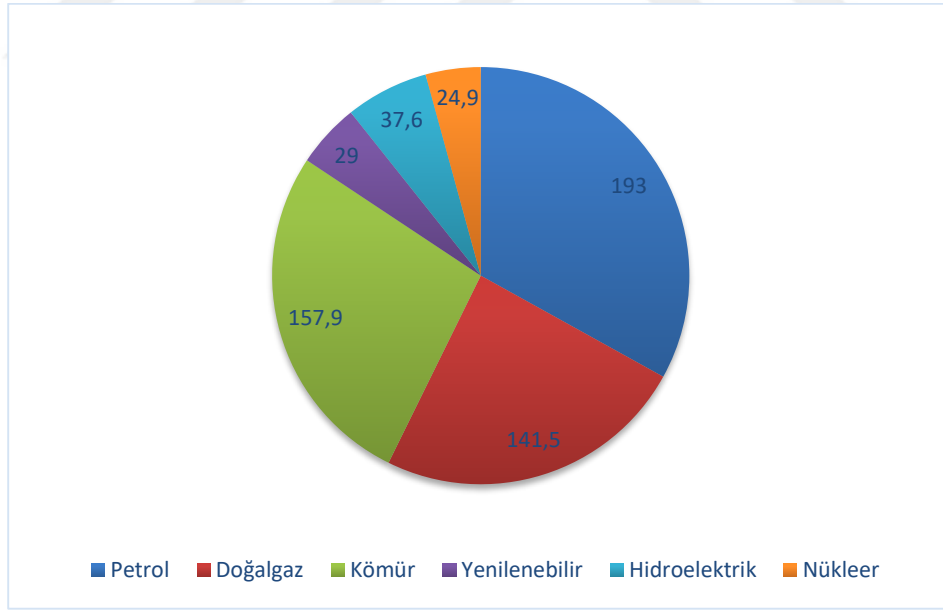
When environmentally friendly hydrogen production methods are examined, the method of hydrogen production by electrolysis by means of electricity produced from solar or wind energy comes first. In addition, photo-electrochemical cells (PEC) can make hydrogen production possible by using photosensitive TiO₂ electrode directly by using solar energy. Although direct hydrogen production is a new method in the renewable energy sector, but it is promising. When the right catalysts and semiconductors are used, solar energy, which is a renewable energy source, can be used efficiently in the production of hydrogen and electricity.

In our study, after investigating the existing hydrogen production methods, the photocatalytic effect of Fe, Co and Ni metals was examined to increase the hydrogen production efficiency of our semiconductor CdS doped TiO₂ semiconductor. In addition to these, CdS doped TiO₂ semiconductor synthesis and Fe, Co and Ni doped as well as CdS reinforced TiO₂ semiconductor synthesis methods are also included. It is predicted that efficient hydrogen production can be made if the semiconductors and catalysts used are used in photo-electrochemical cells (PEC).

Keywords: Energy, Photo catalysis, UV, Semi-conductor, Renewable Energy

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başından beri artan nüfus ve teknolojik gelişmelerin etkisiyle fosil-yakıt rezervleri azalırken çevre kirliliği her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu olumsuz etki sebebiyle insanoğlu yenilenebilir ve çevreye zarar vermeyen yakıt arayışına gerek duymuştur. Hidrojen temiz bir enerji taşıyıcısıdır, çünkü yapısında bulunan H-H bağında depolanan kimyasal enerji oksijen ile reaksiyona girdiğinde kolayca serbest kalır ve son ürün olarak sadece su açığa çıkar. Bu nedenle, gelecekte hidrojene dayalı bir enerji altyapısı, enerji ile ilgili çevre sorunlarına uzun vadeli bir çözüm olarak ortaya çıkmıştır (Yerga ve ark. 2009). Fakat hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır bundan dolayı üretilebilmesi için birincil(yenilenebilir enerji, nükleer enerji, fosil yakıtlar) enerji kaynaklarına ihtiyaç duymaktadır. Dünya enerji ihtiyacının (583,9 exajoule) %84,33'ünü fosil yakıtlardan üretirken Türkiye de bu oran %81,51 dolaylarında olup dünya genelinde yenilenebilir enerji yatırımları artışından dolayı her geçen yıl bu oran giderek azalmaktadır. (BP, 2020).



(MW) (BP, 2020)

Şekil 1.1. Dünya enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan birincil kaynakların oranları

Tablodan da görüldüğü üzere fosil yakıtlara bağımlılığın bu denli fazla olması karbon salınımının artmasına ve tek evimiz olan dünyanın her geçen gün daha yaşanılmaz hale gelmesine sebep olmaktadır. Bu farkındalık bilincinde insanoğlu teknolojik

gelişmeleri fosil yakıt kaynaklı ikincil kaynaklardan çıkarıp elektrik kaynaklı sistemlere yönelmiştir. Ama elektrik enerjisi üretilmesi kolay olmasına rağmen depolama konusunda ciddi maliyetleri olan bir sistemdir. Hidrojen kaynaklı ikincil depolama sistemleri ilerleyen teknolojik gelişmeler sayesinde Lityum-Ion piller ile rekabet edebileceklerdir.

1.1. Birincil Enerji Kaynağı Olarak Güneş Enerjisi

Birincil yakıt kaynakları incelendiğinde fosil yakıtlar tükenebilir ve çevre kirliliğinde önemli bir faktör olmasına karşın; Güneş enerji sistemleri güneş ışınımı olduğu sürece yani dünyada hayat olduğu sürece var olmaya devam edecektirler. Güneş ışınlarının yapısında bulunan fotonların elektron koparma işlemleri ve bu enerjinin diğer enerjilere dönüşümü işlemlerinde herhangi bir karbon salınımı ve çevre kirliliği görülmemektedir.

Dünya enerji talebinin 2050'de iki katından fazla, yüzyılın sonunda ise üç katından fazla olacağı tahmin ediliyor. Mevcut enerji şebekelerindeki artımlı iyileştirmeler, bu talebi sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için yeterli olmayacaktır. Gelecek için yeterli temiz enerji kaynağı bulmak, toplumun en göz korkutucu zorluklarından biridir. Bir saat içinde Dünya'ya Güneş'ten yayılan enerji bir yılda gezegende tüketilenden daha fazladır bu da güneşin hâlihazırda kullanılan bütün enerji kaynaklarında çok daha fazla enerji içerdiğini kanıtlar niteliktedir (USDOE Office of Science (SC), 2005).

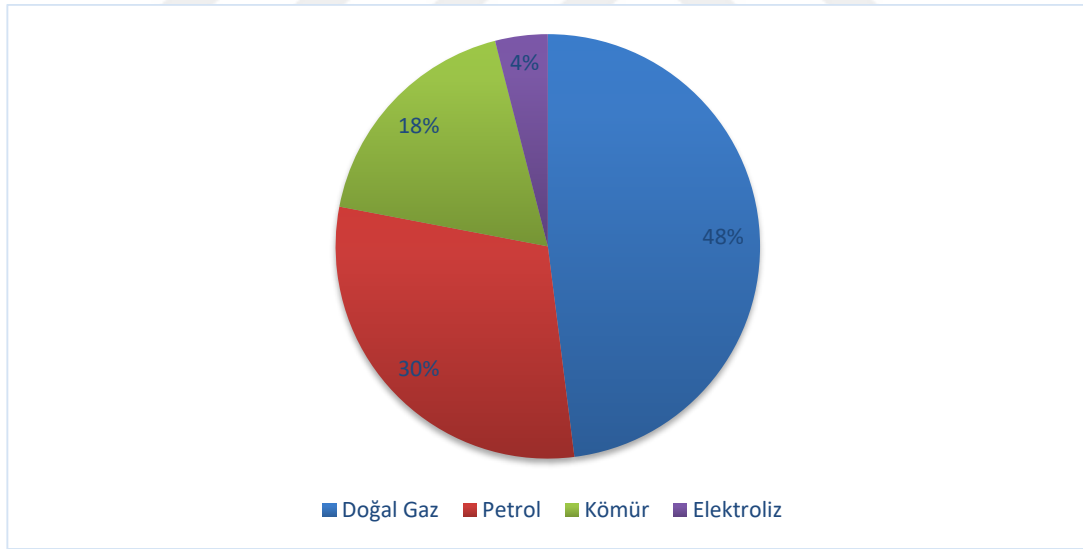
1.2. İkincil Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen

Atom numarası 1 olan periyodik tablonun ilk elementi hidrojen evrende yüzde 77 oranında bulunmaktadır. Yanma ısısı oldukça yüksek olan hidrojen yanma işlemine girdiğinde son ürün olarak yalnızca su açığa çıkarmaktadır. Hidrojen kullanım alanları incelendiğinde çok yönlü bir enerji kaynağıdır: Oksijen ile tepkimeye girerek ısı açığa çıkarırken, bir jeneratörü tahrik ederek veya PEM yakıt pilleri kullanılarak elektrik enerjisi üretiminde kullanılabilir. Tablo 1.1.'de Hidrojen elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Taşıtlarda yüksek basınçlarda sıkıştırılarak sıvı formda veya borhidrit şeklinde depo edilerek motor yakıtı olarak kullanılabilirler (Kademli, 2017).

Tablo 1.1. Hidrojenin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m ³	0,0838
Moleküler Ağırlığı	Amu	2
Yüksek Isıl Değeri	MJ/kg	141,9
Düşük Isıl Değeri	MJ/kg	119,9
Kaynama Sıcaklığı	⁰ K	20,3
Sıvı Yoğunluğu	kg/m ³	70,8
Kritik Sıcaklık Noktası	⁰ K	32,94
Kritik Basınç Noktası	Bar	12,84
Kritik Yoğunluk Noktası	kg/m ³	31,4
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	⁰ K	838

Hidrojen doğada yüksek miktarda bulunmasına karşın üretimi ve depolanması işlemleri oldukça maliyetlidir. Üretim yöntemlerini incelediğimiz takdirde ise hidrojen yeşil enerji kaynağı olmasına karşın üretiminde kullanılan yöntemlerin pekte çevreci olduğu söylenemez. Dünyada hidrojen üretiminde kullanılan yöntemlerin yüzde 96'lık kısmında karbon yapılı bileşikler kullanılıp son ürün olarak karbondioksit gazı açığa çıkmaktadır. Kalan yüzde 4'lük kısımda ise elektroliz olup atık ürün olarak Oksijen gazı açığa çıkmaktadır (Chouan ve ark., 2017; Morrison, 1980).

**Şekil 1.2.** Hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklar

%96 gibi büyük bir oranda hidrojen ihtiyacı tükenebilir kaynaklardan karşılanırken (Şekil 1.2.) alternatif birincil kaynak ihtiyaçlarına ihtiyaç duyulmuştur ve son yıllarda elektroliz yöntemi gibi farklı yöntemlerle fosil yakıtlara ihtiyaç duymadan hidrojen üretim yöntemlerine yönelim oluşmuştur.

1.3. Güneş Enerjisi ile Hidrojen Üretimi

İkincil enerji kaynağımız olan Hidrojenin kullanılması hem çevre sağlığı ve hem de ekonomik açıdan birçok avantajlar sağladığı görülmektedir. Fakat hidrojenin fosil kaynaklardan üretimi bu avantajları dezavantaja dönüştürmektedir. Fosil kaynakların hem sera gazı etkisi hem de gelecekte tükenecek olmaları bizi sürdürülebilir bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden hidrojen üretimine yönlendirmektedir. Günümüzde güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemleri göz önünde bulundurduğumuzda 4 ana başlık altında inceleyebiliriz:

- Foto biyolojik yöntem
- Foto termal yöntem
- Foto voltaik yöntem
- Foto elektrokimyasal yöntem

Yukarıda belirttiğim yöntemlerden termal yöntemde yüksek ısılarda üretim gerçekleşirken diğer yöntemler ise düşük sıcaklık uygulamalarıdır (Joshi ve ark., 2010).

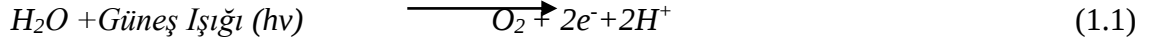
1.3.1. Foto biyolojik yöntem

Hidrojen üretim yöntemlerinden biri olan mikro organizmalar, bitkiler ve alglar gibi canlıların kendi yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirirken ara veya son ürün olarak nasıl fotosentezde oksijen gazı açığa çıkarıyorlarsa aynı şekilde hidrojen gazını atmosfere salınımını tarihin başından beri yapmaktadırlar. Bu canlılar hidrojen üretimi için fotosentez, fermantasyon ve mikrobiyolojik elektroliz işlemleriyle anaerobik reaksiyonlar gerçekleştirerek suyu oksijene ve hidrojen iyonlarına ayırabilmek için güneş ışığını kullanmaktadırlar. Bu yöntem her ne kadar canlıların varlığının başından beri olsa da ilk olarak yeşil alglerde 1990'lı yıllarda gözlemlenebilmiştir. Bu canlıları kullanarak hidrojen üretim yöntemi uzun vadeli çevre dostu ve tarım sularında kullanılmadığı takdirde kirlilik içermeyen bir yöntem olarak gelecek vadetmektedir (Chouan ve ark., 2017).

Foto biyolojik yöntemle hidrojen üretimini iki adımda inceleyebiliriz; birinci adım ışığa bağlı süreç iken ikinci adım ise ışıktan bağımsız süreçtir. İlk süreçte su güneş ışığının etkisiyle oksijen ve hidrojene ayrışırken, ikinci süreç karanlık ortamda fermantasyon işlemini kapsamaktadır.

Su altında biyofotoliz, fotosentez ve hidrojen üretimi yeşil alglerin varlığında gelişen kardeş reaksiyonlardır. Her iki reaksiyon, güneş enerjisi destekli su bölünmesi yoluyla oksijen, elektron ve proton üretimini içeren aşağıdaki reaksiyonla başlatılır:

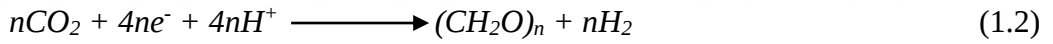
1.Adım: Güneş Enerji aktivasyonu ile su ayrıştırma:



Adım 1'de üretilen protonlar ve elektronlar, 2. adımın enzimatik reaksiyonlarında tüketilir. Eğer fazla enerji bir şekilde dağılmazsa, su bölünmesi ile üretilen elektronlar organizmaya (bitkiler, algler, siyanobakteriler, vb.) Zarar verir veya yok eder. Bu organizmalar, Reaksiyon 1.2'de gösterildiği gibi serbest bırakılan fazla enerjiyi dağıtmak bunun yanı sıra hidrojen veya şeker oluşturmak için Reaksiyon 1.2 ile 1.4'te gösterildiği gibi aşağıdaki enzimatik reaksiyonları kullandılar.

2. Adım: Enzimsel Reaksiyon:

1. Oksijenli fotosentez (krolofil):



2. N₂ fiksasyonu (nitrogenaz enzimi):



3. Hidrojen üretimi (green alg/siyanobakteriyel hidrojenaz)



Güneş enerji aktivasyonu ile su ayrıştırma işlemi sırasında ilk adımda protonlar ve elektronlar üretilir, ardından süreç enzimatik reaksiyon olarak ikinci adımına geçer. Suyun bölünmesi sonucu elektron formunda üretilen fazla enerji (Reaksiyon 1.4), bu fazla enerji dağılmasaydı organizmaya zarar verir veya yok ederdi. Şeker üretmek için karbondioksit fiksasyonunu, hidrojen ve amonyak üretmek için azot fiksasyonunu veya hidrojen molekülleri üretmek için diğer alternatif reaksiyonları içeren enzimatik

reaksiyonlar, organizmanın bu fazla enerjiden kurtulmasına yardımcı olur. Normalde yalnızca birkaç dakika süren geçici alternatif süreçlerin tümü. Ayrıca, su parçalama reaksiyonundan üretilen oksijen konsantrasyonu doruk noktasına ulaştığında, algler veya siyanobakteriler hidrojen üretimini durdurmaya ve karbonu sabitlemeye zorlanır. Oksijen fiziksel olarak enzimin katalitik merkezine yayılır ve ona geri çevrilemez şekilde bağlanarak enzimin katalitik aktivitesini durdurur. Bu engellemenin üstesinden gelmek için, enzim mühendisliği [Fe-Fe]-hidrojenaz (algal)/[Ni-Fe]-hidrojenaz üzerinde (oksijene yeşil alglerden daha az duyarlı olan siyanobakteriler) bazı mutasyonlarla yapılmalıdır. Ayrıca, besin (sülfat) yoksunluğu ile normal fotosentetik süreci etkisiz hale getirerek algal hidrojen üretimi uzun süre sürdürülebilir.

Hem doğrudan hem de dolaylı biyofotoliz yollarının başlıca zorlukları, bu yöntemlerin ticari olarak cansız süreçleri, düşük güneş enerjisinden hidrojene dönüşüm verimliliğini ve mükemmel biyoreaktörü tasarlamadaki zorlukları içermesidir (Chouan ve ark., 2017).

1.3.2. Foto termal yöntem ile su ayrıştırma

Bir ısı kaynağı olarak güneş enerjisini kullanan termo-kimyasal su ayrıştırma döngüleri, diğer yöntemlere nispeten daha yüksek verimlilikleri (Genel sistem verimliliğini %40'tan fazla sağlama potansiyeline sahiptirler) nedeniyle çekici olabilir.

Bu yöntemin tarihçesi 25 yıl öncesine dayanmakta olup bu yöntemden faydalanarak yapılan su ayrıştırma işlemlerinde yalnızca su tüketerek hidrojen ve oksijen üretmek için bir dizi kimyasal reaksiyon ve bu reaksiyonların gerçekleşmesi için ise çok yüksek sıcaklıklar (500°C–2500°C) gerekmektedir. Bu kimyasal reaksiyonlar dizisinde üretilen / kullanılan kimyasallar (oto katalizör) her döngüde yeniden kullanılabilir ve elektrik kullanmadan su ve ısıdan hidrojen ve oksijen üretmek için kapalı bir döngü (döngü) oluşturur. "Yüksek sıcaklıkta" su ayırma döngülerinin çoğu, bir metal oksidin daha düşük değerlik durumuna/durumlarına güneş enerjisi faydası ile termal indirgemesiyle oluşur. Sonraki aşamada ise (karanlık/güneş dışı reaksiyonlar), indirgenmiş oksit, hidrojen üretmek ve orijinal oksidi canlandırmak için buharla reaksiyona girer. Genellikle, bu yöntemde, suyu ayırmak için kullanılan redoks çiftlerine dayalı döngüler, döngü adımları arasında ve ayırmalar sırasında düşük enerji kaybı potansiyeline yol açan iki/üç adıma sahiptir. Gerekli yüksek sıcaklıklar, yoğunlaştırılmış güneş enerjisi vasıtasıyla veya atık ısıdan üretilebilir. Genellikle, bu yaklaşımda, suyu ayrıştırmak için kullanılan redoks çiftlerine dayalı döngüler, döngü adımları arasında ve

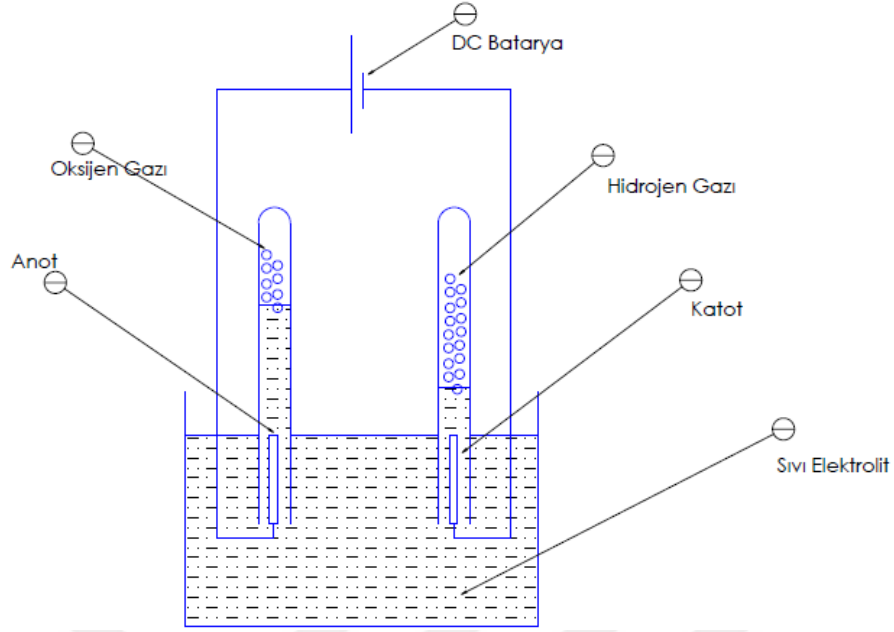
ayırımlar sırasında düşük enerji kaybı potansiyeline yol açan iki/üç adıma sahiptir. Gerekli yüksek sıcaklıklar, konsantre güneş enerjisi yoluyla veya nükleer güç reaksiyonlarının atık ısısından üretilebilir. Şu anda, 352'den fazla termokimyasal döngüde, nispeten uygun sıcaklıklarda kullanılmak üzere çok sayıda katalizör mevcuttur. İyi bilinen termokimyasal döngülerin birkaçı demir oksit ($\text{FeO} / \text{Fe}_3\text{O}_4$) döngüsü, seryum (IV) oksit-seryum (III) oksit döngüsü, çinko/çinko-oksit döngüsü, sülfür-iyot döngüsü, bakır-klor döngüsü ve aktif olarak araştırılmakta olan veya deneme aşamalarında olan hibrit kükürt döngüsüdür. En çok incelenen termo kimyasal yöntemle su ayrıştırma yöntemleri arasında sülfür-halojen döngüleri bulunmaktadır. Bu termokimyasal döngüler, adım sayısına göre üç kısma ayrılabilir: bir adım, iki adım, üç adım veya daha fazla döngü. Sırasıyla elektrokimyasal veya fotokimyasal reaksiyonlarla ilişkili özel termokimyasal veya termokimyasallara karşılık gelen "doğrudan" veya "hibrit" termal döngülere bölünebilirler (Chouan ve ark., 2017).

