

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**g-C₃N₄ DESTEKLİ BİMETALİK SÜLFÜR
NANOKOMPOZİTLERİNİN FOTOKATALİTİK H₂ ÜRETİMİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil KİSBET

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

ARALIK 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**g-C₃N₄ DESTEKLİ BİMETALİK SÜLFÜR
NANOKOMPOZİTLERİNİN FOTOKATALİTİK H₂ ÜRETİMİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil KİSBET

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Nuray GÜY

ARALIK 2023

Serpil KİSBET tarafından hazırlanan “g-C₃N₄ Destekli Bimetalik Sülfür Nanokompozitlerinin Fotokatalitik H₂ Üretiminin İncelenmesi” adlı tez çalışması 27.12.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **Fizikokimya** Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Doç. Dr. Nuray GÜY** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Keziban ATACAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “g- C₃N₄ Destekli Bimetalik Sülfür Nanokompozitlerinin Fotokatalitik H₂ Üretiminin İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(27/12/2023)

Serpil KİSBET

Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda bana yol gösteren, her türlü desteğini esirgemeyen, beni hep yeni bilgilerle donatan ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım sevgi dolu tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nuray GÜY'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmam süresince bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, çalışmalarım esnasında destek gördüğüm çok değerli hocam Doç. Dr. Keziban ATACAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tezimin deneysel kısmında laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan, değerli hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a saygılarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince yanımda olan aileme, her zaman büyük desteklerini gördüğüm, bugünlere gelmemi sağlayan sevgili anne ve babama teşekkürü borç bilirim. Ayrıca daima çok iyi yerlere geleceğime inanan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen abim Murat YILDIZ'a sevgilerimi sunarım. Hayatımın her alanında olduğu gibi, tez çalışmamı hazırlarken de her aşamada bana yardımcı olan sevgili eşim Muhammet Enes KİSBET'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2022-7-24-142) teşekkür ederim.

Serpil KİSBET

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ	3
2.1. Yenilebilir Enerji Nedir?	3
2.2. Hidrojen Enerjisi.....	4
2.3. Hidrojen Elde Yöntemleri	5
2.3.1. Yenilemez enerji kaynaklarına göre hidrojen üretimi	5
2.3.1.1. Buhar ile reformlama metoduyla hidrojen üretimi.....	5
2.3.1.2. Gazlaştırma.....	5
2.3.2. Yenilebilir enerji kaynaklarına göre hidrojen üretimi	5
2.3.2.1. Termokimyasal yöntemler.....	6
2.3.2.2. Sudan elektrokatalitik hidrojen üretimi	6
2.3.2.3. Fotoelektrokatalitik hidrojen üretimi.....	6
2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	6
2.4.1. Fotokatalizörler	7
2.4.2. Fotokatalitik H ₂ üretim mekanizması.....	8
2.4.3. Fotokatalizörlerin H ₂ üretim verimini artırmak için stratejiler	9
2.4.4. Fotokatalitik H ₂ üretimine etki eden faktörler.....	9
2.5. Cd _x Zn _{1-x} S Fotokatalizörleri	10
2.5.1. Cd _x Zn _{1-x} S fotokatalizörlerinin yapısı	10
2.5.2. Cd _x Zn _{1-x} S fotokatalizörleri kullanılarak fotokatalitik H ₂ üretimi.....	11
2.6. Grafitik Karbon Nitrür (g-C ₃ N ₄) Fotokatalizörleri	11
2.6.1. Grafitik Karbon Nitrür (g-C ₃ N ₄) fotokatalizörlerinin yapısı.....	11
2.6.2. g-C ₃ N ₄ fotokatalizörleri kullanılarak fotokatalitik H ₂ üretimi	11
2.7. Bimetalik Kobalt Bazlı Sülfür Fotokatalizörleri	12
2.7.1. Bimetalik kobalt bazlı sülfür fotokatalizörlerinin yapısı.....	12
2.7.2. Bimetalik kobalt bazlı sülfür kullanılarak fotokatalitik H ₂ üretimi.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar.....	15
3.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler	15
3.3. Analiz Yöntemleri	16
3.3.1. X-ışınları kırınım cihazı	16
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	16
3.3.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	16