Termokimyasal yöntemle su ayrıştırma yönteminin en büyük dezavantajı yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinden ötürü yüksek sıcaklıklara dayanıklı üretim sistemlerinin ihtiyacı ve bu sıcaklıklara ulaşabilmek için kullanılan yöntemlerin çevre dostu olmamasıdır. Bu yöntem şu an en çok kullanılan ve en verimli güneş kaynaklı hidrojen yöntemi olsa da sera gazı salınımı oluşturması insanları foto voltaik ve foto-elektrokimyasal yöntemlerde ki verimleri arttırmaya yöneltmektedirler.

1.3.3. Fotovoltaik yöntem

Bu yöntemde amaç güneş enerjisinden faydalanılarak üretilen elektronlarla bir elektroliz sistemini beslemek ve bu sayede hidrojen üretmek amaçlanmaktadır. Suyun elektrolizi hiçbir kimyasal ve mekanik işlem gerektirmeden sadece doğru akımdan faydalanarak üretim yapan en basit hidrojen üretim yöntemidir. Bu yöntemle üretilen hidrojen ultra saf özelliğe sahiptir. %100 verimlilikte, 25°C'de ve 1 atmosfer basınçta 1 kilogram (kg) hidrojen üretmek için 39 kilovat-saat (kWh) elektrik ve 8,9 litre su gerekir. Tipik ticari elektrolizör sistemi verimleri%56–73'tür ve bu da 70,1–53.4 kWh/kg'e karşılık gelir.

Üreticiler şu anda iki temel tipte düşük sıcaklıklı elektrolizör, alkalın ve polimer elektrolit membran (PEM) üretmektedir (Turner ve ark., 2008).



Şekil 1.3. Elektroliz düzeneği

Basit bir elektroliz sistemi Şekil1.4.'te görüldüğü gibi anotta gerçekleşen yükseltgenme tepkimesiyle su iyonlarına ayrılarak parçalanır ve burada oluşan H^+ iyonları katotta indirgenerek H_2 gazını meydana getirir. Modern elektroliz sistemlerinde verim %80'e kadar çıkmaktadır, aynı şekilde PV panellerinin verimleri ise %20 seviyelerine ulaşmaktadır. Sonuç olarak, doğrudan bağlantının yapıldığı küçük sistemlerde hidrojen dönüşüm verimi %16 civarlarında gerçekleşmektedir (Rzayeva ve ark., 2001).

Fakat bu sistemde güneş enerjisinin doğrudan değil dolaylı olarak hidrojen üretimini sağlaması küçük sistemlerde ciddi sorunlar oluşturmazken ticari sistemlerde doğru akımın kablolarda iletimi gibi sıkıntılardan dolayı kayıplara sebep olmaktadır. Aynı zamanda dolaylı bir sistem olduğu için doğrudan güneş enerjisini hidrojene çeviren sistemleri arayışa neden olmuştur.

1.3.4. Foto-elektro kimyasal su ayrıştırma

Yukarda bahsettiğimiz sistemde yarı iletken teknolojisinden güneş panellerinde faydalanılarak, elektron üretimi gerçekleştirilmiş ve bu elektronlar ayrı bir elektroliz sisteminde suyu parçalayarak hidrojen üretimi sağlamıştır. Fakat Foto elektrokimyasal hücrelerde (PEC) durum biraz daha farklıdır. Burada yarı iletkenler doğrudan elektrolitin içinde bulunup ışık absorpsiyonu hücrede gerçekleşir ve kopan elektronlar sırasıyla önce

elektrolite, sonra elektrotun bağı olduğu elektrolite ve daha sonra da karşı elektrota geçerek hidrojenin indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirir.

Suyun görünür ışık altında parçalanamayacağı ama 190nm boyunda ışığa maruz kaldığında hidrojen ve oksijene ayrışacağı ilk olarak 1910 yılında tespit edilmiştir (Scholl ve ark. 1910). Normal şartlarda suyun elektrokimyasal olarak ayrışması için anot ve katottan oluşan bir sisteme minimum 1.23V veya daha fazla potansiyel fark uygulanması gerekmektedir. Bu potansiyel fark 1000nm olan radyasyon enerjisine eşdeğerdir. Bu verilerden faydalanarak 1972 yılında ilk PEC (foto elektrokimyasal hücre) oluşturularak güneş ışığından doğrudan hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir (Fujishima ve ark., 1972).



1.4. Suyun Foto-Katalitik Ayrışmasının Temel Prensipleri

Termodinamik olarak, suyun ayrıştırma reaksiyonu (Denklem 3) Gibbs serbest enerji fonksiyonunda yokuş yukarı bir eğri olarak tanımlanabilir ($DG^0 = +237,2 \text{ kJmol}^{-1}$, her bir molekül için 2,46 eV). Foton enerjisi, su ayrıştırma işleminde Gibbs serbest enerjisindeki büyük pozitif değişimin üstesinden gelmek için kullanılır. Suyun hidrojen ve oksijene elektrokimyasal ayrışması iki elektron aşamalı bir işlem olduğu için, foto katalizörlere adsorbe edilen su moleküllerini sırasıyla azaltabilen ve oksitleyebilen elektronlar ve delikler üretmek için güneş enerjisini emebilen fotokatalitik yüzeyler kullanmak gerekir.

Foto-elektro kimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında fotokatalizörler bu amaç için iki tip konfigürasyona göre kullanılabilir.

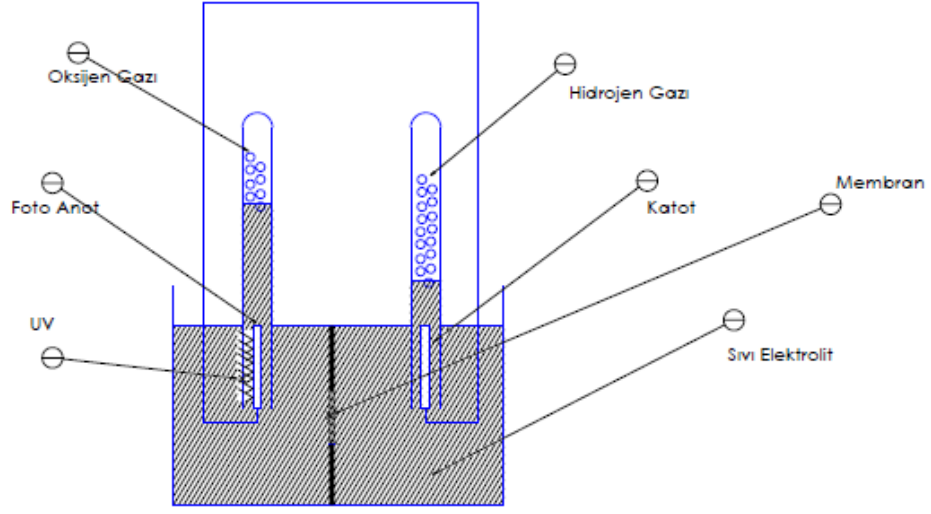
- Foto-elektro Kimyasal Hücreler (PEC)
- Partiküllü Fotokatalitik Sistemler

Suyun ayrıştırılması için fotoelektrokimyasal hücre, biri ışığa maruz kalan bir fotokatalist olan sulu bir elektrolite daldırılmış iki elektrot içerir. Partiküllü fotokatalitik sistemlerde, fotokatalizörler sulu çözeltide asılı partiküller veya tozlar formundadır, burada her partikül, yüzeyinde suyun hem oksidasyonunu hem de indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştiren mikro fotoelektrot görevi görür. Partikül fotokatalitik sistemlerin, yük taşıyıcılarının ayrılması bakımından fotoelektrokimyasal hücrelere kıyasla dezavantajları vardır, fotoelektrot sistemleri kadar verimli değildir ve ters reaksiyonu önlemek için oksijen ve hidrojenin stokiometrik karışımının etkili bir şekilde ayrılması ile ilgili zorluklar vardır. Bununla birlikte, partiküllü fotokatalitik sistemler,

foto elektrokimyasal hücrelere göre geliştirilmesi ve kullanılması çok daha basit ve daha ucuz olma avantajına sahiptir.

1.4.1. Foto-elektro kimyasal hücreler (PEC)

Bir PEC fenomeninin ilk kaydedilen gözlemleri, çeşitli elektrolitlerde gümüş klorür kaplı platin elektrotlara etki eden güneş ışığının ürettiği fotoakım ve fotovoltajı bildiren Henri Becquerel tarafından yapılmıştır (Becquerel, 1839). Saf su, güneş radyasyonunun yalnızca kızılötesi bölgesini emer. Bu bölgede foton enerjileri fotokimyasal reaksiyonları simüle etmek için çok düşüktür. Bu nedenle, su ayırma, uygun bant konumlu küçük bant aralıklı (1,6-2,5 eV) yarı iletkenlerin veya bir duyarlılaştırıcının veya yardımcı katalizörlü veya her ikisinin de bulunduğu geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin varlığında güneş ve elektrik enerjisi desteği kullanılarak türetilir. Molekül veya yarı iletken, güneş ışığını emebilir ve suyun ayrışmasını sağlamak ve hidrojen ve oksijen gazlarının oluşumuna yol açmak için gereken fotokimyasal reaksiyonları uyarabilir. Suyun foto elektrolizi sırasında, güneş ışığı, izole edilmiş fabrikasyon moleküller (yarı iletkenler) veya biyogenik malzemeler (hidrojen üreten bir enzime bağlı bir konfigürasyonda kloroplast veya algler) veya önceki sistemlerin bir hibriti tarafından sulu bir elektrolit içinde emilir. Bu moleküller, ya suda asılı bir parçacık olarak ya da bir PV hücresinde makroskopik bir elektrot birimi olarak ya da bir elektron-deliği rölesi olarak kullanılan sulu elektrolitlere batırılmış bir elektrokimyasal hücre olarak yarı iletkenler ya da enzimlerdir. Uygun foto katalitik malzeme arıyorsak, o zaman gerçekten yüksek verimlilik, iyi dayanıklılık veya foto korozyona karşı kararlılık, uygun bant aralığı, iyi şarj taşıyıcı ömrü, düşük kusur konsantrasyonu, elektron taşıyıcıları için serbest yol, düşük maliyetli vb özellikleri gerekmektedir ve bunu tek bir malzemede bulmak gerçekten zordur. Entegre bir cihazın yanı sıra, verimli foto katalitik su ayırma veya hidrojen üretimi için yüksek teknolojlili sistemler gereklidir. PEC malzemeleri, cihazları ve sistemleri üzerindeki araştırma ve geliştirme faaliyetleri, PV paneller, nano teknolojiler ve hesaplama malzemeleri konusundaki çağdaş araştırma çabalarıyla güçlü bir görevdeşlik geliştirmede önemli adımlar atılmıştır. Ticari hidrojen üretimi için, Nükleer Enerji Araştırma Girişimi (NERI) PEC hidrojen üretim hedeflerini şu şekilde belirledi: %15 dönüşüm verimliliği, 900 saatlik değiştirme ömrü (%20 kapasite faktöründe 1/2 yıl) ve nihayetinde sentez sistemleri sayesinde. 2,10 \$/kg nihai hidrojen üretim maliyeti ve 300 \$/m² PEC elektrot maliyeti olan hacimli üretim teknikleri geliştirilmiştir.



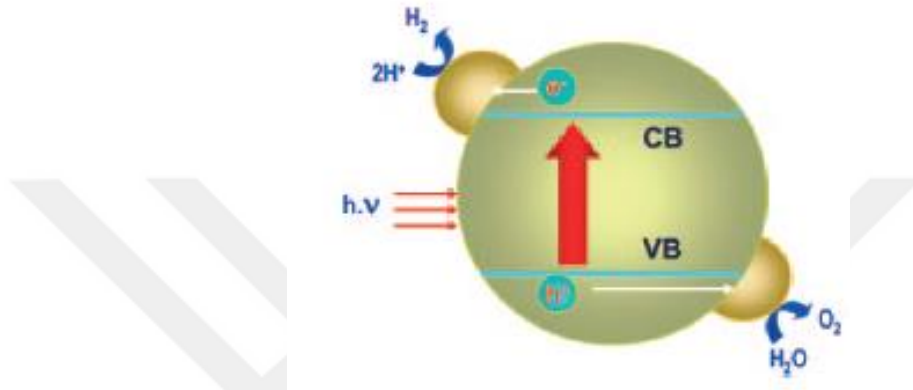
Şekil 1.4. Foto-elektro kimyasal hücrenin (PEC) şekilsel gösterimi

Foto elektro katalitik su ayırma, ışık enerjisinin daha kullanışlı bir enerji ürününe dönüştürülmesini içerir (elektriksel veya kimyasal veya her ikisi). Hidrojen ve oksijen üreten sulu elektrolite batırılmış bir veya daha fazla elektrot (foto anot ve foto katot; elektrotlardan en az biri yarı iletkendir) tarafından güneş ışığının absorpsiyonu üzerine foto elektro katalitik su ayırma cihazı suyun bölünmesi Şekil 1.5.'te görülmektedir. Prensip, yarıiletken-elektrolit ara yüzünde üretilen bir iç elektrik alanı, fotojenere edilmiş elektron-delik çiftlerinin (eksitonlar) verimli ayrılmasını kullanır (Chouan ve ark. 2017).

1.4.2. Partiküllü fotokatalitik sistemler

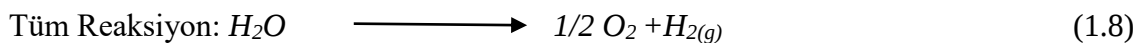
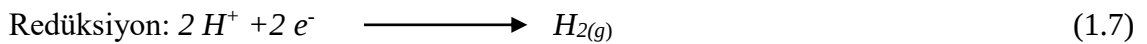
Biri ışığa maruz kalan bir fotokatalist olan sulu bir elektrolite daldırılmış iki elektrot içerir. Partiküllü fotokatalitik sistemlerde ise, fotokatalizörler sulu çözeltide asılı partiküller veya tozlar formundadır, burada her partikül, yüzeyinde suyun hem oksidasyonunu hem de indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmek için mikro fotoelektrot görevi görür. Partikül fotokatalitik sistemlerin, yük taşıyıcılarının ayrılması bakımından PEC'lere kıyasla dezavantajları vardır. Bu partikül sistemleri fotoelektrot sistemleri kadar verimli değildir ve ters reaksiyonu önlemek için oksijen ve hidrojenin stokiometrik karışımının etkili bir şekilde ayrılması ile ilgili zorluklar vardır. Bununla birlikte, partiküllü foto katalitik sistemler, foto-elektrokimyasal hücrelere göre geliştirilmesi ve kullanılması çok daha basit ve daha ucuz olma avantajına sahiptir.

Partiküler bir Fotokatalizörün sistemi üzerinde toplam su ayrıştırılması temel prensibinin bir çizim diyagramını incelediğimizde fotokimyasal su ayrıştırması, diğer foto katalitik süreçler gibi, yarı iletken katalizörlerde farklı adımlara göre ilerler (Şekil 1.5.). (i) fotokatalizörler üzerinde ışık Emilimi ve elektron oluşumu, (ii) fotokatalistlerin yüzeyinden ayrılmama ve yer değiştirme ve (iii) fotojenere edilmiş yükler ve adsorb edilmiş su arasındaki yüzey reaksiyonu (Yerga ve ark., 2009).



Şekil 1.5. Katı bir yarı iletken foto katalizör üzerindeki toplam su-ayırma reaksiyonunun temel prensibinin şematik diyagramı (Yerga ve ark. 2009).

Güneş yöntemiyle su ayrıştırma, bir foto-yarı iletken, bant boşluk enerjisinden daha fazla enerjili ışık fotonlarını emdiğinde başlatılır. Bu emilim, Şekil 1.6.'da şematik olarak gösterildiği gibi, iletim bandında (CB) heyecanlı foto elektronlar ve yarı iletkenin değerlik bandında (VB) delikler oluşturur. Bundan sonra, fotokimyasal su ayırma ikinci adım, yük ayrımı ve yarıiletken hacminden fotokatalist yüzeyindeki reaksiyon bölgelerine doğru fotojenere elektron deliği çiftleri. Fotokatalitik işlemin son aşaması, yüzey kimyasal reaksiyonlarını içerir. Rekombinasyon olmadan fotokatalizörün yüzeyine hareket eden elektronlar (e^-) ve delikler (h^+), aşağıdaki reaksiyonlarla gaz halindeki oksijen ve hidrojeni üretmek için sırasıyla yarı iletken yüzeyine adsorbe edilen su moleküllerini azaltabilir ve oksitleyebilir (asidik ortamda su ayrıştırması için tarif edilmiştir) (Yerga ve ark., 2009).



Su ayrıştırması için yarı iletkenlerin foto katalitik aktiviteleri, genellikle su indirgemesini veya Oksidasyon kolaylaştırmak için indirgeme (örneğin alkoller, sülfidler, sülfidler, EDTA) veya oksitleyici reaktiflerin (örn. Per sülfat, Ag^+ , Fe^{+3}) varlığında gerçekleştirilir (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.1. Fotokatalist sistem gereksinimleri

Suyun görünür ışık ışınlaması altında partiküllü fotokatalizörler üzerinde ayrışmasıyla ilgili süreçleri göz önünde bulundurarak, fotokatalizör olarak kullanılan malzemelerin bant boşluğu enerjisi ve elektrokimyasal özelliklere ilişkin çeşitli fonksiyonel gereksinimleri karşılaması gerekir: (i) uygun güneş görünür ışık emme kapasitesi ve toplam su ayrıştırma için uygun bant kenarı potansiyelleri; (ii) fotonla uyarılmış elektronları reaktif deliklerden ayırma yeteneği; (iii) yük taşınması ve fotonla uyarılmış yüklerin yeniden birleştirilmesi ile ilgili enerji kayıplarının en aza indirilmesi; (iv) sulu ortamlarda korozyon ve foto korozyona karşı kimyasal kararlılık ve (v) fotokatalizör yüzeyinden su ara yüzüne kinetik olarak uygun elektron transfer özellikleri. Bu nedenle, görünür ışık ışıması altında su ayrıştırma reaksiyonu gerçekleştirmek için belirli Fotokatalist miktarı ve yüzey özelliklerinin yanı sıra enerji yapılarına sahip olmaları gereklidir. Su oksidasyonunu kolaylaştırmak için, Fotokatalizörün değerlik bandı kenarı suyun Oksidasyon potansiyelini aşmalıdır. Bu nedenle, bu değerlere göre, toplam su-ayrıştırma reaksiyonunu yürütmek için teorik bir yarı iletken bant boşluk enerjisi 1,23 eV gereklidir. Bu enerji, dalga boyu yaklaşık 1010 nm olan bir fotonun enerjisine eşdeğerdir ve dolayısıyla tüm güneş fotonlarının %70'i teorik olarak su ayrıştırma reaksiyonu için mevcuttur (Yerga ve ark. 2009).

Tablo1.2. Dünyasal güneş spektrumunda enerji dağılımı

<i>Spektral Bölge</i>	<i>Dalgaboyu(nm)</i>	<i>Enerji(eV)</i>	<i>Total Spektruma Katkısı(%)</i>
UV Yakın	315-400	3,93-3,09	2,9
Mavi	400-510	3,09-2,42	14,6
Yeşil/Sarı	510-610	2,42-2,03	16,0
Kırmızı	610-700	2,03-1,77	13,8
Kızılötesine Yakın	700-920	1,77-1,34	23,5
Kızılötesi	920->1400	1,34->0,88	29,4

Bununla birlikte, tüm güneş ayrışma süreçlerinde, kaçınılmaz bazı enerji kayıplarından ötürü (örneğin, termodinamik kayıplar, elektron/delik taşınması) pratikte

1,23 eV değerinin teorik sınırından daha yüksek enerji değeriğinde olması gerekmektedir.

Fotokatalizörün ışık toplama yeteneğini kontrol eden temel parametre, bant boşluğu enerjisini belirleyen elektronik yapısıdır. Şekil 1.5. su-Oksidasyon/İndirgeme işlemleri için potansiyellere ilişkin çeşitli yarı iletkenlerin bant konumlarını göstermektedir (Xu ve ark, 2000). Bant konumlarından bakıldığında, Şekil 1.5.'te temsil edilen yarı iletkenler arasında görülen KTaO_3 , SrTiO_3 , TiO_2 , ZnS , CdS ve SiC , toplam su ayrıştırma işlemi için termodinamik gereklilikleri karşılar. Daha önce belirtildiği gibi, yarı iletken bant yapısının potansiyelinin sadece termodinamik gereklilik olduğunu vurgulamak önemlidir. Fotokatalistlerde güneş enerjisi dönüşümü ile ilişkili enerji kayıplarının varlığından dolayı, yüksek performanslı fotokatalizörler için en uygun bant aralığı teorik değer olan 1,23 eV 'den 2,0-2,2 eV' ye yükseltir (Bolton, 1996).

Fotokatalizör için bir başka temel gereksinim, katı / sıvı ara yüzündeki, özelliklerinden ödün verebilecek reaksiyonlara karşı sahip olduğu direncidir. Bu reaksiyonlar elektrokimyasal korozyon, foto korozyon ve çözünmeyi içerir (Morrison, 1980). Güneş enerjisi dönüşümü için uygun yarı iletken özelliklere sahip büyük bir fotokatalizör grubu (örn. CdS , GaP) su oksidasyon reaksiyonunda kararsızdır, çünkü bu malzemelerin anyonları sudan daha çok oksidasyona neden olurlar, bu da materyalin oksidasyonu ile bozulmalarına neden olur (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.2. Görünür ışık fotokatalistlerin geliştirme stratejileri

Her ne kadar fotokataliz yoluyla su ayrılması için gerekli özellikler tanımlanmış olsa da, bugüne kadar tüm bu gereklilikleri karşılayan malzemeler bulmak zor olmuştur. Şimdiye kadar, görünür ışıkla çalışan fotokatalizörlere göre toplam su bölünmesi için maksimum kuantum verimliliği sadece yüzde birkaçındadır. Düşük kuantum verimi hala bu fotokatalizör sürecinin mevcut “darboğazı ”dır. Bir fotokatalizörde elde edilen verim, yüzey yükü taşıyıcı transfer hızının elektron deliği rekombinasyon hızına oranına bağlıdır. Zamanla çözümlenmiş spektroskopik çalışmalar, fotojenere elektron deliği çiftlerinin çoğunun (% 90) uyarımdan sonra hızla yeniden birleştiğini ortaya koymuştur. Bu, yarı iletken bazlı foto katalitik reaksiyonların çoğunun nispeten düşük kuantum veriminin başlıca nedenlerinden biridir. Bu nedenle, yeni fotokatalizör malzemelerin geliştirilmesi hala önemli bir konudur. Fotokatalistlerin kuantum verimini artırmak için elektrot deliği re kombinasyon hızının azaltılması gerekir. Bu yönde çok çaba sarf edilmiştir. Su ayrımı için verimli foto katalizörlerin geliştirilmesi, hem kütle hem de

yüzey özelliklerinin dikkatli bir tasarımı yoluyla fotokatalistlerin elektronik, mikro yapısal ve yüzey özellikleri arasındaki karşılıklı bağımlılığın kontrol edilmesini gerektirir. Su bölünmesi için daha verimli ve aktif foto katalizörlerin araştırılmasında gerçekleştirilen çeşitli yaklaşımlar arasında aşağıdaki yaklaşımlardan söz edilebilir:

- i. Yeni tek fazlı materyaller bulmak;
- ii. UV-aktif foto katalizörlerin bant boşluk enerjisinin ayarlanması (bant boşluk mühendisliği);
- iii. Gaz evrimi için aktivasyon enerjisini azaltmak üzere Ko-katalizörlerin biriktirilmesiyle foto katalizörlerin yüzey modifikasyonu;
- iv. Duyarlılaşma
- v. Fotokatalistlerin boyutunu, morfolojisini ve kusurlarını kontrol etmek için nanodizayn (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.2.1. Bant mühendisliği

Görünür ışık ışınlaması altında aktivite elde etmek için fotokatalistlerin elektronik enerji yapısının kontrol edilmesi esastır. Fotokatalistlerin enerji yapısını kontrol etme stratejileri iki kategoride sınıflandırılabilir: (i) katyon veya anyon katkısı ve (ii) yarı iletken alaşımların kullanımı (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.2.1.1. Katyon veya anyon katkısı

Doping genellikle UV ışınlaması altında aktif olan geniş bant boşluklu foto katalizörlerin görünür ışık tepkisini arttırmak için araştırılmıştır. Geçiş metalleri ile doping, uygun bir dopant seçilirse, ışığa duyarlı bir yarı iletken geliştirmek için iyi bir yöntemdir. Örnekler arasında Sb- veya Ta- ve Cr doplanmış TiO_2 ve $SrTiO_3$, Cu veya Ni ile katkılı ZnS veya Cd doplanmış TiO_2 yer alır. Bir geniş bant boşluklu yarı iletkenin kristal kafesindeki katyonların değiştirilmesi, görünür aralıkta Emilimi kolaylaştıran foto katalizörün bant boşluğu içinde safsızlık enerji seviyeleri oluşturabilir. Katyon katkılı bir foto katalizör görünür bir ışık tepkisi indükleyebilse de, bu foto katalizörlerin çoğu foto aktiviteyi kaydetmez, çünkü foto katalizlerdeki katkı maddeleri sadece görünmez ışık emme merkezleri olarak değil, aynı zamanda rekombinasyon olarak da etki eder. fotojenere elektronlar ve delikler arasındaki alanlar. Ayrıca, foto katalizörlerde katkı maddelerinin yarattığı safsızlık seviyeleri genellikle ayrıktır, bu da fotojenere edilmiş deliklerin göçü için dezavantajlı görünecektir. Bu nedenle, görünür ışık-güdümlü su-

ayırıcı foto katalizörler geliştirmek için konak foto katalizörlerin yapısında katyon ikamesinin hem içeriğinin hem de derinliğinin ince ayarının yapılması önemlidir. Metal iyonları, fotokatalistlere emprenye ve çökeltme gibi kimyasal yöntemlerle veya yüksek voltajla hızlandırılan yüksek enerjili iyonların etkisiyle katyonların katılmasına izin veren gelişmiş iyon implantasyon tekniği ile dâhil edilebilir (50-200 keV).

Anyon dopingi, UV ışınlaması altında aktif olan geniş bant boşluklu fotokatalizörlerin görünür ışık tepkisini arttırmak için başka bir yaklaşımdır. Son yıllarda, oksit kafesindeki oksijenin yerine N gibi anyonlarla doping yaparak oksit yarı iletkenlerinden görünür ışıklı foto katalizörlerin geliştirilmesi ile ilgili birkaç ilginç makale yayınlanmıştır. Geniş bant boşluklu oksit foto katalistlerde, değerlik bandının üst kısmı O 2p atomik orbitallerinden oluşur. Bu anyon katkılı foto katalizörlerde, katkılı anyonun (N, S veya C) p durumlarının O 2p durumları ile karıştırılması, değerlik bandı kenarını yukarı doğru kaydırır ve foto katalistin bant boşluk enerjisini daraltır. Katyonik katkı tekniğinin aksine, anyonik yer değiştirme genellikle daha az rekombinasyon merkezi oluşturur, böylece foto katalizör aktivitesini arttırmak için daha etkilidir. Bununla birlikte, oksijenin ve oksitleyici anyonların resmi Oksidasyon sayılarındaki farktan dolayı anyon katkılı malzemelerdeki oksijen kusurlarının sayısını kontrol etmek gerekir, çünkü bu kusurlar rekombinasyon merkezleri olarak işlev görür (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.2.1.2. Yarıiletken alaşımlar

Geniş bant boşluklu foto katalizörlerin görünür ışık tepkisinin uzatılmasına ikinci yaklaşım, benzer kafes yapısına sahip geniş ve dar bant boşluklu yarı iletkenler arasında katı çözeltilerin oluşturulmasını içerir. Örgü sahalarının katı çözelti bileşenleri ile dağıtıldığı yerde daha fazla yarı iletkenler oluşur. Bu sistemlerde, bant boşluğu katı çözeltilerin bileşimindeki değişikliklerle özelleştirilebilir. Yarı iletken alaşımların örnekleri arasında GaN-ZnO, ZnSCdS, ZnS-AgInS₂, ve CdS-CdSe yer alır.

1.4.1.2.2. Yüzey KO-katalizörleri

Foto katalitik su ayrımı işlem yüzey kimyasal reaksiyonlarını içerir. Rekombinasyon olmadan foto katalizörün yüzeyine göç eden fotojenere elektronlar ve delikler, yarı iletken yüzeyine adsorb edilen su moleküllerini sırasıyla azaltabilir ve oksitleyebilir. Hem yüzey absorpsiyonu hem de foto katalitik reaksiyonlar, foto katalizör

yüzeylerinde asil metallerin veya metal oksitlerin (ko-katalizörler: Pt, Rh, NiO, RuO₂ ve diğerleri) varlığıyla arttırılabilir. Ko-katalizör, Şekil 3'te gösterildiği gibi (i) foto katalistlerden iletim bandı elektronlarının veya değerlik bandı deliklerinin yakalanması sonucu, olasılığın azaltılması ile elektron-delik rekombinasyonu ve (ii) elektronların ve deliklerin yüzey su moleküllerine transferi, böylece suyun indirgenmesi/oksidasyonu için aktivasyon enerjisinin azaltılması sonucu; foto katalizörün verimini arttırır.

1.4.1.2.3. Duyarlılık

1.4.1.2.3.1. Organik boya sentezi ve anten etkileri

Geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin iletim bandını görünür aydınlatma altında elektronlarla doldurmak için etkili bir strateji, organik boya gibi bir kromoforun uyarılmasıdır. Bununla birlikte, tek kristal yarı iletken elektrotlar kullanılarak boyaya duyarlı hale getirilmiş verimli güneş pillerinin geliştirilmesi, zayıf ışık toplama verimleri ve düşük foto-akım yoğunlukları nedeniyle engellenmiştir. Adsorbe boyalar tarafından TiO₂ gibi geniş bant boşluklu yarı iletkenlerin ışığa duyarlı hale getirilmesi 1960'ların sonlarından beri incelenmiştir. adsorbe edilen boyanın ilk tek tabakası, yarı iletken içine etkili elektron enjeksiyonu ile sonuçlanır, ancak tek bir boya tek tabakasının hafif hasat verimliliği çok azdır. Nanometre boyutlu TiO₂ partiküllerinden oluşan gözenekli bir filmde, etkili yüzey alanı 1000 kat arttırılabilir, böylece her partikül üzerinde sadece bir boya tek tabakasıyla bile ışık Emilimi etkili olur. Doğa, aslında, granüler yapılar oluşturmak için kloroplastın klorofil içeren thyalkoid zarlarını istifleyerek benzer bir absorpsiyon geliştirme aracı kullanır. Nano kristalin TiO₂ filmlerinin ilgi çekici bir özelliği, tüm parçacıklardan ve tane sınırlarından geçen foto-enjekte edilen elektronların yük taşımasının yüksek verimli olmasıdır.

Boyaya duyarlı yarı iletken sistemlerin genel performansı hakkında yıllar boyunca çok ilgili bilgiler toplansa da, elektron enjeksiyonu ve yeniden yakalama işleminin ayrıntıları hakkında daha kesin veriler acilen gereklidir. Bu reaksiyonların hızlı doğası, katı yarı iletken tozlar durumunda çok zor olan hızlı kinetik tekniklerin uygulanmasını gerektirir. Tüm bu durumlarda, yarı iletken parçacıktan oksitlenmiş duyarlılaştırıcıya geri elektron transferi, ileri enjeksiyondan daha yavaş birkaç büyüklük sırası olan bir oranda meydana geldi. Böylece, bir duyarlılaştırıcının bir koloidal yarı iletken parçacık ile kombinasyonu ışığa bağlı yük ayrımı için moleküler bir cihaz sağlar. Bu sistemdeki geri reaksiyon oranının neden ileri elektron transferinden çok daha düşük olduğu sorusu ele

alınmalıdır. İletim bandı elektronunun yeniden yakalanmasının büyük bir itici kuvvete sahip olduğu varsayılabilir, bu reaksiyonu oranın artan yeme salınımıyla düştüğü ters bölgeye yerleştirilir.

Hafif hasat ayrıca birkaç kromoforik moleküler bileşene sahip çok bileşenli bir sistemin dâhil edilmesiyle de geliştirilebilir. Bu tür anten sistemi gelen ışığı emer ve uyarma enerjisini ortak bir alıcı-reaksiyon merkezine yönlendirir. Doğal fotosentezin ana kromoforları olan porfirinler, yapay anten sistemlerinin tasarımı için bariz adaylar olmuştur. Şekilleri nedeniyle "dendrimer" veya "arborol" olarak adlandırılabilen diğer büyük nükleer çeşitlilikteki polinükleer türlerin diğer ilginç serileri, metal merkezleri olarak RuII ve / veya OsII, köprüleme grupları olarak bis-bipiridin tipi ligandlar kullanılarak elde edildi ve bipiridin tipi terminal ligandları "Metaller olarak kompleksler / ligandlar olarak kompleksler" olarak bilinen modüler bir sentetik stratejiyi takiben, bu tür polinükleer türler, doğa ve pozisyon üzerinde yüksek derecede sentetik kontrol ile elde edilebilir. Metal merkezler, köprüleme ligandları ve terminal ligandlar. Her birimin metal-ligand yük transferi (MLCT) uyarılmış durumunun enerjisi, metallere ve ligandlara iyi bilinen ve öngörülebilir bir şekilde bağlıdır. Böylece, sentetik kontrol, bu moleküller içindeki enerji akışının yönü üzerinde kontrole dönüşür.

Bazı pratik amaçlar için (örn. İyi yüzey kapsama alanına sahip bir arayüze bağlanmak için) tek boyutlu anten sistemleri, çok dallı olanlardan daha uygun olabilir. Bir on-boyutlu anten, bir moleküler bileşen zinciri boyunca kademeli olarak enerji transferini gerektirir ve sistemin maksimum uzunluğu (yani, bileşen sayısı), her enerji transfer adımının itici güç talebine kritik olarak bağlıdır. Chainlike sistemleri boyunca verimli enerji göçü elde etme olasılığı siyano köprülü pentanükleer türlerle kontrol edilmiştir. Bu sonuçlar, bu tip güçlü bir şekilde birleştirilmiş sistemlerde, izojenetik bitişik moleküler bileşenler arasındaki enerji göçünün verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bir uçta daha yüksek enerjili bir "durdurucu" ve diğer uçta daha düşük enerjili bir "tuzak" bulunması genel sürece yönlülük kazandırmak için yeterlidir.