3.3.4. UV-VIS-NIR difüz reflektans spektroskopisi (DRS)	16
3.3.5. Mott Schottky analizi	17
3.3.6. Fotolüminesans (PL)	17
3.3.7. Elektrokimyasal karakterizasyonlar	18
3.3.8. Gaz kromatografisi	18
3.4. Fotokatalizörlerin Sentezi.....	18
3.4.1. Cd _{0,6} Zn _{0,4} S sentezi.....	18
3.4.2. CuCo ₂ S ₄ sentezi.....	19
3.4.3. Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ sentezi	19
3.4.4. CuCo ₂ S ₄ /Cd _{0,6} Zn _{0,4} S sentezi	20
3.4.5. CuCo ₂ S ₄ /g-C ₃ N ₄ /Cd _{0,6} Zn _{0,4} S sentezi.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	23
4.1. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonları	23
4.1.1. XRD karakterizasyonları	23
4.1.2. SEM, EDS karakterizasyonları	24
4.1.3. DRS sonuçları	25
4.1.4. Mott-Schottky sonuçları.....	26
4.1.5. Fotolüminesans sonuçları	28
4.1.6. Elektrokimyasal karakterizasyonlar	29
4.2. Fotokatalizörlerin H ₂ Üretim Sonuçları.....	31
4.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması.....	35
5. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME.....	39
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

Å	: Angström
AC	: Alternatif Akım
DB	: Değerlik Bandı
DRS	: Difüz Reflektans Spektroskopisi
EDX	: Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi
EDS	: Enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	: Eşdeğer Seri Direnç
eV	: Elektron volt
FE-SEM	: Alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
g-C₃N₄	: Grafitik Karbon Nitrür
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
IR	: İnfrared
İB	: İletkenlik Bandı
İP	: İndirgeme Fotokatalizörü
K	: Kelvin
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
NHE	: Standart Hidrojen Elektrot
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OP	: Oksidasyon Fotokatalizörü
PL	: Fotoluminesans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV : Ultraviyole
UV-DRS : Ultraviyole-Visible Difüz Reflektans Spektroskopisi
UV-Vis : Ultraviyole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
XRD : X-Işını Kırınımı

SİMGELER

F(R)	: Kubelka-Munk fonksiyonu
R	: Reflektans değeri
K	: Absorpsiyon katsayısı
s	: Saçılma katsayısı
R_{ct}	: Yüzey yük aktarım direnci
C	: Yarı iletken kapasitansı
e	: Elektron yükü
ε	: Yarı iletken dielektrik sabiti
ε₀	: Boşluğun dielektrik sabiti
N_d	: Yarı iletken donör yük yoğunluğu
N_a	: Yarı iletken akseptör yük yoğunluğu
k	: Boltzman sabiti
T	: Sıcaklık
E	: Elektrot potansiyeli
E_{FB}	: Flat bant potansiyel
°C	: Sıcaklık [Birim]

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Fotokatalitik H ₂ üretim mekanizması [4].....	8
Şekil 4.1. Fotokatalizörlere ait XRD desenleri	23
Şekil 4.2. Fotokatalizörlere ait FTIR spektrumları	24
Şekil 4.3. (a) g-C ₃ N ₄ , (b) CuCo ₂ S ₄ , (c) Cd _{0,6} Zn _{0,4} S (d) Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ ve (e) Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ /CuCo ₂ S ₄ 'ün SEM fotoğrafları, (f) EDS spektrumu Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ /CuCo ₂ S ₄ ve (g) Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ /CuCo ₂ S ₄ 'ün EDS haritalaması.	25
Şekil 4.4. Fotokatalizörlerin bant aralık enerjileri	26
Şekil 4.5. Fotokatalizörlerin Mott-Schottky grafikleri.....	27
Şekil 4.6. Fotokatalizörlerin PL emisyon spektrumları	28
Şekil 4.7. Fotokatalizörlerin (a) EIS Nyquist eğrileri ve (b) LSV eğrileri.....	30
Şekil 4.8. Fotokatalizörlere ait akım yoğunluğu-zaman grafiği.....	31
Şekil 4.9. (a) Tüm fotokatalizörlere ait H ₂ üretim ve (b) ortalama H ₂ üretim aktiviteleri ($\lambda > 420$ nm)	32
Şekil 4.10. (a) Tüm fotokatalizörlere ait H ₂ üretim ve (b) ortalama H ₂ üretim aktiviteleri ($\lambda > 420$ nm)	34
Şekil 4.11. Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ /CuCo ₂ S ₄ fotokatalizörünün görünür ışık altında H ₂ üretim stabilitesi ($\lambda > 420$ nm).....	35
Şekil 4.12. Fotokatalizörlerin (a) birleşmeden önce ve (b) birleşmeden sonraki bant yapıları	37
Şekil 4.13. Görünür ışık altında Cd _{0,6} Zn _{0,4} S/g-C ₃ N ₄ /CuCo ₂ S ₄ 'ün olası fotokatalitik H ₂ oluşum mekanizması	38

g-C₃N₄ DESTEKLİ BİMETALİK SÜLFÜR NANOKOMPOZİTLERİNİN FOTOKATALİTİK H₂ ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetlerdeki hızlı artış temel enerji kaynağı olan petrol ve fosil yakıtlar gibi yenilenemeyen doğal kaynakların da hızla tükenmesine neden olmaktadır. Fosil yakıtların giderek artan tüketimi ölümcül enerji ve çevre sorunlarına yol açmakta, sera etkisi ve iklim değişikliğinden sorumlu olan CO₂ emisyonunun artmasına neden olmakta, bu da yenilenebilir ve çevre dostu enerjilerin, özellikle de güneş enerjisinin geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Sıfır emisyonlu ve çevre dostu olan hidrojenin güneş enerjisi kullanılarak üretilebilmesi ve dolayısıyla bu yaklaşımın yeşil ve yenilenebilir olması nedeniyle, hidrojen fosil yakıtlara alternatif olarak değerlendirilebilmektedir.

Günümüzde fosil yakıtlar hidrojen üretiminin ana hammaddesi olup, bu durum hidrojen üretiminin yüksek maliyeti ve karbon emisyonlarından kaynaklanan çevre kirliliği gibi sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle hidrojen hammaddeleri fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru giderek gelişmektedir. 1972’de Honda ve Fujishima, fotoelektrot olarak TiO₂ kullanarak UV ışığının aydınlatması altında fotoelektrokimyasal su ayrıştırma yoluyla hidrojen üretiminin öncü çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Yarı iletken fotokatalizörler güvenli, temiz ve yenilenebilir özelliklerinden dolayı yoğun ve kapsamlı olarak H₂ üretiminde kullanılmaktadır. Su ve güneş enerjisi yeryüzünde tükenmez olduğundan, suyun ayrışması yoluyla fotokatalitik hidrojen üretimi, güneş enerjisini hidrojen enerjisine dönüştürmek için umut verici bir alternatif sunar.