1.4.1.2.3.2. İnorganik duyarlılaşma: Kompozit yarıiletkenler

Yarı iletken karıştırma (yani, kompozitlerin oluşturulması), geniş bant boşluklu fotokatalistlerden görünür ışık tepkisine sahip fotokatalistlerin geliştirilmesi için başka bir stratejidir. Bu strateji, geniş bant boşluklu bir yarı iletkenin daha negatif bir iletim bandı seviyesine sahip dar bantlı bir yarı iletken ile birleştirilmesine dayanmaktadır. Bu şekilde, iletim bandı elektronları, küçük bant aralığı yarı iletkeninden büyük bant yarı

iletkenine enjekte edilebilir, bu da karışık foto katalizörün emme kapasitesini artırır. Kompozit yarı iletken foto katalizörleri kullanmak için ilave bir teşvik, parçacıklar arası elektron transferi yoluyla taşıyıcı rekombinasyonunu hafifletme olasılığından kaynaklanır. Foto katalistin kompozitler de, yarı iletken parçacıklar, moleküler düzeyde herhangi bir karıştırma olmaksızın elektronik temas halindedir. Yarı iletkenlerin başarılı bir şekilde bağlanması için aşağıdaki koşulların karşılanması gerekir: (i) dar bant boşluklu yarı iletkenin iletim bandı seviyesi, geniş bant boşluklu yarı iletkeninkinden daha negatif olmalıdır, (ii) iletim geniş bant aralığı yarı iletkeninin bant seviyesi su azaltma potansiyelinden daha negatif olmalı ve (iii) elektron enjeksiyonu hızlı ve verimli olmalıdır. Bu yaklaşımın açıklayıcı örnekleri arasında CdS-TiO₂ kompozitleri bulunmaktadır (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.2.4. Nano tasarım

Fotokatalist arayüzündeki su ayırma reaksiyonu, yarı iletkenin kütlesinde emilen ışıktan üretilen yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluklar) ömürleri boyunca yüzeye ulaşabilir ve uygun reaksiyon ortaklarını bulmayı başarır ve gerçekleşir: Elektronlar için protonlar ve boşluklar için de su molekülleri uygun reaksiyon ortaklarıdır. Bu nedenle, düşük rekombinasyon hızına sahip foto-uyarılmış taşıyıcıların üretilmesi ve ayrılması, fotokatalistler tarafından yerine getirilmesi gereken temel bir koşuldur. Foto-uyarılmış taşıyıcıların taşınması, kristal boyutu, kristal yapısı, yapısal kusurların doğası ve sayısı ve fotokatalizörlerin yüzey özelliklerine hesap edilerek belirlenir. Verimli yük taşıyıcı dinamiğine sahip olmak için yük taşıyıcıların difüzyon uzunluğu parçacık boyutundan daha uzun olmalıdır. Bu nedenle fotokatalizörün partikül boyutu küçüldükçe yük taşıyıcının partikül yüzeyine ulaşma şansı artar (Ashokkumar, 1998). Yapısal kusurlar aynı zamanda yük taşıyıcı taşınmasının verimliliğini de etkiler, çünkü bunlar, yapılarına ve konumlarına bağlı olarak fotojenerasyonlu yüklerin yakalanması veya yeniden birleşme merkezleri olarak hareket edebilirler (yüzeyde fotojenerasyonlu yükleri yakalayarak reaksiyonu kolaylaştırabilirken, yığında veya tane sınırlarında kusurlar elektron-deliği yeniden birleştirme merkezleri olarak hareket edebilir). Fotokatalizörün yüksek derecede kristallliği, partikül kristallliği arttığında tane sınırlarının neden olduğu kusurların yoğunluğu azaldığından, foto-uyarılmış taşıyıcıların taşınması üzerinde olumlu bir etkiye sahiptirler. Bunun dışında kristal boyutu da fotokatalizörün elektronik özelliklerini etkiler. Kristalli bir yarı iletkenin bant aralığının partikül boyutunun bir fonksiyonu olduğu geçmişi araştırmalarda keşfedilmiş ve bildirilmiştir. Fotokatalizör

parçacığının boyutu, kütesinden Bohr yarıçapına, yani ilk uyarma durumuna düştüğünde, yük taşıyıcılarının uzaysal sınırlandırılması nedeniyle boyut niceleme (Q-boyutu) etkisi ortaya çıkar. Sonuç olarak, kuantum boyutlu yarı iletkenlerdeki elektronlar ve boşluklar potansiyel bir kuyuda sınırlandırılır ve yığın fazında meydana gelen yer değiştirmeyi yaşamazlar. Bu nedenle, bir fotokatalizörün bant aralığı, partikül boyutunun nanometre aralığına düşmesiyle artar. Bant aralığındaki artış, foton absorpsiyon oranını azaltır ve elektron-delik çiftlerinin redoks potansiyelini değiştirecek olan düz bant konumunda bir değişiklik eşlik eder. Parçacık boyutunun nanometre aralığına düşmesinin ek bir sonucu da, yakalama merkezleri olarak hareket edebilen ve elektron-boşluk ayrımını geliştirebilen yüzey boşluklarıyla ilişkili yeni elektronik durumların varlığıdır. Boyut niceleme etkisi, CdS, HgSe, PbSe, CdSe, ZnO ve TiO₂ dahil olmak üzere çeşitli yarı iletkenler kullanılarak incelenmiştir. Bu nedenle, boyutlarını kontrol ederek fotokatalizör nanoparçacıkların redoks kabiliyetini kontrol etmek mümkün olacaktır. Parçacık boyutunun etkileri fotokatalizörün doğasına göre değişse de, yarı iletken kümeleri üzerinde bildirilen boyut etkisi, 3 ila 15 nm arasında boyutlara sahip parçacıklarda ortaya çıkar. Parçacık boyutunun ışık absorpsiyonu, yük taşıyıcı dinamiği ve yüzey alanı üzerindeki etkileri dikkate alındığında, malzemelerin sentezini kontrol etmek için nanometre ölçeğinde fotokatalistlerin partikül boyutunu, kristallliğini, morfolojisini ve kusurlarını optimize etmek için çok çaba sarf edilmiştir. Kristalin fotokatalist parçacıklarını nanometre ölçeğinde yapılandırarak malzemelerin fotoaktivitesi üzerinde kontrol sağlamak için geleneksel olmayan sentez metodolojileri (sol-jel, misel ve ters misel, hidrotermal, kimyasal buhar biriktirme, sonokimyasal ve diğerleri) uygulanmıştır. Nanometre boyutu rejimine ulaşıldığında ortaya çıkan bir problem, parçacıkların güçlü parçacıklar arası kuvvetler tarafından topaklanma eğilimidir. Nanokristalin fotokatalist parçacıklarının toplanmasını önlemek için, mikro gözenekli konakların (zeolitler, aktif karbon) çerçevesine dahil edilmiştir.

Nanokristal boyutu üzerindeki kontrolün yanı sıra, üç boyutlu ağların oluşumu da fotokatalitik parçacıkların verimliliğini artıran önemli bir husustur. Wang ve arkadaşları (Wang ve ark, 2003) parçacıklar belirli bir kristalografik oryantasyon boyunca üç boyutlu ağlar oluşturma eğiliminde olduğunda, kolloidal TiO₂ fotokatalistlerinin açık bir üstünlüğünü gözlemledi. Bu gözleme dayanarak, yazarlar anten mekanizması adı verilen yeni bir mekanizma önerdiler. Bu mekanizmada fotokataliz parçacıklarının üç boyutlu ağları, bir anten sistemi gibi hareket ederek foton enerjisini ışık soğurma konumundan reaksiyon konumuna aktarır. Bu anten etkisinin tüm fotokatalitik sistemlerde önemli bir

rol oynadığı öngörülmektedir. Örneğin, şu anda kullanılan fotokatalizör tozlarının çoğu, boyutları mikrometre aralığında olan ikincil yapılar oluşturmak üzere bir araya getirilen nanokristalin birincil parçacıklardan oluşur. Bu nedenle, birincil nanoparçacıklar arasında güçlü bir elektronik bağlantıya sahip bir malzeme, daha belirgin bir anten etkisi ve dolayısıyla daha yüksek bir fotokatalitik aktivite sergilemelidir. Sonuç olarak, yarı iletken nanopartiküller arasındaki elektronik bağlantının geliştirilmesi yoluyla, mevcut sistemlerden önemli ölçüde daha yüksek aktivite sergileyen fotokatalitik sistemleri tasarlamak için akıllı moleküler mühendislik yaklaşımlarını uygulamak mümkündür (Yerga ve ark., 2009).

1.4.1.2.5. Multi foton su ayrıştırma

Küçük bant boşluklarına sahip yarı iletkenler, su oksidasyon/indirgeme işlemlerini çoklu foton işlemleri yoluyla ayrı ayrı yürütmek için birleştirilebilir. Bunun bir örneği, farklı bant boşluklarına ve bant konumlarına sahip iki yarı iletkenle sahip tersinir bir redoks çifti (A/R) kullanan iki aşamalı su ayırma sistemidir: biri O₂ oluşumu için diğeri H₂ gelişimi için. H₂ evrimli fotokatalizör üzerinde, su, foto-uyarılmış elektronlar tarafından H₂'ye indirgenir ve elektron donörü, elektron alıcı formuna delikler yoluyla oksitlenir. O₂ evrimi fotokatalizörlerinde, foto-uyarılmış elektronlar elektron alıcısını (A) tekrar elektron donör formuna (R) düşürürken, delikler suyu O₂'ye oksitler. Bununla birlikte, bu iki aşamalı su ayırma konfigürasyonunda H₂ ve O₂'nin eşzamanlı evrimi son derece zordur çünkü geriye dönük reaksiyonlar her fotokatalizör üzerinde kolayca ilerler.

1.4.1.3. Foto-elektro kimyasal yöntem ile suyun ayrıştırılmasında yarı iletkenler

Oksitler, nitrürler, sülfidler, karbürler ve fosfitler dahil 130'dan fazla materyale sahip birçok yarı iletken türünün, su bölünmesi yoluyla hidrojen gelişimi için etkili fotokatalizörler olarak hareket ettiği bildirilmiştir. Açıkçası, fotokatalist formülasyonunun nanometre ölçeğinde kristallliği, yapı kusurlarını ve morfolojiyi özelleştirmek için uygun sentez metodolojileri ile birleştirilmesi gerekir, çünkü bu yönler, önceki bölümde yorumlandığı gibi, görünür ışık altında su bölünmesi için fotokatalist verimliliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

1.4.1.3.1. Titanium oxide and titanates

Titanyum oksit (TiO_2), fotokimyasal su-ayırma reaksiyonu için tarif edilen ilk yarıiletkenidir (Fujishima ve ark, 1972). Her ne kadar su ayrılması ilk önce bazı dışsal sapmalara sahip bir TiO_2 fotoelektrot kullanılarak gösterilmiş olsa da (Fujishima ve ark., 1972), herhangi bir değişiklik yapılmadan toz haline getirilmiş bir TiO_2 fotokatalisti, görünür ışık altında suyu etkili bir şekilde ayırmaz. Bu esas olarak, sadece güneş spektrumunun (UV fraksiyonu) küçük bir kısmının kullanımına izin veren TiO_2 'nin (3,1 eV) büyük bant boşluğundan kaynaklanmaktadır. Titanyum oksit bazlı katalizörlerin görünür ışık duyarlılığını geliştirmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. TiO_2 'de görünür bir ışık tepkisi indüklemeye stratejilerinden biri, TiO_2 'nin, V^{5+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} gibi kısmen doldurulmuş d-orbitalleri olan metal iyonları ile kimyasal dopingidir. TiO_2 metal iyonları ile kimyasal olarak katkılандığında bir görünür ışık tepkisi indüklenmesine rağmen, bu katkılı TiO_2 fotokatalistleri için görünür ışık altında suyun ayrılması için önemli bir reaktivite tanımlanmamıştır.

Gelişmiş iyon implantasyon tekniği ile geçiş metal iyonlarının TiO_2 'ye fiziksel katkılanması, modifiye TiO_2 'nin görünür ışık ışıması altında çalışmasını sağlamıştır. Cr^{3+} veya V^{5+} gibi metal iyonları ile implante edilen ince TiO_2 filmleri, kurban reaktif olarak metanol içeren sulu bir çözeltiden H_2 evrimi için görünür ışık altında su ayırma reaksiyonu için fotoaktiviteyi, 1,25'lik bir kuantum verimiyle kaydeder. İyon implantasyon yöntemi, TiO_2 'nin optik özelliklerini değiştirmenin bir yolunu sağlamasına rağmen, bu tip TiO_2 ile modifiye edilmiş fotokatalizörün yüksek maliyeti nedeniyle seri üretim için pratik değildir. TiO_2 'nin görünür ışık tepkisi, TiO_2 kafesindeki oksijenin doping olarak N, S veya C gibi anyonların katkılanmasıyla da elde edilebilir. Bu anyon katkılı TiO_2 fotokatalistleri için, katkılı anyonun (S, N veya C) p durumlarının O 2p durumları ile karıştırılması, değerlik bant kenarını yukarı kaydırır ve TiO_2 'nin bant aralığı enerjisini daraltır. Bu malzemelerden sadece N katkılı TiO_2 fotokatalitik su ayırma için test edilmiştir. Görünür ışık altında, bu Pt ile modifiye edilmiş fotokatalizör, kurban elektron alıcısı olarak sulu AgNO_3 'ten O_2 'yi ve kurban elektron donörü olarak metanolün sulu çözeltilerinden eser miktarda H_2 geliştirir. TiO_2 metal oksitlerle (SrO , BaO , Ln_2O_3 (Ln =lantanit)) kaynaştırıldığında, ara bant boşluklu metal titanatlar elde edilir. Bu titanatlar arasında SrTiO_3 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ve $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 'ye dikkat edilmiştir. SrTiO_3 perovskite yapıda kristalleşir ve 3,2 eV bant aralığına sahiptir, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ise 3,8 eV bant aralığına sahip katmanlı bir perovskittir (Yerga ve ark., 2009).

Bu Bahsettiğimiz Titanlar ve türevlerinden literatürde çokça çalışmalardan bahsedilmiştir. Bizim kullanacağımız Yarı iletkenimiz TiO_2 olduğundan ötürü diğer titanlardan detaylı bahsedilmeyecektir.

1.4.1.3.2. Metal sülfürler

Metal sülfür sistemleri, görünür ışığın emilmesine izin veren küçük bant boşlukları nedeniyle su ayırma reaksiyonu için çekici fotokatalizörlerdir. Bununla birlikte, metal sülfür fotokatalistleri, görünür ışık altında su oksidasyon reaksiyonunda kararsızdır, çünkü S^{2-} anyonları oksidasyona sudan daha duyarlıdır ve bu nedenle fotokatalizörün fotodegradasyonuna neden olur. Işınlama altında sülfürlerin fotokorozyonunu azaltmak için yaygın bir yöntem, uygun kurban reaktiflerinin kullanılmasıdır. Sülfür bazlı katalizörlerin foto korozyonu, elektron donörü olarak bir $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ tuz karışımı kullanılarak etkili bir şekilde bastırılabilir. Mevcut sülfid yarı iletkenleri arasında wurtzite yapılı CdS, muhtemelen en iyi çalışılmış metal sülfid fotokatalizörüdür. Nispeten dar bant aralığı (2,4 eV), <510 nm dalga boylarında görünür ışığı emebileceği anlamına gelir. CdS'nin (0,87 V) düz bant potansiyeli H_2O 'yu azaltacak kadar yüksektir ve değerlik bandının üstü (1,5 V) teorik olarak suyun oksidasyonu için uygundur. Pt yardımcı katalizörü yüklü CdS, görünür ışık altında ışık absorpsiyonunda ve hidrojen üretiminde oldukça verimlidir (25%) (Buehler ve ark, 1984). Yapısal özellikler (kristal faz, kristal boyut ve geometrik yüzey alanı) bant yapısını ve fotokatalist yüklerinin konsantrasyonunu ve hareketliliğini kontrol ettiğinden, hazırlama yöntemlerinin CdS'nin fotofiziksel özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. İyi kristallik ve az kristal kusurlu CdS fazlarına yol açan hazırlama yöntemlerinden CdS fotoaktivitesinde iyileşme gözlemlenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Caravaca ve ark. Yaptıkları çalışmada, metal nanopartiküller yüklü TiO₂ katalizörleri üzerinde selüloz/su karışımlarının foto-reforme edilmesiyle hidrojenin üretilebileceğini açıkça göstermişlerdir. Önemli olarak, platin grubu metal malzemelerin yanı sıra asal olmayan metallere dayalı katalizörlerin de oldukça etkili olduğunu tespit edebilmişleridir, örnek olarak çok daha ucuz Ni'nin kullanımının, özellikle bir ön indirgeme aşaması gerçekleştirilirse, hidrojen üretimi için oldukça aktif olduğu gösterilmiştir.

Khan ve ark. anataz TiO₂'nin farklı miktarlarda Co tuzu çözeltileri ile emprenye edilmesiyle nano-kompozit fotokatalistler hazırlandı, karakterize edildi ve test edildi. CoO_x'in varlığı, yaklaşık olarak belirlenen optimal yükleme ile TiO₂'nin aktivitesini artırdığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %2,0 ve hidrojen evriminin ortalama hızı, tek başına TiO₂'ninkinden yaklaşık 5 kat daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Wang ve ark. (2016) tarafından fotoaktif TiO₂ nano parçacıklarının su ortamında UV ışıması altında davranışı araştırıldı. UV ışık ışıması olmadığında, hümik asidin (HA) TiO₂ nanoparçacıklarına bağlanması, parçacıklar arasındaki elektrostatik ve sterik itmelerdeki artıştan dolayı kararlılıklarını iyileştirdiğini tespit etti. Bununla birlikte, çalışmalarında UV ışığının TiO₂ nano parçacıklarının toplanmasını açıkça etkilediğini gösterdi. Yarım saatlik UV ışıması, parçacıkların 331,0 nm'den 3,0 pH'da 1505,0 nm. Benzer şekilde parçacıklar 6,5 pH'da 533,2 nm'den 1037,0 nm'ye ve pH 9,0'da 319,0 nm'den 930 nm'ye toplandı. Toplanma, ayrışma gösteren pH 3,0'daki durum dışında artan ışınlama süresi ile devam etti. Ayrıca, belirlediğimiz HA'nın foto katalitik bozunmasının, çalışmamızda TiO₂'nin davranışına hakim olduğunu. Çözelti için HA kaldırma ve 3DEEM floresan spektrum verilerinin sonuçlarından, HA'daki bir değişiklik TiO₂'nin boyut değişikliğine uygundu. Sonuçlar, UV ışınlamının bir su sistemindeki hafif aktif nanomalzemelerin (TiO₂ gibi) davranışını etkilediğini, böylece biyo yararlanmışlarını ve reaktifliklerini etkilediğini tespit etmişlerdir.

Yihao Zhou ve ark. Mevcut çalışma, fotoelektrokimyasal (PEC) özelliklerin yanı sıra AM 1.5G simüle edilmiş güneş ışığı altında sulu çözeltilerde cihaz stabilitesini önemli ölçüde iyileştirmek için püskürtme bant aralığına göre uyarlanmış CBTSSe filmlerini TiO₂/CdS koruyucu üst katmanlarla birleştirir. Pt/TiO₂/CdS/CBTSSe ($x \approx 3$) fotokatot, nispeten yüksek fotoakım (0 V/RHE'de $\sim 12,08$ mA/cm², yani CBTSSe tabanlı

PEC cihazları için rapor edilen en yüksek değer) ve daha fazla kararlı hidrojen gelişimi sergiler. 10 saat Uygulanan TiO_2/CdS katmanları, alttaki CBTSSe'yi korur ve hetero-arayüzlerde verimli yük çıkarma için istenen bant hizalamasını yaratır. Mevcut sonuçlar, CBTSSe malzemelerinin su elektrolizi için verimli ve kararlı fotokatotlar olarak sağladığı fırsatları vurgulamaktadır (Zhou, ve ark., 2017).

Yuan ve ark. Güneş H_2 üretimi için üç ana tip CdS bazlı yarı iletken fotokatalizörün kullanımı tanımlamış ve fotokatalitik performansı belirleyebilecek önemli faktörler de ayrıntılı olarak tartışmışlardır. CdS bazlı fotokatalizörlerin fotokatalitik performansı üzerinde morfolojinin, arayüzey bağlantılarının, açığa çıkan faset ve ko-katalizörlerin etkisine özel önem verilmiştir. Son olarak, güneş enerjisi H_2 üretimi için CdS tabanlı fotokatalizörlerin araştırma alanını daha fazla araştırmak için gelecekteki olası yönlerin bir yol haritası da tartışılmaktadır.

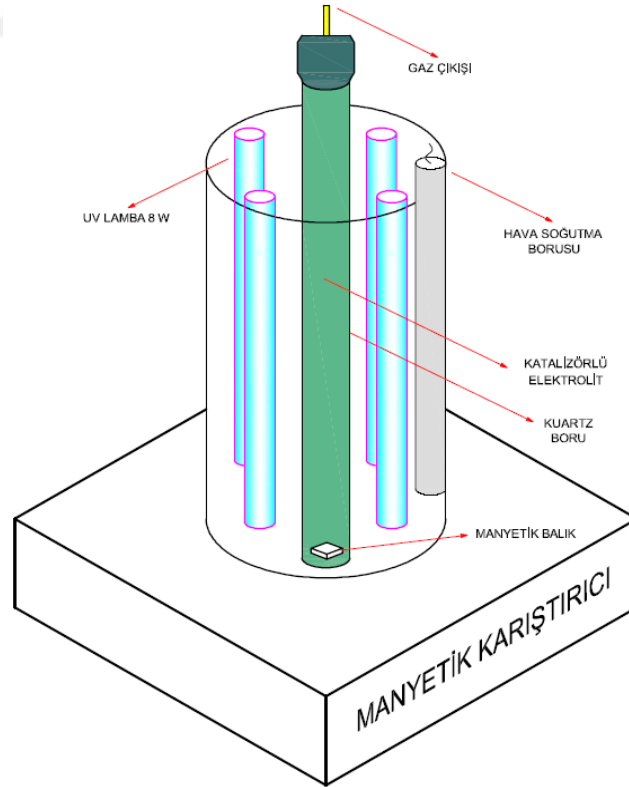
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmamızın amacı sentezlediğimiz farklı metal katkı (Fe, Co, Ni) $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörünün UV ışını etkisi altında hidrojen verimliliklerini incelenmesidir. Bu amaçla önce UV sistemimizi hazır hale getirdik;

Sistemimiz 4 adet 8 Watt UV lamba; bu lambaların merkezinde bulunan ve ışık kırılmasına uğramadan UV ışınların rahatça girebilmesi için sentezleyeceğimiz malzemelerin ve çözeltimizim konulduğu 400mL hacminde kuartz reaktör; reaktörün altında bulunan bir adet manyetik balık; balığın dönüş hızını ayarlayabilmek için sistemin üzerine konulduğu bir adet manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır.