Metal sülfürler, üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı fotokatalitik H₂ üretiminde yoğun olarak araştırılmıştır. Bunlar ışık absorpsiyonu için bant aralığının ayarlanması ve foto redoks reaksiyonları için bant kenar konumlarının optimize edilmesindeki faydaları nedeniyle fotokatalitik hidrojen üretiminde geniş çapta çalışılmıştır. Metal sülfür fotokatalizörler arasında kadmiyum sülfür (CdS), düşük bant aralığı nedeniyle en çekici fotokatalizörlerden biridir. Bununla birlikte, fotokorozyon ve foton ile üretilmiş yük taşıyıcıların kısa ömrü gibi bazı sınırlamaları vardır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, CdS’nin ZnS ile modifikasyonları, ZnS’nin UV ışınımı altında yüksek fotostabilitesinden yararlanmak için iyi bir yaklaşım olarak görülmektedir. Kadmiyum çinko sülfür çözeltileri (Cd_xZn_{1-x}S) ayrıca kontrol edilebilir bant aralığı ve mükemmel korozyon direnci avantajları sağlar. CdS veya ZnS ile karşılaştırıldığında hidrojen üretim hızını artırabilir. Daha yüksek fotokatalitik aktivite elde etmek ve daha iyi bir kuantum verimi elde etmek için CdZnS’nin modifikasyonuna yönelik bazı yaklaşımlar da gereklidir.

İki boyutlu ve katmanlı yapısı olan grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄), mükemmel bir yarı iletken, yüksek termostabilite ve kimyasal inertlik özelliğine sahip olup, fotokatalitik hidrojen oluşumunda iyi bir potansiyeli vardır. g-C₃N₄’ün yapısının,

fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırması araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür. Pek çok fotokatalizör arasında grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) uygun bant aralığı, düşük maliyetli olması, hızlı elektron transferi π - π konjugasyon yapısı ve daha iyi stabilitesi nedeniyle öne çıkmaktadır. Görünür ışık bölgesindeki güçlü absorbandsa karşılık gelen $\sim 2,7$ eV'lik bir optik bant aralığına sahiptir ve hem su indirgeme hem de oksidasyon için uygun bir bant yapısına sahiptir, bu da bu malzemeyi fotokatalitik uygulamalar için çok umut verici bir aday haline getirmektedir. Bununla birlikte, saf g-C₃N₄'ün fotokatalitik performansı, fotoindüklenen yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyon oranı ve düşük spesifik yüzey alanı nedeniyle sıklıkla sınırlıdır. g-C₃N₄'ün fotokatalitik performansını arttırmak için yapısal iyileştirme, metal veya ametallerin eklenmesi ve fotoindüklenmiş yük ayrımını verimli bir şekilde geliştirmek için metal oksitler, metal sülfürler ve karbon bazlı malzemelerle birleştirme dahil olmak üzere çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonundaki son gelişmeler doğrultusunda, çeşitli bant uyumlu yarı iletkenlerin güneşten yakıta dönüşümündeki verimlilik artmasında yardımcı katalizörlerin kritik rolleri olduğu vurgulanmaktadır. Kobalt bazlı yardımcı katalizörler ayarlanabilir mikro yapı, kristal faz ve yüzey nedeniyle hidrojen oluşumu reaksiyonunu teşvik etme potansiyeli açısından yüksek bulunmuştur. Bu nedenle bu çalışmada yardımcı katalizör olarak dar bant aralığına sahip bir yarı iletken olan CuCo₂S₄ kullanılmıştır. Bu yardımcı katalizör lektronların yüzeye hızlı transferi ve yüksek elektriksel iletkenliği fotokatalitik işlemlere katılımı destekler. Diğer özelliği ise kobaltın yüzeyindeki su ilgisi onu sulu çözeltilerde uygun bir fotokatalizör yapmasıdır. CuCo₂S₄, kobalt ve bakır iyonlarının varlığı sebebiyle ikili metal sülfüre kıyasla güçlü redoks özellik sağlar.

Bu tez çalışmasında g-C₃N₄ destekli bimetalik sülfürler nanokompozitleri hazırlayarak fotokatalitik hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Aynı zamanda nanokompozite kokatalizör de katkılayarak H₂ üretiminin daha da artırılmasının gözlenmesi beklenmiştir. Cd_xZn_{1-x}S katı çözeltilerinin fotokatalitik çalışmaları incelendiğinde Cd_{0,6}Zn_{0,4}S'nin en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenip, bu tez çalışmasında kullanılacak katalizör olmasına karar verilmiştir. Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasında bimetalik sülfürlerden biri olan Cd_{0,6}Zn_{0,4}S yapıların fotokatalitik H₂ üretim aktivitesini arttırmak için kütlece %3, %5, %10, %15 ve %20 g-C₃N₄ içerecek şekilde Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄ nanokompozitler hazırlanmış ve fotokatalitik H₂ üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik H₂ üretim deney sonuçlarına göre, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S'ün g-C₃N₄ ile kombine edilmesiyle fotokatalitik H₂ üretim aktivitesi arttığı ve en yüksek fotokatalitik etkinliğin kütlece %10 oranında g-C₃N₄ içeren Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄ nanokompozit varlığında gerçekteşiği ortaya konmuştur. Çalışmanın diğer aşamasında kütlece %10 oranında g-C₃N₄ içeren Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄ nanokompoziti, fotokatalitik etkinliğinin artırılmasında kokatalizör olarak yaygın kullanılan bimetalik sülfürlerden biri olan CuCo₂S₄ ile kombine edilmiştir. Hazırlanan g-C₃N₄, CuCo₂S₄, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/CuCo₂S₄ ve Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄ nanokompozitlerinin yapıları ve morfolojileri XRD, FTIR ve SEM karakterizasyonları ile doğrulanmıştır. Fotokatalizörlerin, UV-DRS ölçümleri ile bant aralık enerjileri, Mott-Schottky analizleri ile de iletkenlik bandı ve değerlik bandı potansiyelleri belirlenmiştir. Fotokatalitik H₂ üretim mekanizmasının aydınlatılmasında yük taşıyıcılarının ayrılması ve transfer mekanizması LSV, EIS, kronoamperometrik ve PL analizleri ile incelenmiştir. g-C₃N₄, CuCo₂S₄,

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/CuCo_2S_4$ ve $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ fotokatalizörlerinin Na_2S/Na_2SO_3 elektron verici ortamında fotokatalitik H_2 üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, $53,12 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ hidrojen üretim oranı ile $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. $CuCo_2S_4$ 'ün kokatalizör olarak ilave edilmesiyle $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ 'ün foto-indüklenen yüklerin heteroyapı elektron transferi yoluyla göçünü desteklemiş ve rekombinasyonunu geciktirmiş, bu da H_2 oluşum hızının ve fotostabilitesinin artmasıyla sonuçlanmıştır. $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ nanokompoziti için, bant aralıkları ve bant potansiyelleri, EIS, LSV, kronoamperometrik ve PL analiz dikkate alınarak olası bir H_2 üretim mekanizması önerilmiştir.

Bu çalışma, verimli fotokatalitik H_2 üretim uygulamaları için gelişen bimetalik sülfür bazlı nanokompozitlere yeni bir bakış açısı kazandıracaktır.

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC H₂ PRODUCTION OF g-C₃N₄ SUPPORTED BIMETALLIC SULFIDE NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Population growth and the rapid increase in industrial activities also cause rapid depletion of non-renewable natural resources such as oil and fossil fuels, which are the main energy sources. The increasing consumption of fossil fuels leads to deadly energy and environmental problems, causing an increase in CO₂ emissions, which are responsible for the greenhouse effect and climate change, which reveals the need to develop renewable and environmentally friendly energies, especially solar energy. Since zero-emission and environmentally friendly hydrogen can be produced using solar energy. Therefore, this approach is green and renewable; hydrogen can be considered an alternative to fossil fuels.