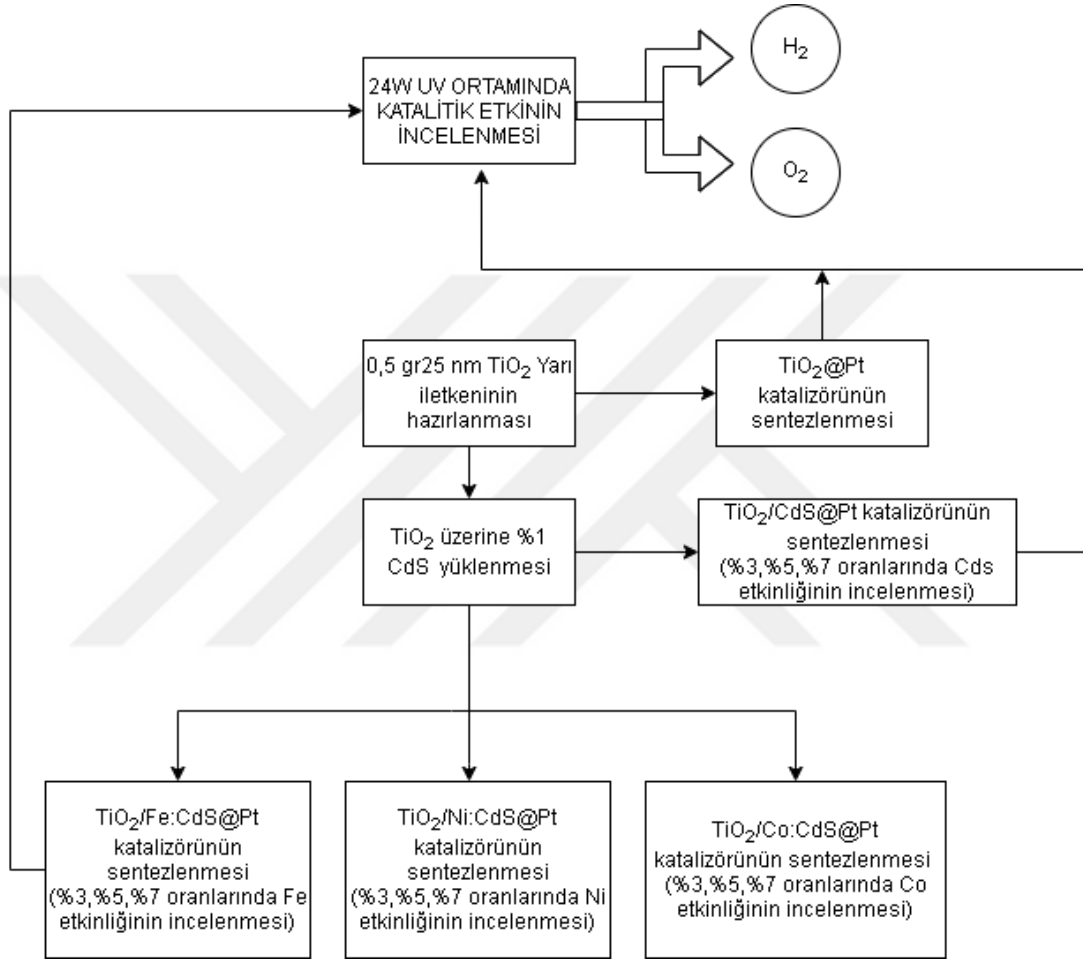
UV lambaların oluşturacağı ısıdan reaktör içindeki çözeltinin etkilenmemesi için sistemi soğutmak için kullandığımız, kompresörden gelen soğuk havayı sisteme aktaran hava soğutma borusundan oluşmaktadır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Foto-Elektro Kimyasal Su ayrıştırma Düzeneği

Sisteme ait görsel de Şekil 3.2.’deki gibidir. Sistem tamamen dış ortama kapalı olup sadece kompresörden gelen hava ile soğutulmaktadır. UV ışınların sistem içinde muhafazasının sağlanması için sistemin dış yüzeyi resimde görüldüğü üzere alüminyum folyo ile kapatılıp dış yüzeyden yansıyarak reaktöre dönmesi sağlanmıştır.

3.2. Metot



Şekil 3 2. Akış diyagramı

3.2.1. TiO₂@Pt katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL’lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C’de karıştırıldı. TiO₂ çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M’lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de İndirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki TiO₂@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca

kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektrokimyasal su ayrıştırma deneylerinde alkol ve pH etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.2. $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörünün sentezlenmesi

Farklı CdS konsantrasyonlarında (1%,3%,5%,7%) CdS katkılı $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ katalizörünün sentezlenmesi için sırasıyla 6×10^{-5} , 18×10^{-5} , 30×10^{-5} ve 42×10^{-5} mol'luk kadmiyum kaynağı (Kadmiyum klorür) ve sülfür kaynağı olarak sodyum sülfür (Na_2S) kullanıldı.

3.2.2.1. %1 CdS katkılı $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ (TiO_2/CdS (%1))@Pt katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözündürülerek 30 boyunca $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 6×10^{-5} mol kadmiyum klorür ve sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO_2/CdS çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve $\text{pH}=10$ oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%1)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%1)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde CdS etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.2.2. %3 CdS katkılı $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ (TiO_2/CdS (%3))@Pt katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözündürülerek 30 boyunca $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 18×10^{-5} mol kadmiyum klorür ve sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO_2/CdS çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve $\text{pH}=10$ oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL

saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%3)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%3)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektrokimyasal su ayrıştırma deneylerinde CdS etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.2.3. %5 CdS katkılı $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ ($\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$) katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL’lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C’de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içerisine sırasıyla 30×10^{-5} mol kadmiyum klorür ve sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO_2/CdS çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M’lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde CdS etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.2.4. %7 CdS katkılı $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ ($\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%7)@\text{Pt}$) katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL’lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C’de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içerisine sırasıyla 42×10^{-5} mol kadmiyum klorür ve sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO_2/CdS çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M’lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%7)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv

içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%7)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde CdS etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.3. $\text{TiO}_2/\text{Fe}:\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörünün sentezlenmesi

Farklı Fe konsantrasyonlarında (3%, 5%, 7%) Fe katkılı $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörünün sentezlenmesi için sırasıyla 30×10^{-5} mol kadmiyum klorür, 30×10^{-5} s sodyum sülfür ve farklı konsantrasyonlarda ($0,9 \times 10^{-5}$, $1,5 \times 10^{-5}$ ve $2,1 \times 10^{-5}$ mol) demir kaynağı olarak demir klorür tetrahidrat kullanıldı.

3.2.3.1. %3 Fe katkılı $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ ($\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%3):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$) katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içerisine sırasıyla 30×10^{-5} mol kadmiyum klorür, $0,9 \times 10^{-5}$ mol demir klorür tetrahidrat ve 30×10^{-5} mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%3):\text{CdS}(\%5)$ çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%3):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C'de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%3):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Fe katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.3.2. %5 Fe katkılı $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ ($\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$) katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içerisine sırasıyla 30×10^{-5} mol kadmiyum klorür, $1,5 \times 10^{-5}$ mol demir klorür tetrahidrat ve 30×10^{-5} mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%5):\text{CdS}(\%5)$ çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M'lık

NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Fe katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.3.3. %7 Fe katkılı $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ ($\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%7):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$) katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 , 5 mL’lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C’de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içerisine sırasıyla 30×10^{-5} mol kadmiyum klorür, $2,1 \times 10^{-5}$ mol demir klorür tetrahidrat ve 30×10^{-5} mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%7):\text{CdS}(\%5)$ çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M’lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%7):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%7):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Fe katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.4. $\text{TiO}_2/\text{Co}:\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörünün sentezlenmesi

Farklı Co konsantrasyonlarında (3%, 5%, 7%) Co katkılı $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörünün sentezlenmesi için sırasıyla 30×10^{-5} mol kadmiyum klorür, 30×10^{-5} mol sodyum sülfür ve farklı konsantrasyonlarda ($0,9 \times 10^{-5}$, $1,5 \times 10^{-5}$ ve $2,1 \times 10^{-5}$ mol) kobalt kaynağı olarak kobalt nitrat heksahidrat kullanıldı.

3.2.4.1. %3 Co katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt (TiO₂/Co(%3):CdS (%5)@Pt)

katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözündürülerek 30 boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 0,9*10⁻⁵ mol kobalt nitrat hekzahidrat ve 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO₂/Co(%3):CdS (%5) çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki TiO₂/Co(%3):CdS (%5)@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C'de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen TiO₂/Co(%3):CdS (%5)@Pt katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Co katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.4.2. %5 Co katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt (TiO₂/Co(%5):CdS(%5)@Pt)

katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözündürülerek 30 boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 1,5*10⁻⁵ mol kobalt nitrat hekzahidrat ve 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO₂/Co(%5):CdS (%5) çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki TiO₂/Co(%5):CdS (%5)@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C'de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen TiO₂/Co(%5):CdS (%5)@Pt katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Co katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.4.3. %7 Co katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt (TiO₂/Co(%7):CdS (%5)@Pt)

katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 2,1*10⁻⁵ mol kobalt nitrat heksahidrat ve 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO₂/Co(%7):CdS (%5) çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki TiO₂/Co(%7):CdS (%5)@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C'de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen TiO₂/Co(%7):CdS (%5)@Pt katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Co katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.5. TiO₂/Ni:CdS(%5)@Pt katalizörünün sentezlenmesi

Farklı Ni konsantrasyonlarında (3%, 5%, 7%) Ni katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt katalizörünün sentezlenmesi için sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür ve farklı konsantrasyonlarda (0,9*10⁻⁵, 1,5*10⁻⁵ ve 2,1*10⁻⁵ mol) nikel kaynağı olarak nikel asetat tetrahidrat kullanıldı.

3.2.5.1. %3 Ni katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt (TiO₂/Ni(%3):CdS(%5)@Pt)

katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL'lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 0,9*10⁻⁵ mol nikel asetat tetrahidrat ve 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO₂/Ni(%3):CdS (%5) çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C'de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki

TiO₂/Ni(%3):CdS (%5)@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen TiO₂/Ni(%3):CdS (%5)@Pt katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Ni katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.5.2. %5 Ni katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt (TiO₂/Ni(%5):CdS(%5)@Pt)

katalizörünün sentezlenmesi

0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL’lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C’de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 1,5*10⁻⁵ mol kobalt nitrat hekzahidrat ve 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO₂/Ni(%5):CdS (%5) çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M’lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki TiO₂/Ni(%5):CdS(%5)@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen TiO₂/Ni(%5):CdS(%5)@Pt katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Ni katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.5.3. %7 Ni katkılı TiO₂/CdS(%5)@Pt (TiO₂/Ni(%7):CdS(%5)@Pt)

katalizörünün sentezlenmesi

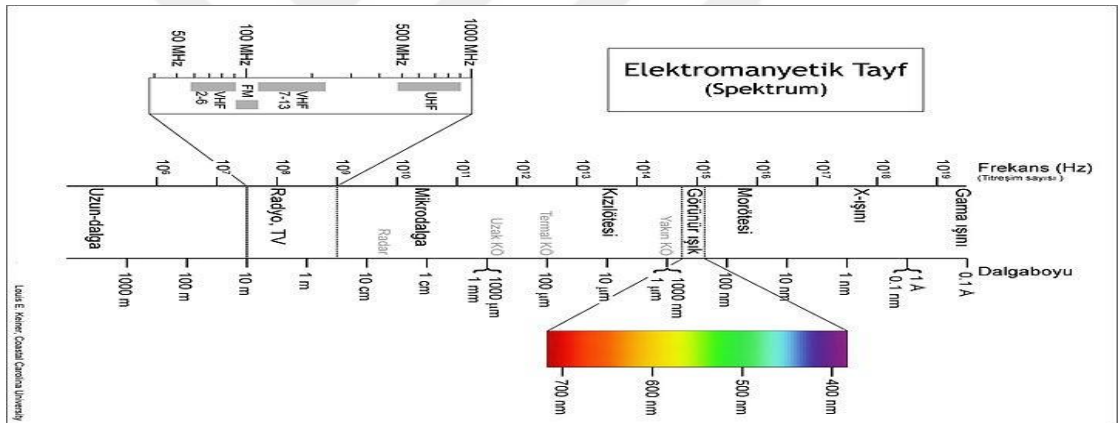
0,5 g nanoboyutlu (25 nm) TiO₂, 5 mL’lik etil alkol içerisinde çözdürülerek 30 boyunca 25 °C’de karıştırıldı. Daha sonra çözelti içersine sırasıyla 30*10⁻⁵ mol kadmiyum klörür, 2,1*10⁻⁵ mol nikel asetat tetrahidrat ve 30*10⁻⁵ mol sodyum sülfür eklenerek karıştırma işlemine 30 dakika boyunca devam edildi. Pt indirgeme işlemi için; TiO₂/Ni(%7):CdS(%5) çözeltisi üzerine 0,005 g Pt ve pH=10 oluncaya dek 1 M’lık NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine 60 dakika boyunca devam edildi. 80 °C’de indirgenme işleminin gerçekleşmesi için 0,8 g (10 mL saf su) ve 5 mL formik asit kullanıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulup filtre kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirildi. Filtre kâğıdı üzerindeki TiO₂/Ni(%7):CdS(%5)@Pt katalizör çökeleği Argon ortamında 100 °C’de etüv

içerisinde 4 saat boyunca kurutmaya alındı. Son olarak, elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Ni}(\%7):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörden 0,1 g alınarak foto-elektro kimyasal su ayrıştırma deneylerinde Ni katkı metalinin etkinliğini incelemek için kullanıldı.

3.2.6. Karakterizasyon işlemleri

3.2.6.1. X-ışınları kırınımı (XRD)

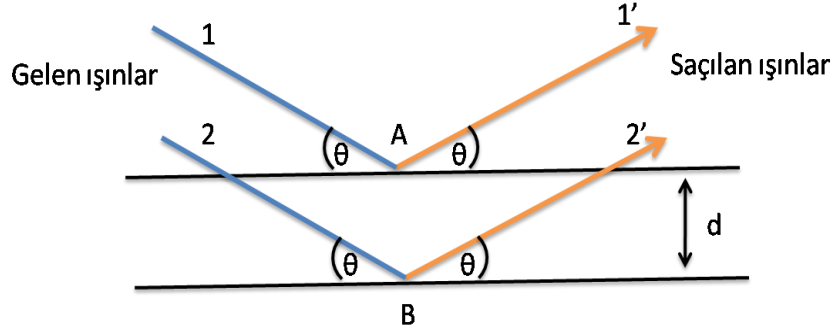
Elektromanyetik dalga olan X-ışınları Şekil 3.8’de görüldüğü gibi mor ötesi ve gama ışınları arasında yer alır. X-ışınları 1895’de Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Bu nedenle X-ışınlarına röntgen ışınları da denilmektedir. Bu ışınların sahip olduğu dalga boyu kısa ve 0,1–100 Å (angstrom) dolaylarında olabilen elektromanyetik dalgalardır. Bu ışınlar yüksek enerji ve frekans değerlerine sahiptirler.



Şekil 3.3. Elektromanyetik spektrum (Karaca, 2012)

X-ışınları Kırınımı, Å mertebesinde dalga boyuna sahip olan X-ışınlarının küçük boyutlara sahip malzemelerin yapısal özelliklerini X-ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile belirleyen yapısal analiz tekniğidir. Özellikle toz yapıdaki malzemeler olmak üzere katı kütle ve ince film gibi numune yapıları analiz edilebilir. Analizde kullanılan malzeme miktarı miligram seviyesinde olabilir. Katıların kristal yapılarının analizi için en yaygın kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. X-ışını kırınımı ile malzemenin kristal dizilişe sahip olup olmadığı, kristalin kafes sabitleri, kristal yönelimleri, bilinmeyen malzemelerin tanınması, ortalama tanecik büyüklükleri gibi bilgilere ulaşılabilir. Bu yöntem kristal bir malzemenin niteliksel ve niceliksel analizi için kullanılan çok yönlü, tahribatsız bir tekniktir (Yeşiltepe, 2012) .

X-ışınları Şekil 3.9' daki gibi bir kristal yüzeyine θ açısı ile düşürüldüğünde bir kısmı yüzey atomlarından kaynaklı geliş açılarıyla yansıma yaparlar. Bu saçılmalara kırınım denilmektedir.



Şekil 3.4. X-ışını kristal yüzeyindeki kırınımı

Kristal yapıdaki X-ışınlarının kırınımı Bragg yasası sınırları içerisinde gerçekleşir. Bragg yasası aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

- ✓ d kristal düzlemleri arası uzaklık
- ✓ θ saçılım açısı
- ✓ λ X-ışınının dalga boyu
- ✓ n pozitif tam sayı

Bragg yasası 1922 yılında Sir W.L. Bragg tarafından geliştirilmiştir.

Debye-Scherrer formülü taneciklerin kristal büyüklüğünü bulmada kullanılır.

$$d = k\lambda / \beta \cdot \cos(\theta_B) \quad (3.2)$$

Formüldeki terimler

- ✓ d kristal boyutu
- ✓ k Scherrer sabiti
- ✓ λ X ışınının dalga boyu
- ✓ β radyan cinsinden pik yarı genişliği (FWHM)
- ✓ θ_B ise pikin olduğu 2θ değerinin yarısı, Bragg açısını ifade etmektedir (Sarıbel, 2017).

3.2.6.2. UV-Vis spektroskopisi

Spektroskopisi, bir numunedeki atom, molekül veya iyonların bulundukları enerji seviyesinden bir başka enerji seviyesine geçişinde absorplanan ışımının ölçülmesi işlemidir. Ultraviyole ve görünür alan ışınlarının absorplanma işlemi şekline UV-Vis spektroskopisi denir. Bu yöntemde ışık kaynağı olarak deteryum ve tungsten lambalar kullanılmaktadır. Bir ışının bir örnek üzerine gönderilmesi ile ışının bir kısmı absorplanır bir kısmı yansır bir kısmı da saçılır. Bir kısmı da şiddeti azalarak geri döner. Şiddetinin azalmış olması ışının absorplandığını kanıtlar. Absorplanan ışın örnekteki atomlarda titreşim, dönme gibi ekileşimler meydana getirir. Bu spektroskopisi yönteminde fotomultiplier dedektör, 200 nm'den 800 nm'e kadar ışık kaynağı dalga boyunu algılayabilmektedir. Örnek üzerine düşürülen ışının şiddeti ile örneği terk eden ışın şiddeti ilişkisi aşağıdaki gibidir.

$$\log (P_0/P)= \varepsilon .l.c \quad (\text{Lambert- Beer Yasası}) \quad (3.3)$$

(c:çözeltinin derişimi, ε : Molar absorplama katsayısı, l: çözeltinin kalınlığı) (Esen, 2011; Örün, 2018).