Today, fossil fuels are the main raw material for hydrogen production, and this brings with it problems such as the high cost of hydrogen production and environmental pollution caused by carbon emissions. For this reason, hydrogen raw materials are gradually developing from fossil fuels to renewable energy sources. In 1972, Honda and Fujishima pioneered hydrogen production by photoelectrochemical water splitting under UV light illumination using TiO₂ as the photoelectrode. Semiconductor photocatalysts are used extensively in H₂ production due to their safe, clean, and renewable properties. Since water and solar energy are inexhaustible on Earth, photocatalytic hydrogen production through water splitting offers a promising alternative to convert solar energy into hydrogen energy.

Metal sulfides have been extensively investigated in photocatalytic H₂ production due to their superior chemical and physical properties. They have been widely studied in photocatalytic hydrogen production due to their usefulness in tuning the band gap for light absorption and optimizing band edge positions for photo-redox reactions. Cadmium sulfide (CdS) is one of the most attractive photocatalysts among metal sulfide photocatalysts due to its low band gap. However, it has limitations, such as photo corrosion and the short lifetime of photon-generated charge carriers. To overcome this problem, modifications of CdS with ZnS seem to be a good approach to take advantage of the high photostability of ZnS under UV irradiation. Cadmium zinc sulfide solutions (Cd_xZn_{1-x}S) also provide the advantages of a controllable band gap and excellent corrosion resistance. It can increase the hydrogen production rate compared to CdS or ZnS. Some approaches to modifying CdZnS are necessary to achieve higher photocatalytic activity and a better quantum yield.

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), which has a two-dimensional and layered structure, is an excellent semiconductor with high thermostability and chemical inertness, and good potential in photocatalytic hydrogen formation. The fact that the structure of g-C₃N₄ significantly increases the photocatalytic activity has attracted significant attention from researchers. Among many photocatalysts,

graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) stands out due to its favorable band gap, low cost, fast electron transfer, π - π conjugation structure, and better stability. It has an optical bandgap of ~ 2.7 eV, corresponding to the strong absorbance in the visible-light region, together with a suitable band structure for both water reduction and oxidation, which makes this material a very promising candidate for photocatalytic applications. However, the photocatalytic performance of the pure g-C₃N₄ is often restricted because of its rapid recombination rate of photoinduced charge carriers and low specific surface area. Various approaches have been developed to enhance the photocatalytic performance of g-C₃N₄, including structural improvement, introducing metal or nonmetals, and coupling with metal oxides, metal sulfides, and carbon-based materials to enhance its photogenerated charge separation efficiently.

In line with the latest developments in the photocatalytic hydrogen production reaction, it is emphasized that cocatalysts play critical roles in increasing the efficiency of converting various band-compatible semiconductors from solar to fuel. Cobalt-based cocatalysts have been found to have a high potential for promoting hydrogen evolution reactions due to tunable microstructure, crystalline phase, and surface. For this reason, CuCo₂S₄, a semiconductor with a narrow band gap, was used as a cocatalyst in this study. The rapid transfer of this cocatalyst electrons to the surface and its high electrical conductivity support its participation in photocatalytic processes. Another feature is the water affinity on the surface of cobalt, making it a suitable photocatalyst in aqueous solutions. CuCo₂S₄ provides strong redox properties compared to binary metal sulfide due to the presence of cobalt and copper ions.

In this thesis study it is aimed to produce photocatalytic hydrogen by preparing g-C₃N₄-supported bimetallic sulfide nanocomposites. At the same time, it was expected to further increase H₂ production by adding cocatalyst to the nanocomposite. When the photocatalytic studies of Cd_xZn_{1-x}S solid solutions were examined, it was determined that Cd_{0.6}Zn_{0.4}S had the best photocatalytic activity, and it was decided to be the catalyst to be used in this thesis study. For this purpose, in the first stage of the study, Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/g-C₃N₄ nanocomposites were prepared to increase the photocatalytic H₂ production activity of Cd_{0.6}Zn_{0.4}S structures by containing 3%, 5%, 10%, 15% and 20% g-C₃N₄ by weight. And the photocatalytic H₂ production experiments were carried out. According to the photocatalytic H₂ production experiment results, it was observed that the photocatalytic H₂ production activity increased by combining Cd_{0.6}Zn_{0.4}S with g-C₃N₄, and It was revealed that the highest photocatalytic activity occurred in the presence of Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/g-C₃N₄ nanocomposite containing 10% g-C₃N₄ by weight. In the other stage of the study, Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/g-C₃N₄ nanocomposite containing 10% g-C₃N₄ by weight was combined with CuCo₂S₄, one of the bimetallic sulfides commonly used as cocatalysts, to increase the photocatalytic activity. Structures and morphologies of the prepared g-C₃N₄, CuCo₂S₄, Cd_{0.6}Zn_{0.4}S, Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/g-C₃N₄, Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/CuCo₂S₄, and Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄ nanocomposites were analyzed and confirmed by XRD, FTIR and SEM characterizations. The band gap energies of the photocatalysts were determined by UV-DRS measurements, and the conduction band and valence band potentials were determined by Mott-Schottky analysis. In elucidating the photocatalytic H₂ production mechanism, the separation of charge carriers and transfer mechanism were examined by LSV, EIS, chronoamperometric, and PL analyses. Photocatalytic H₂ production experiments were carried out in the Na₂S/Na₂SO₃ electron donor environment for g-C₃N₄,

CuCo₂S₄, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/CuCo₂S₄, and Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄ photocatalysts. According to the results obtained, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄ was found to have the highest photocatalytic activity with a hydrogen production rate of 53.12 mmol g⁻¹ h⁻¹. Adding CuCo₂S₄ as a cocatalyst, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄ supported the migration of photo-induced charges through heterostructure electron transfer and delayed their recombination, increasing the H₂ production rate and photostability. A possible H₂ production mechanism was proposed for Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄ nanocomposite, considering band gaps and band potentials, EIS, LSV, chronoamperometric, and PL analysis.

This study will provide a new perspective on developing bimetallic sulfur-based nanocomposites for efficient photocatalytic H₂ production applications.

1. GİRİŞ

Son yıllarda enerji kavramı hayatımızdaki en önemli konu haline gelmiştir. Hızla küreselleşen dünyada, ekonomik ve sosyal gelişim içerisindeki ülkelerin en temel gereksinimlerinden birisi enerjidir [1].

Sanayileşmenin gelişmesi ve nüfusun hızla artması ile enerji ihtiyacı artmaktadır [2]. Bu ihtiyacı karşılamak için kullanılan geleneksel enerji kaynakları çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Şu anda Dünyada tüketilen elektrik enerjisinin %82'si fosil bazlı enerji kaynaklarından ve nükleer kaynaklardan; geri kalan %18'i ise yenilenebilir enerji kaynaklarından (hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal) elde edilmektedir [1]. Fosil enerjinin yoğun tüketimi ile birlikte geleneksel enerji kaynaklarının yerini alacak temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar artmıştır [3].

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümü yenilenemeyen enerji kaynaklarından olan fosil yakıtlardan karşılanmaktadır [1]. Yenilenebilir enerji kaynaklarına gerekli önem gösterilmedikçe enerji ihtiyacının yanısıra çevre kirliliği sorunları ile de karşı karşıya kalınmaktadır. Fosil yakıtlar (Kömür, petrol ve doğal gaz vb.)kullanıldığında çevreye CO₂ ve CO olmak üzere çeşitli gazlarla birlikte; bazı toz parçacıkları yayılmaktadır [1,4]. Doğalgaz ve petrolün bilinen rezervlerinin gittikçe azalması yeni ve temiz enerji kaynaklarının araştırılmasına yol açmıştır. Hızla artan enerji talebine çözüm bulmak için gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, tüm dünyada mevcut kaynakların verimli kullanılması ve yeni enerji kaynaklarının arayışı konusundaki çalışmalar tüm hızıyla devam etmektedir [1].