3.2.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

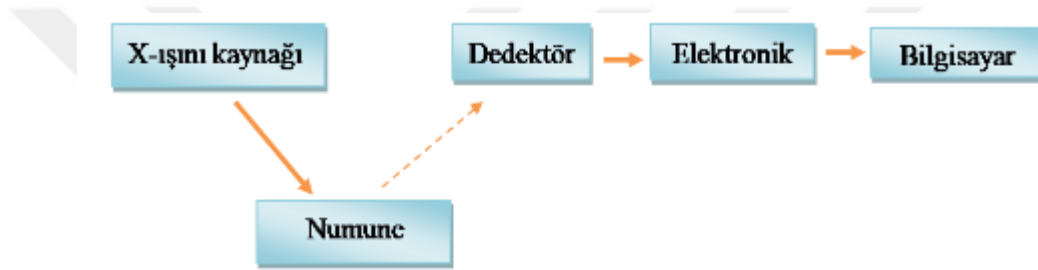
Yüzey taramalarında kullanılan en yaygın mikroskobik yöntemlerden biridir. Taramalı elektron mikroskobu, elektron tabancasından çıkan elektron demetinin numune yüzeyini tarayarak, numune yüzeyi ve elektron demeti arasındaki etkileşimden kaynaklı saçılan elektronların toplanması ile yüksek çözünürlüklü bir yüzey şeklinin elde edilmesi prensibine dayalı elektron mikroskoplarından birisidir. Elektron demeti ve numune atomlarının etkileşimi numunenin fiziksel ve kimyasal yapısı, morfolojisi, yüzey kusurları hakkında bilgi verir. Boyutları 30 nanometre kadar olan küçük boyutlu numuneleri gözlemlemek mümkündür. SEM elektron mikroskobunun büyütme oranı

15-1000k aralığındadır. SEM ölçümlerinde kullanılan elektronlar yüksek enerjili olup enerjileri 200eV-100keV aralığındadırlar (Akbaş, 2015; Taşköprü, 2016) .

Yüksek çözünürlük, yüksek çözünürlükte büyütme ve yüksek çözme derinliği SEM tekniğini önemli kılan avantajlardır. Bakım giderlerinin pahalı olması ve vakum ortamında gerçekleşmesi ise dezavantaj sağlamaktadır (Saribel, 2017).

3.2.6.4. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu ile birlikte kullanılan numunelerin elemental ve kimyasal analizleri için başvurulan mikro bir analiz yöntemidir. EDX analiz yönteminde dedektörün işlevi foton enerji dağılımını sağlamaktır. Elektron bombardımanına maruz kalan numuneden elektronların ayrılması ile daha yüksek seviyedeki elektron ayrılan elektronun yerini doldurur. Enerji farkını dengelemek suretiyle yayılan enerji X-ışını olarak açığa çıkar. X-ışını enerjileri elementler için farklı karakteristiktirler. X-ışınlarının enerjisi ile numunenin kimyasal analizleri yapılır. 1 μm ve altı boyutlarda numunelerin kimyasal kompozisyon analizleri yapılabilir. EDX'nin şematik gösterimi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. EDX şematik gösterimi

EDX analizi yönteminin uygulama alanlarına örneklerinden bazıları:

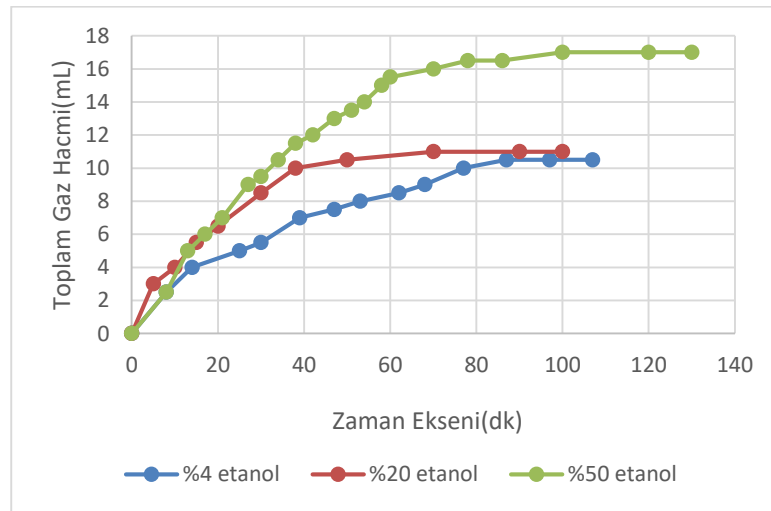
- ✓ Faz tanımlama ve dağıtım
- ✓ Yabancı malzeme analizi
- ✓ Küçük bileşenli malzeme analizi
- ✓ Kaplama bileşimi analizi
- ✓ Korozyon değerlendirmesidir (Kuz, 2017) (Yeşiltepe, 2012) .

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ katalizörü kullanılarak suyun fotokatalitik olarak bozunması hedeflenmiştir. Buna ilaveten $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ katalizörü CdS katkılanmıştır. Ayrıca eser miktarda Fe, Ni, Co metallerinin $\text{TiO}_2\text{-Pt-CdS}$ 'e katılması ile suyun fotokatalitik etkisi açığa çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi ölçülerek takip edilmiştir. Suyun katalizör varlığında fotokatalitik bozunmasına etki eden "Sacrificial Ajanı", pH parametrelerinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen sonuçları tek tek ele alacak olursak, "Sacrificial Agent" Etkisi; Bu amaçla etil alkol kullanılmıştır.

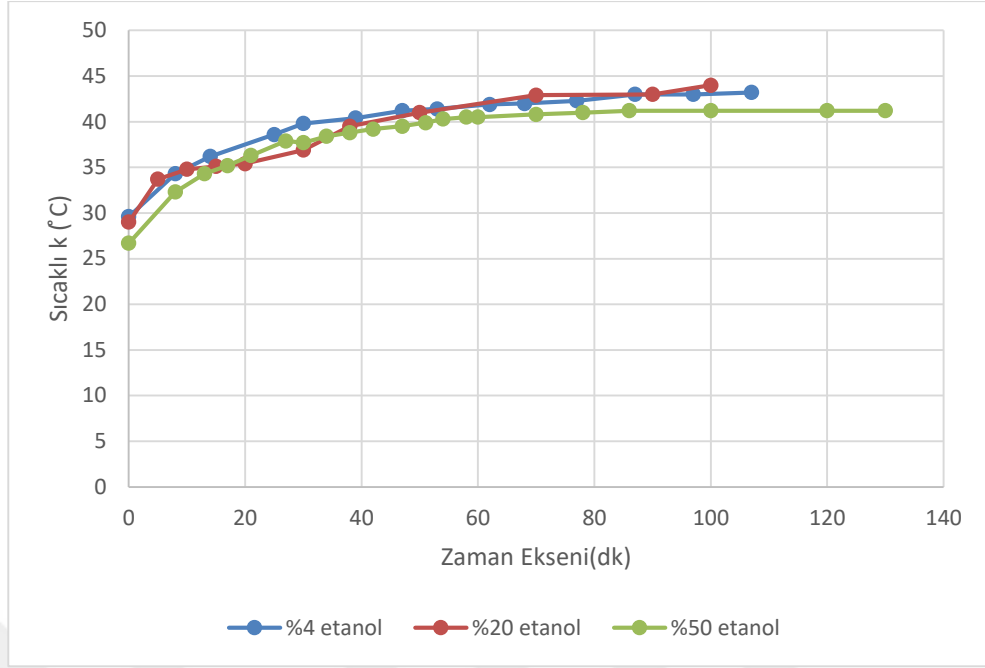
4.1. $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ Katalizörün Farklı Alkol Oranlarına Göre Verimliliği

Ultraviyole ışığı altında 0,1 g $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ fotokatalizörü varlığında 400 ml çözeltinin farklı etilalkol konsantrasyonlarında bozunması sonucu elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1. 'de görüleceği gibi %4 etil alkol varlığında 100 dakika sonucu 10 ml gaz elde edilirken %50 etilalkol varlığında aynı zaman sürecinde 16 ml gaz elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 1'e göre bütün etil alkol konsantrasyonlarında 90 dakika sonunda dengenin sağlandığının ve artık gaz üretiminin durduğu söylenebilir.



Şekil 4.1. 0,1 gr $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ katalizörü 400ml'lik pH=5 olan çözelti farklı etanol yüzdelerinde fotokataliz sonucu elde edilen gaz hacimlerinin zamanla değişimi

"Sacrificial Agent" olarak kullanılan farklı etil alkol konsantrasyonları varlığında elde edilen sonuçlara göre $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ fotokatalizörü için en uygun etil alkol konsantrasyonunun %50 etil alkol olduğu belirlenmiştir.



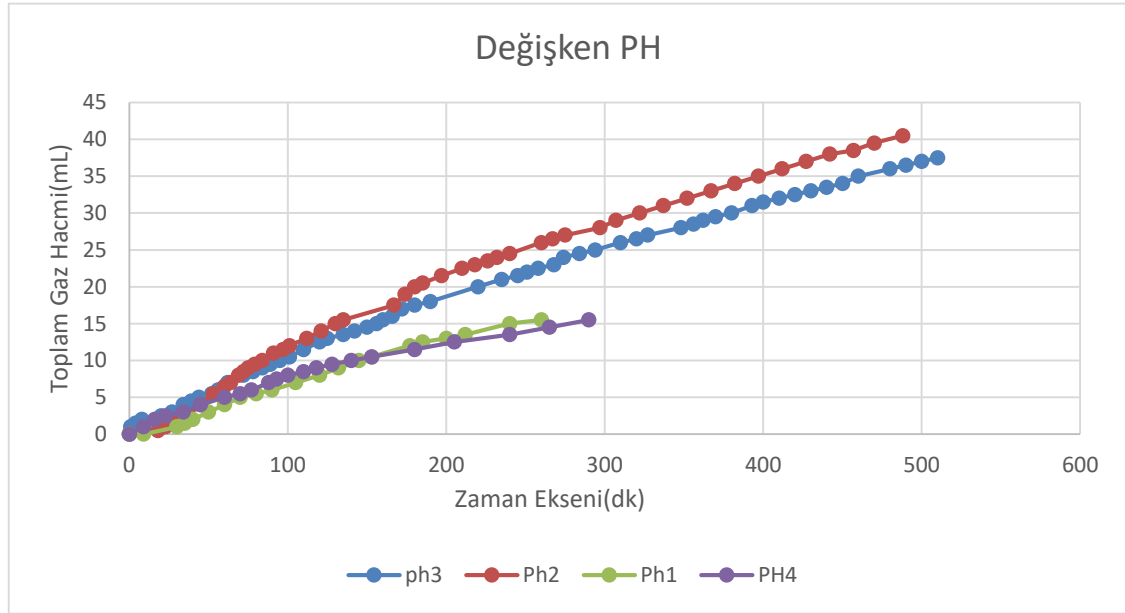
Şekil 4.2. Farklı etil alkol yüzdelerinde zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.2.'de görüleceği gibi hava ortamında başlanılan deneyde ultraviyole lambalarının çalıştırılması ile birlikte çözelti sıcaklığında yavaş yavaş artmakta sistemin sıcaklığı hava soğutma ile sağlandığında yaklaşık 30 dakika sonunda sistem 40 °C civarında dengeye geldiği görülebilir. Sistemde yapılan bütün deneylerde hemen hemen aynı davranış olduğu belirlenmiştir.

4.2. TiO₂/CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı PH Değerlerindeki Verimliliği

Hazırladığımız 0,1 gr TiO₂/CdS(%5)@Pt katalizörü 400ml'lik %50 etanol çözeltisinin farklı pH değerleri için açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi çözelti ortamının pH=1 olduğunda 250 dakika sonucu TiO₂-Pt fotokatalizör varlığında toplam gaz hacmi 15 ml ile en düşük seviyesinde iken aynı çözeltinin pH=2'ye çıkarıldığında elde edilen gaz hacmi aynı süre içerisinde maksimum değer olan 25 ml'ye ulaşmaktadır. Daha yüksek pH değerleri olan 3 ve 4 'te ise aynı süre zarfında elde edilen gaz hacimleri sırasıyla 21 ml ve 13 ml olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3.'te elde edilen sonuçlar ile Şekil 4.1.'de elde edilen sonuçları karşılaştırdığımızda; Şekil 4.1.'deki gaz çıkış hızlarının Şekil 4.3.'e göre yüksek olduğunu zamanla çıkan gaz hacimlerinin kıyaslanmasında görülebilir. Fakat Şekil 4.1.'de TiO₂@Pt fotokatalizörü varlığında pH=5'te yapılan deneylerin kısa süreliğine dengeye

gelmesi ve fotokataliz olayının Şekil 4.3.'e göre süreklilik arz etmemesi nedeniyle Şekil 4.3'teki $\text{TiO}_2/\text{CdS}@Pt$ fotokatalizin davranış benimsenmiştir.



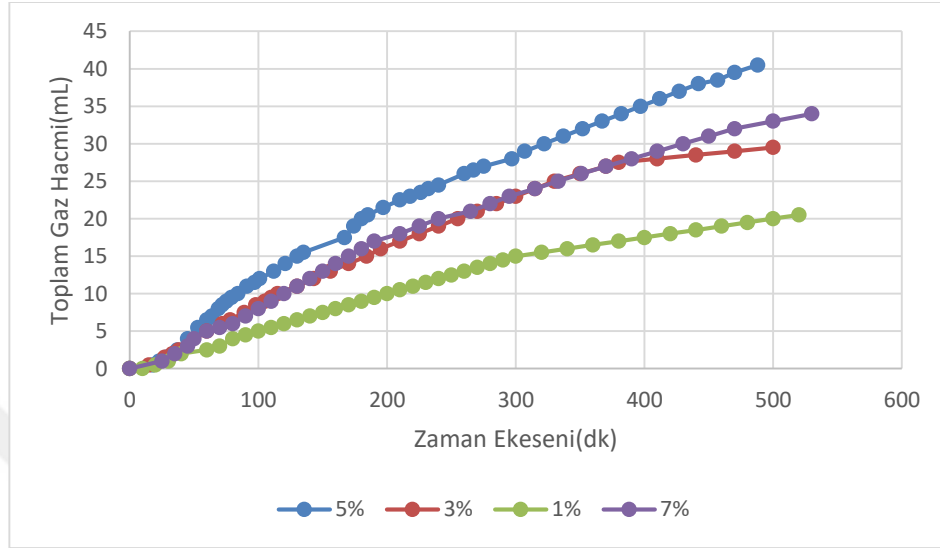
Şekil 4.3. 0,1 gr $\text{TiO}_2\text{-CdS-Pt}$ (%5 CdS katkılı) katalizörü 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin farklı pH değerleri varlığında açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana bağlı değişimi

Şekil 4.3.'te farklı çözelti pH değerlerinde elde edilen davranışın özellikle de $\text{pH}=2$ deki değerlerin zamanla değişiminin lineer davranışa yakın olması sürekli üretim için daha uygun bir ortam olduğu kanaatindeyim. Bu davranışın temel nedeni, asitli sulu çözeltideki yüksek H^+ iyonları konsantrasyonunun, suyun ayrışmasını ve hidronyum iyonlarının oluşumunu desteklenmesinde kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan 40°C civarındaki çözeltide bulunan sıcak katalizör üzerinde adsorb edilen protonlar, üretilen ve depolanan elektronlarla kolayca etkileşime girerek gaz oluşumunu teşvik edebilir (Sadeghi, 2012; Sobczynski, 1987).

Asidik bölgede $\text{pH}=2$ 'de Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi hidrojen oluşum hızının sabit bir süreç haline geldiğini belirtmek ilginçtir: Çözeltiden H^+ iyonları hızlı bir şekilde fotokatalizör yüzeyine yeniden vermesi nedeniyle, asidik koşullar altında hidrojen oluşum hızlarında bozulma olmadığı ve kümülatif toplam gaz oluşumunun gözle görülür bir düşüş olmadan artmaya devam ettiği gözlemlenebilir. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen değerli bir yaklaşım olarak çözelti $\text{pH}=5$ 'in üzerinde olduğunda çözelti H^+ katyonları bakımında kararsız olduğu fakat yüksek pH değerlerinde $\text{pH}<4$ için çözeltinin daha kararlı hale geldiğini söyleyebiliriz

4.3. TiO₂/CdS@Pt Katalizörün Farklı Cds Değerlerindeki Verimliliği

Şekil 4'de TiO₂@Pt katalizörüne farklı konsantrasyonlarda CdS katılarak elde edilen TiO₂/CdS@Pt fotokatalizörü kullanılarak elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir.

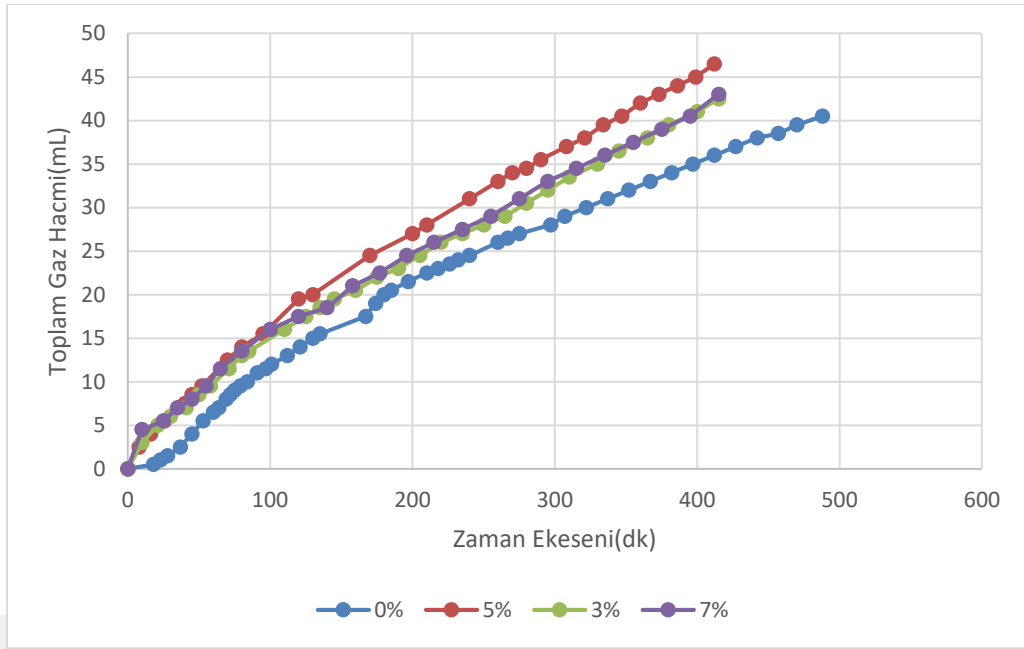


Şekil 4.4. 0,1 gr TiO₂-Pt fotokatalizörüne katılan CdS'in farklı %'leri durumunda 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi

Şekil 4.4.'de görüleceği gibi TiO₂@Pt katalizörüne katılan CdS konsantrasyonu %1 ile %5 arasında arttıkça toplam gaz verimi de artmaktadır. Fakat daha yüksek konsantrasyonlarda yani CdS konsantrasyonu %5'in üstüne çıktığında ise fotokatalitik etki azalmaktadır. Bu davranışın muhtemel nedeni düşük konsantrasyonlardaki CdS varlığında TiO₂ aktifliğini artırmaktadır. Fakat daha yüksek konsantrasyonlardaki CdS varlığında ise katalizörün yüzeyini tamamen kapatarak TiO₂'nin etkinliğini azaltmaya neden olmaktadır. Şekil 4.4.'e göre en uygun CdS konsantrasyonu TiO₂-Pt'e katılanın %5 olduğu durumdaki değerde gerçekleşmektedir. TiO₂-CdS-Pt fotokatalizörü varlığında elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi lineerliğe yakın olup süreklilik arz etmesi oldukça önemlidir.

4.4. TiO₂/Fe: CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı Fe Değerlerindeki Verimliliği

Şekil 4.5.'te görüleceği gibi Fe katkısı olmayan TiO₂/CdS(%5)@Pt fotokatalizöründe elde edilen toplam gaz hacimlerinin Fe katkılı fotokatalizörlere göre daha az aktif olduğu görülebilir.



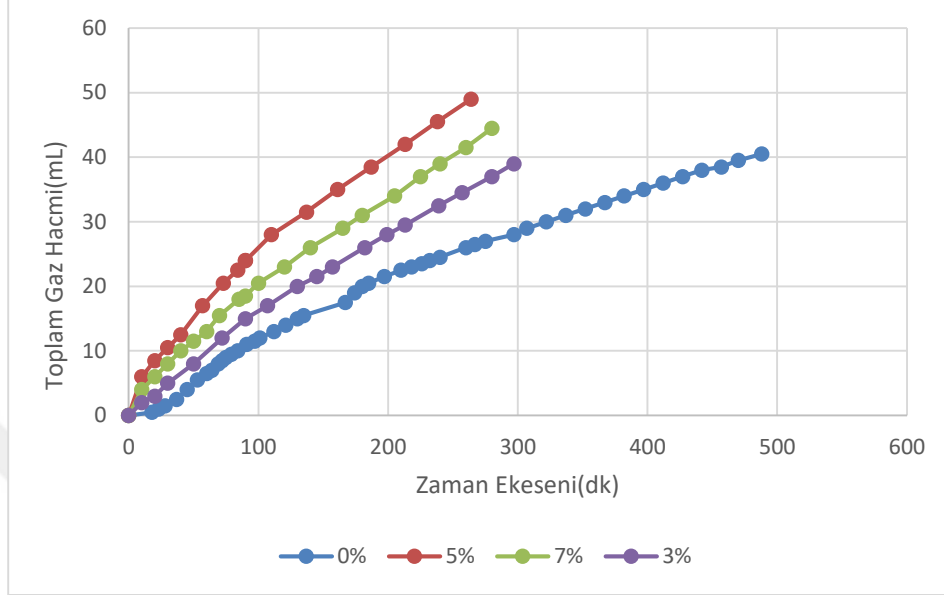
Şekil 4.5. 0,1 gr TiO₂-CdS-Pt foto katalizörüne katılan farklı konsantrasyonlardaki Fe'nin 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi

Şekil 4.5.'te görüleceği gibi Fe katkısı olmayan TiO₂/CdS(%5)@Pt foto katalizöründe elde edilen toplam gaz hacimlerinin Fe katkılı fotokatalizörlere göre daha az aktif olduğu görülebilir. TiO₂-CdS -Pt katalizörüne katılan %3-%7 Fe konsantrasyonlarının en etkin sonucunun %5 Fe katkı olduğu durumda gerçekleştiğini Şekil 4.5.'te görebiliriz. Fe katkılı ve katkısız fotokatalizörleri kıyaslayacak olursak; 300 dakika sonucu elde edilen toplam gaz hacimleri sırasıyla 35 ml ve 28 ml olduğunu görebiliriz. Şekil 4.5.'teki bütün katalizörlerin varlığında elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişiminin sürekli olması oldukça önemli olduğu kanaatindeyim.

4.5. TiO₂/Co: CdS(%5)@Pt Katalizörün Farklı Co Değerlerindeki Verimliliği

Şekil 4.6.'da TiO₂/CdS(%5)@Pt foto katalizörüne farklı konsantrasyonlarda Co katkısı yapılarak yeniden elde edilen TiO₂/Co: CdS(%5)@Pt fotokatalizörün 0,1 gramı alınarak 400 ml %50 etil alkol içeren pH=2 olan çözeltideki ultraviyole ışığı altındaki bozunmasında elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.6.'da görüleceği gibi Co katkılanmamış TiO₂/CdS(%5)@Pt'in foto katalitik etkinliğinin katkılanmışa göre daha düşük aktiviteye sahiptir. TiO₂/CdS(%5)@Pt fotokatalizörüne %3-%5 Co katkıldığında fotokatalitik etki artmakta fakat %7 Co katkıldığında ise katalitik etkinin azalmaya başladığını Şekil 4.6.'da görülebilir. Co katkısının etkinliğinin daha iyi anlayabilmek için 200 dakika fotokataliz sonucu elde edilen gaz

hacimlerini kıyaslayalım: Co içermeyen $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)\text{@Pt}$ fotokatalizörü 200 dakika sonunda toplam 21,5 ml gaz elde edilirken %5 Co içeren $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)\text{@Pt}$ fotokatalizörü için aynı sürede üretilen toplam gaz hacmi 40 ml Şekil 4.6.'da görülebilir.

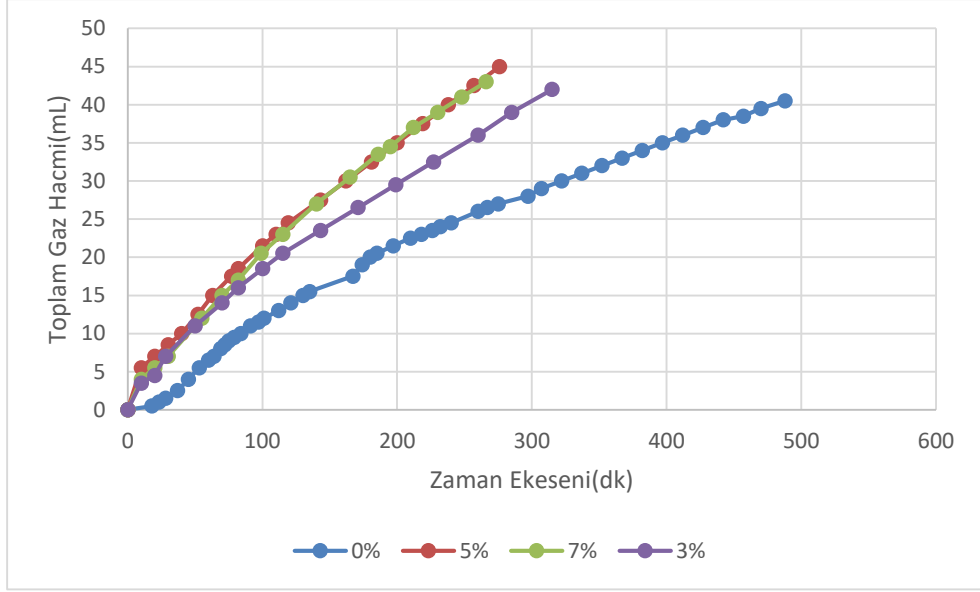


Şekil 4.6. 0,1 gr $\text{TiO}_2\text{-CdS-Pt}$ foto katalizörüne katılanmış farklı konsantrasyonlardaki Co'nin 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi

Şekil 4.6.'da görüleceği gibi $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)\text{@Pt}$ foto-katalizörüne Co katkısı sonucu elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Co:CdS}(\%5)\text{@Pt}$ foto katalizöründe elde edilen toplam gaz hacimlerinin süreklilik arzemesi ve katkısız hale göre daha fazla gaz açığa çıkması Co katkısının foto kataliz etkisini artırdığı sonucuna varabiliriz

4.6. $\text{TiO}_2/\text{Ni:CdS}(\%5)\text{@Pt}$ Katalizörün Farklı Ni Değerlerindeki Verimliliği

Şekil 4.7.'de $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)\text{@Pt}$ foto katalizörüne farklı konsantrasyonlarda Ni katkısı yapılarak yeniden elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Ni:CdS}(\%5)\text{@Pt}$ foto katalizörün 0,1 gramı alınarak 400 ml %50 etil alkol içeren pH=2 olan çözeltideki ultraviyole ışığı altındaki bozunmasında elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil4.7.'de görüleceği gibi $\text{TiO}_2/\text{CdS}(\%5)\text{@Pt}$ foto katalizine katılan farklı konsantrasyonlardaki Ni metalin sonucu elde edilen $\text{TiO}_2/\text{Ni:CdS}(\%5)\text{@Pt}$ fotokatalizinin ultraviyole ışığı altındaki suyun ayrışmasında kullanılması sonucu elde edilen gaz hacimlerinin zamanla değişimi sürekli arz etmekte ve Ni katkısı foto katalitik etkiyi artırmaktadır.



Şekil 4.7. 0,1 gr TiO₂-CdS-Pt fotokatalizörüne katkılanmış farklı konsantrasyonlardaki Ni'nin 400ml'lik %50 etil alkol içeren çözeltinin pH=2'de açığa çıkan toplam gaz hacimlerinin zamana değişimi

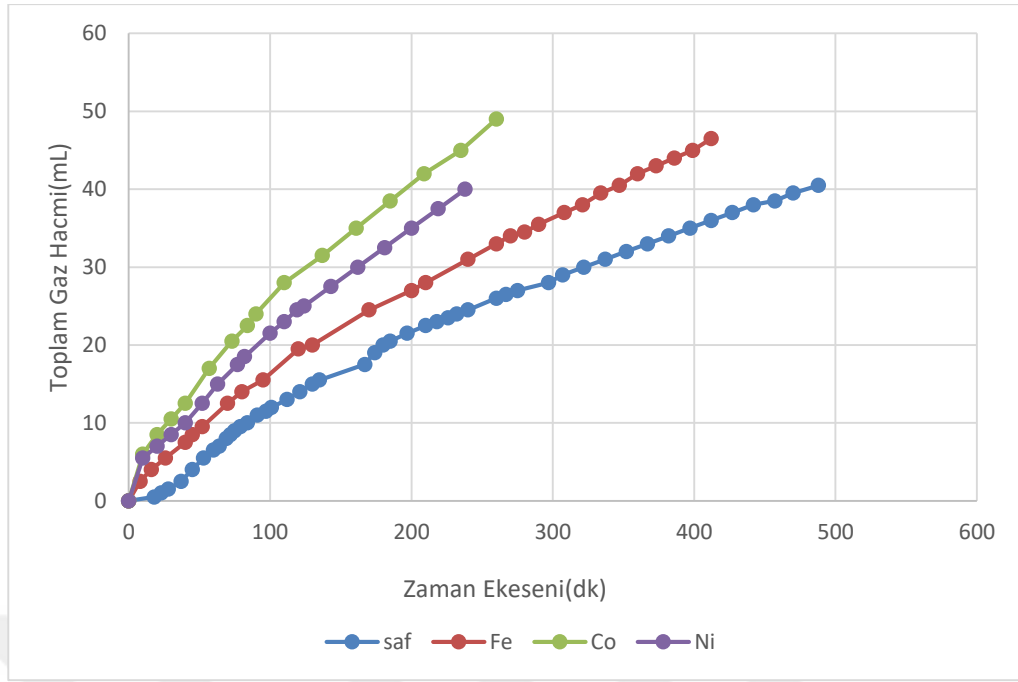
Şekil 4.7.'de elde edilen sonuçlara göre %5 Ni konsantrasyonlarındaki daha yüksek konsantrasyonlardaki Ni konsantrasyonlarını varlığında fotokatalitik etkinin değişmediğini görebiliriz.

4.7. TiO₂/CdS@Pt Foto Katalizine Katkılanmış Fe, Co Ve Ni Metallerini Sonucu

Elde Edilen Foto Katalizlerin Sonuçlarının Kıyaslanması

Deneysel çalışmalarda elde edilen farklı katalizörlerde elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişim sonuçlarının en iyilerinin kıyaslanması Şekil 5.1'de verilmiştir.

Şekil 5.1'de verilen sonuçlara bakıldığında bütün TiO₂/M:CdS(%5)@Pt (M=Fe, Co, Ni) foto katalizörlerin ultraviyole ışığı altında suyun ayrışmasında kullanıldığında elde edilen gaz hacimlerinin zamanla değişimi bütün katalizörlerin varlığında süreklilik arz ettiği fakat en iyi sonucun Co katkısı varlığında elde edilmektedir.



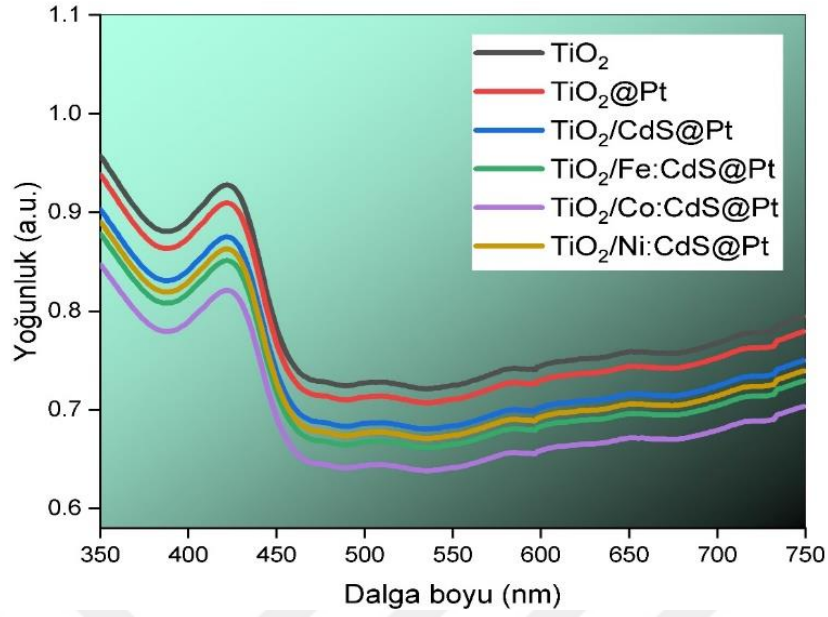
Şekil 4.8. TiO₂/CdS@Pt foto katalizine katkılanmış Fe, Co ve Ni metallerini sonucu elde edilen Foto katalizlerin sonuçlarının kıyaslanması

Bu katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması amacıyla 200 dakikayı temel alacak olursak saf, Fe, Ni, Co için elde edilen toplam gaz hacimlerini sırasıyla 22, 27, 35, 40 ml olduğu Şekil 5.1.'de görülebilir. Bütün bu sonuçlara bakıldığında en iyi katkı foto katalizörün TiO₂/Co(%5):CdS(%5)@Pt olduğu sonucuna varabiliriz.

4.8. Karakterizasyon

4.8.1. UV-Vis analizi

TiO₂, TiO₂@Pt, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe:CdS@Pt, TiO₂/Co:CdS@Pt ve TiO₂/Ni:CdS@Pt katalizörlerinin enerji bant aralıklarının belirlenmesi için UV-Vis spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Altı katalizöre ait yoğunluk-dalga boyu spektrumları Şekil 4.9.gösterilmektedir.

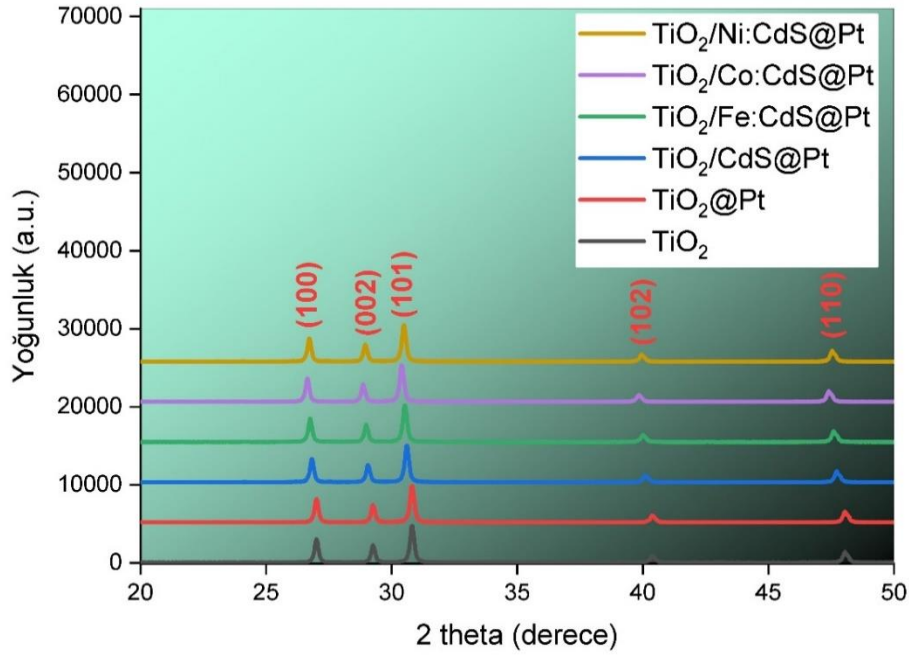


Şekil 4.9. TiO₂, TiO₂@Pt, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe:CdS@Pt, TiO₂/Co:CdS@Pt ve TiO₂/Ni:CdS@Pt katalizörlere ait UV-Vis spektrumları

Şekil 4.9.'dan de görüleceği gibi, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe:CdS@Pt, TiO₂/Co:CdS@Pt ve TiO₂/Ni:CdS@Pt katalizörlerin dalga boyunun TiO₂ ve TiO₂@Pt katalizörüne kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum katkılı katalizörlerin enerji bant aralığının katkısız katalizöre kıyasla daha dar olacağının bir göstergesidir. Enerji bant aralığındaki bu düşüşün temel nedeni katkılı metallerin (Fe, Co ve Ni) iyonik yarıçapının Cd metalinin yarıçapından daha küçük olmasıdır. Böylece katkı metalleri kolayca ev sahibi yarı iletken olan CdS içerisine katkılana bilmektedir. TiO₂, TiO₂@Pt, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe:CdS@Pt, TiO₂/Co:CdS@Pt ve TiO₂/Ni:CdS@Pt katalizörler için elde edilen enerji bant aralıkları sırasıyla 2,94 eV ile 2,92 eV arasında değişmektedir.

4.8.2. X ışını kırınımı (XRD)

XRD ölçümleri yapılarak TiO₂, TiO₂@Pt, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe:CdS@Pt, TiO₂/Co:CdS@Pt ve TiO₂/Ni:CdS@Pt katalizörlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Altı katalizör için elde edilen XRD desenleri Şekil 4.10.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10. TiO₂, TiO₂@Pt, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe: CdS@Pt, TiO₂/Co: CdS@Pt ve TiO₂/Ni: CdS@Pt katalizörlere ait XRD kırınım desenleri

Elde edilen düzlemler ((100), (002), (101), (102) ve (110)) TiO₂'in altıgen yapısıyla (uzay grubu: P6₃mc) ilişkilendirilebilir. Altı örneğin kırınım modellerinde istenmeyen safsızlık modeli gözlenmemiştir. Bu durum altı numunenin saf fazda sentezlendiğinin bir göstergesidir. Eşitlik X 'te verilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak sentezlenen TiO₂, TiO₂@Pt, TiO₂/CdS@Pt, TiO₂/Fe: CdS@Pt, TiO₂/Co: CdS@Pt ve TiO₂/Ni: CdS@Pt katalizörlerin kristalit boyutları yaklaşık olarak 14 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu sayısal veri katalizörlerin nanoboyutta sentezlendiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Debye-Scherrer formülü taneciklerin kristal büyüklüğünü bulmada kullanılır.

$$d = k\lambda/\beta.\cos(\theta_B) \quad (X)$$

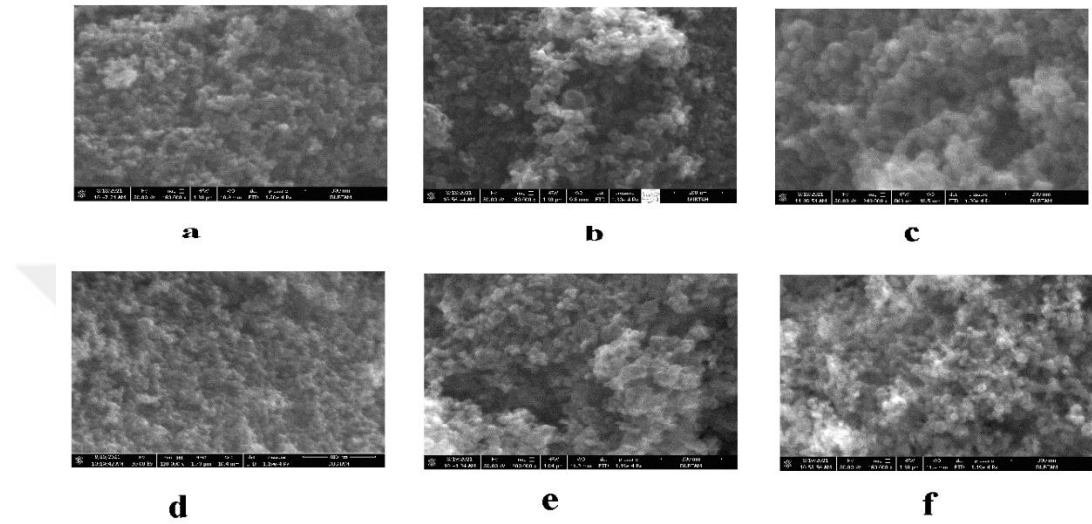
Formüldeki terimler

- ✓ d kristal boyutu
- ✓ k Scherrer sabiti
- ✓ λ X ışınının dalga boyu
- ✓ β radyan cinsinden pik yarı genişliği (FWHM)

θ_B ise pikin oluştuğu 2θ değerinin yarısı, Bragg açısını ifade etmektedir.

4.8.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM ölçümleri yapılarak TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}:\text{CdS}@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}:\text{CdS}@\text{Pt}$ ve $\text{TiO}_2/\text{Ni}:\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörlerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. Altı katalizör için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.10.'da gösterilmektedir.

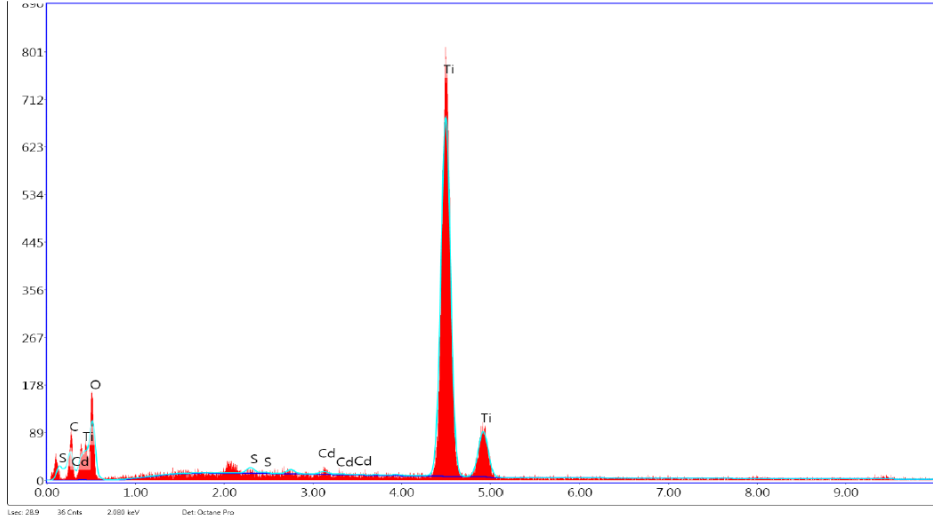


Şekil 4.11. (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2@\text{Pt}$, (c) $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$, (d) $\text{TiO}_2/\text{Fe}:\text{CdS}@\text{Pt}$, (e) $\text{TiO}_2/\text{Co}:\text{CdS}@\text{Pt}$ ve (f) $\text{TiO}_2/\text{Ni}:\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörlerine ait SEM görüntüleri

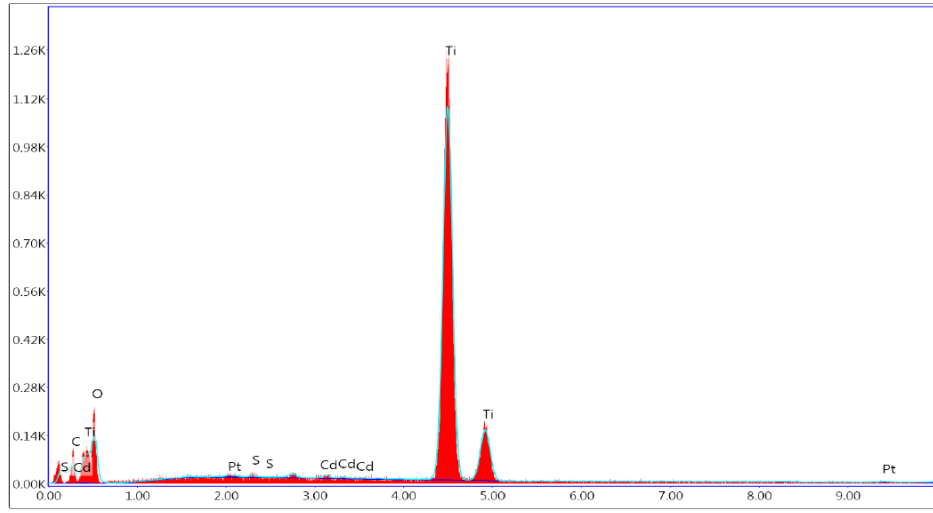
Şekilden de açıkça görüleceği gibi sentezlenen altı katalizör toparlak bir şekle sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, boyut bakımından incelendiğinde altı katalizörün nanometre skalasından olduğu ve XRD ölçümleri ile hesaplanan kristalit boyutları hemen hemen örtüştüğü not edilmelidir.

4.8.4. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi(EDX)

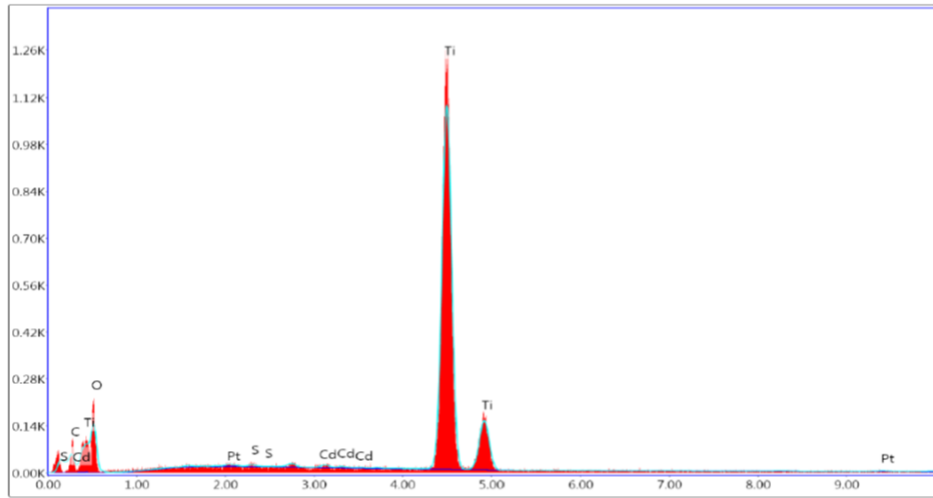
SEM-EDX ölçümleri yapılarak TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}:\text{CdS}@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}:\text{CdS}@\text{Pt}$ ve $\text{TiO}_2/\text{Ni}:\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörlerin elementsel özellikleri incelenmiştir. Altı katalizör için elde edilen SEM-EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.12-17'de gösterilmektedir. Spektrumlardan açıkça görüleceği gibi Ti, O, Pt, Cd, Fe, Co ve Ni elementlerin varlığı gözlemlenmiştir. SEM-EDX spektrumları ışığında sentezleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği söylenebilir.



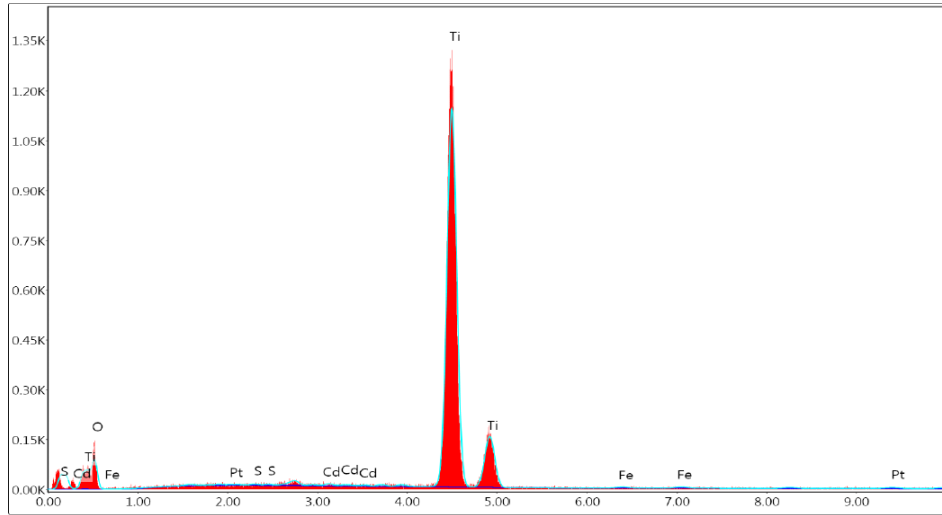
Şekil 4.12. TiO₂ katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu



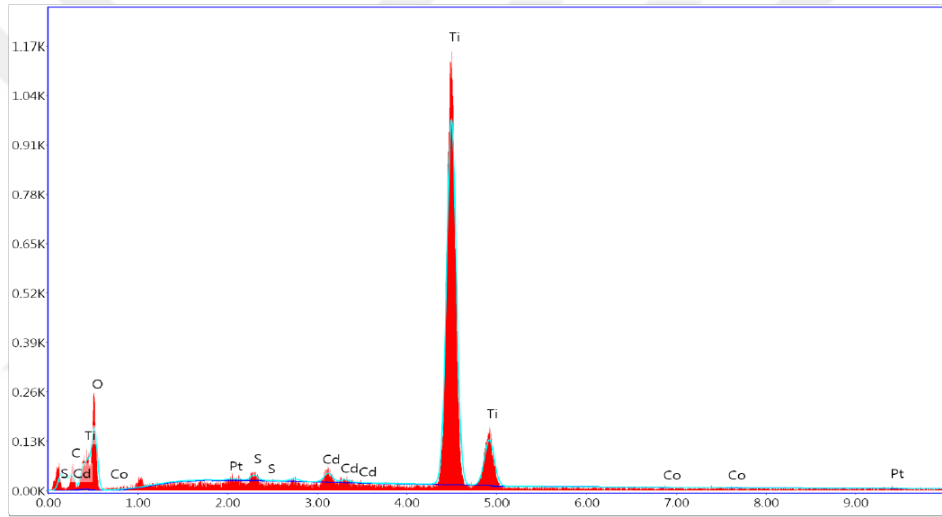
Şekil 4.13. TiO₂@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu



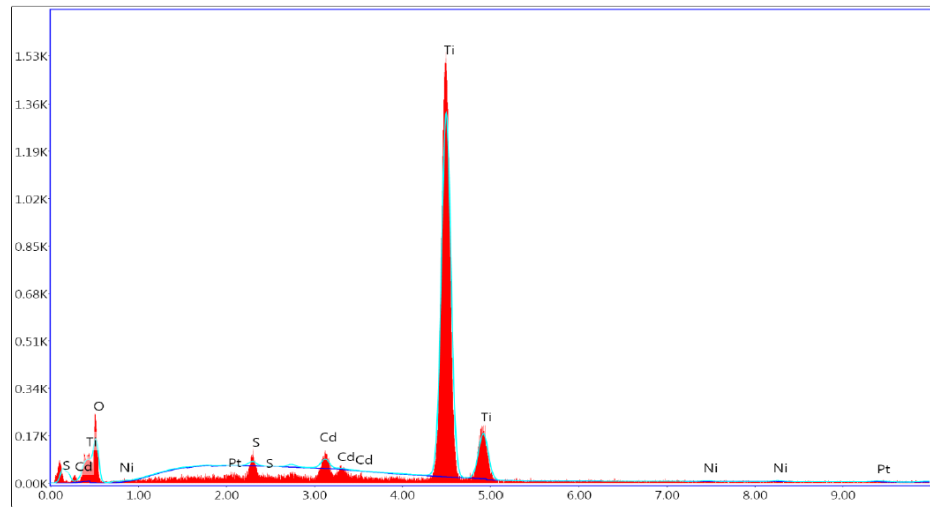
Şekil 4.14. TiO₂/CdS@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu



Şekil 4.15. TiO₂/Fe:CdS@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu



Şekil 4.16. TiO₂/Co:CdS@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu



Şekil 4.17. TiO₂/Ni:CdS@Pt katalizörüne ait SEM-EDX spektrumu

5. SONUÇLAR

Çalışmamızda nanoboyutlu (25 nm) TiO_2 yarıiletkenimiz Pt yüklenerek sentezlenen $\text{TiO}_2@\text{Pt}$, partiküllü foto katalitik bir sistemde elektron koparma ve Hidrojen üretiminin farklı etil alkol oranlarında ve farklı pH ortamlarında verimlilikleri incelendi. En etkili hidrojen üretimi %50 etil alkol ve $\text{pH}=2$ ortamında olduğu tespit edildi. Uygun çözelti ortamı sağlandıktan sonra yarı iletken(CdS) ve geçiş metallerinin(Fe , Ni , Co) katkılanması ile etkinlikleri ve hidrojen üretim verimliliği incelendi. Daha sonrasında %1,%3, %5 ve %7 CdS katkılı $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörünün verimliliği incelendi. CdS etkinliği incelendiğinde %5 değerine kadar CdS etkinliği CdS konsatrasyonu %1 ile %5 arasında artıka toplam gaz verimi de artmaktadır. Fakat daha yüksek konsatrasyonlarda yani CdS konsatrasyonu %5'in üstüne çıkıldığında ise fotokatalitik etki azaldığı gözlemlenmektedir. Bu davranışın muhtemel nedeni düşük konsatrasyonlardaki CdS varlığında TiO_2 aktifliğini artırmaktadır. Fakat daha yüksek konsatrasyonlardaki CdS varlığında ise katalizörün yüzeyini tamamen kapatarak TiO_2 'nin etkinliğini azaltmaya neden olduğu düşünülmektedir. Doğru çözelti ortamında ve %5 CdS etkinliğinde Fe , Ni ve Co geçiş metalleri katkılanarak toplam gaz hacminin artırılması hedeflenmiştir ve %5 katkı oranlarına kadar $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ katalizörlerin verimliliğinin arttığını ve toplam gaz hacminin %5 seviyesine kadar arttığı gözlemlenmiştir. Fakat metal katkılarının oranı %7 seviyelerine çıkmaya başladığında Fe ve Co metallerinde gaz üretiminin azalmaya başladığı Ni metalinde ise herhangi bir artış gözlemlenmemiştir. Bütün bu sonuçlara bakıldığında en iyi katkı foto katalizörün $\text{TiO}_2/\text{Co}(\%5):\text{CdS}(\%5)@\text{Pt}$ olduğu sonucuna varabiliriz. Karakterizasyon işlemleri incelendiğinde UV-Vis analizinde TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{CdS}@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}:\text{CdS}@\text{Pt}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}:\text{CdS}@\text{Pt}$ ve $\text{TiO}_2/\text{Ni}:\text{CdS}@\text{Pt}$ katalizörler için elde edilen enerji bant aralıkları sırasıyla 2,94 eV ile 2,92 eV arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmadan aldığımız sonuçlardan faydalananak ürettiğimiz katalizörler hidrojen üretimi için gelecek vadetmektedir. Özellikle PEC hücrelerinde hidrojeni ayrıştırarak üretiminde verimli sonuçlar alınacağa öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akbaş, A., 2015. Çinko-Oksit (Zno) İnce Filmlerin Sentezlenmesi ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı*, Ankara.
- Ashokkumar, M., 1998. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *International J. Hydrogen Energy*, 23 (6), 427-438.
- Becquerel, H., 1839. On electric effects under the influence of solar radiation, *Journal of Japan Solar Energy Society*, 35 (3), 5-31.
- Bolton, J. R., 1996. Solar photoproduction of hydrogen, *Solar Energy*, 57 (1), 37-50.
- BP., 2020. *Statistical Review of World Energy*, BP.
- Buehler, N., Meier, K. and Reber, J., 1984. Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions, *J. Phys. Chem*, 88 (15), 3261–3268.
- Caravaca, A. J. W., 2016. H₂ production by the photocatalytic reforming of cellulose and raw biomass using Ni, Pd, Pt and Au on titania, *Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Science*, 472 (2191), 21.
- Chouan, N., Liu, R. S. and Zhang, J., 2017. Photochemical Water Splitting Materials and Applications, Cilt 1, *CRC Press*, Boca Raton.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- Joshi, A., Dinçer, İ. and Reddy, B., 2010. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. *International Journal of Hy Drogen Energy*, 35(10), 4901-4908.
- Kademli, M., 2017. Hidrojen teknolojisi, potansiyeli ve geleceği, *Mesleki Bilimler Dergisi*, 6 (2), 106-110.
- Karaca, E. D., 2012. The genotoxic effect of radiofrequency waves on mouse brain, *Journal of Neuro-Oncology*, 106, 53-58.
- Kuz, P., 2017. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemeler, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ, 9-10.
- Mohd Adnan Khan, M. A. O., 2016. Photocatalytic water splitting with cobalt oxide-titanium dioxide-palladium nano-composite catalysts, *ACS Catalysis*, 2 (12), 2753-2760.
- Morrison, S. R., 1980. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Cilt 1, *Plenum Press*, New York.
- Peifang Wang, N. Q., 2016. Effect of UV irradiation on the aggregation of TiO₂ in an aquatic, *Environmental Pollution*, 212, 178-187.
- Rzayeva, M., Salamov, O. and Kerimov, M., 2001. Modeling to get hydrogen, *International Journal of Hydrogen*, 26 (3), 195-201.

- Sadeghi, I. P., 2012. Optimization of nano-TiO₂ photocatalytic reactor for organophosphorus degradation, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-5.
- Sarıbel, M., 2017. SnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Scholl, R., Seer, C., Weitzenböck, R., 1910. Perylen, ein hoch kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff C₂₀H₁₂, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 43 (2), 2202-2209.
- Sobczynski, A., 1987. Photoassisted hydrogen production from a methanol-water mixture on platinized Cr₂O₃-doped TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis*, 39 (1), 43-53.
- Taşköprü, T., 2016. Nikel Oksit Filmlerinin Farklı Yöntemlerle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M., Maness, P.-C., Kroposki, B., Ghirardi, M., Blake, D., 2008. Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 32 (5), 379-407.
- USDOE Office of Science (SC), 2005. Report on the Basic Energy Sciences Workshop, *Renée M. Nault, Argonne National Laboratory, USA*.
- Wang, C., Böttcher, C., Bahnemann, D. and Dohrmann, J., 2003. A comparative study of nanometer sized Fe(iii)-doped TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2322-2329.
- Xu, Y. and Schoonen, M., 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American Mineralogist*, 85 (3-4), 543-556.
- Yerga, R., Galvan, M., Valle, F., Mano, J., Fierro, J., 2009. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation, *Chemosuschem*, 2 (6), 471-485.
- Yeşiltepe, E. T., 2012. Tantal Oksit Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Yuan, Y. J., Chen, D., Yu, Z. T., Zou, Z. G., 2018. Cadmium sulfide-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(25), 11606-11630. Zhou, Y., Shin, D., Ngaboyamahina, E., Han, Q., Parker, C., Mitzi, D., Glass, J., 2017. Efficient and stable Pt/TiO₂/CdS/CuBaSn(S,Se) photocathode for water electrolysis applications, *ACS Energy Lett.*, 3 (1), 177-183.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Ebuzer CENGİZ

EĞİTİM

<u>Derece</u>	<u>Adı, İlçe, İl</u>	<u>Bitirme Yılı</u>
Lise	:Diyarbakır Anadolu Lisesi	2009
Lisans	:Kocaeli Üniversitesi, İzmit, Kocaeli	2015
Yüksek Lisans	:Siirt Üniversitesi, Merkez, Siirt	2021

YAYINLAR

1. Advantages of Microwave Enviroment from Non-Applied Microwave Enviroment by Catalytic Effect of Ni-B Catalyst Production of Hydrogen from Sodium Boron Hydride
2. Online Ölçüm Sistemleri ve Spektrofotometre(UV/Visible) Ölçüm Yaklaşımları
3. Energy Follow-up end Economic Approaches in the SCADA System
4. Control of Mechatronic System with Remote SCADA
5. The Catalytic Effect of Co-La-Cr-B Catalyst on the Relase of Hydrogen in NaBH₄ Solution
6. Energy Follow-up and Economic Approaches in the SCADA System