Enerji kaynakları genellikle yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır. Yenilenemeyen enerji kaynakları, çok uzun zaman önce depolanmış kaynaklardır. Yenilenemeyen enerji kaynakları arasında kömür, doğalgaz, petrol ve nükleer enerji yer alıyor. Dünyada giderek yükselen enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynakları ve temiz enerji kaynakları tarafından çevreye zarar vermeden ve sürekli bir dönüşüm sağlanarak giderilebileceği düşünülmektedir [1,3].

2. FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

2.1. Yenilebilir Enerji Nedir?

Yenilenebilir enerji, doğal süreçlerdeki mevcut enerji akışından elde edilen enerji kaynakları ve bittiğinde yenilenebilen enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji, doğada var olan ve devamlı kendini yenileyen enerji kaynağıdır [5]. Güneş, rüzgâr, biyokütle, hidroelektrik, jeotermal ve hidrojen enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında sayılabilmektedir. Yenilenebilir enerji teknolojileri, geleneksel kaynaklar ile karşılaştırıldığında tükenmez, temiz, çevre dostu ve enerji güvenliği bakımından eşsiz bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtların aksine, ne kadar kullanırsak kullanalım sürekli olarak yenilendikleri için hiçbir zaman tükenmezler. Yani kömür ve petrol gibi fosil yakıt kaynakları eninde sonunda tükenecek olsa da yenilenebilir enerji kaynakları her zaman var olacak. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş, 5 milyar yıldan daha fazla ömre sahip olan ve dünya için sınırsızdır [5,6,7].

Yenilebilir enerji, birçok farklı nedenden dolayı önemlidir. Küresel ısınma emisyonlarını azaltarak daha güvenli ve yeşil bir çevre sağlar. Yenilebilir enerji kaynakları hava ve su kirliliğini azaltır, dolayısıyla sağlığımız için daha iyidir. Yenilebilir enerji, enerji fiyatlarının istikrarlı kalmasına yardımcı oluyor [6,8].

Güneş enerjisi güneşten üretilen enerjidir. Güneş enerjisi, güneşten gelen enerji elektriğe dönüştürüldüğünde veya havayı, suyu veya diğer sıvıları ısıtmak için kullanıldığında elde edilir [6]. Rüzgar, Dünya yüzeyinin eşit olmayan ısınmasıyla üretilen, hareket halindeki havadır. Rüzgârdaki kinetik enerji, rüzgâr türbinleri aracılığıyla elektriğe dönüştürülebilir [6]. Biyokütle, enerji kaynağı olarak kullanılacak organik maddedir. Biyokütle örnekleri arasında odun, mahsuller, deniz yosunu ve hayvan atıkları yer alır. Biyokütle enerjisini Güneş'ten alır ve yenilebilir bir enerji kaynağıdır [6]. Hidroelektrik, suyun hareket etmesinden elde edilen enerjidir. Hidroelektrik santrallerde elektrik üretmek için hidroelektrik kullanılmaktadır. Jeotermal enerji Dünya'nın içindeki ısıdan gelir. Elektrik

retmek, ev ve binaları ısıtmak, sıcak su sağlamak için kullanılabilir. Jeotermal enerji, termal enerjinin yenilenebilir tek şeklidir [6,9].

2.2. Hidrojen Enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde önemli bir yere sahip olan hidrojen enerjisi, hem yakıt olarak kullanılmakta hemde birincil enerji kaynaklarından elde edilen ikincil enerji kaynaklarını taşımak için de kullanılabilidiği için enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir [4]. Temiz ve yenilenebilir bir yakıt olarak hidrojen, gelecekteki enerjinin araştırılmasında önemli bir konuma sahiptir. Hidrojen, toksisite olmaması, yanma üzerine sıfır emisyon, yüksek özgül enerji değeri vb. gibi avantajlı özellikleri nedeniyle yeni nesil enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmiştir. Enerji talebinin artışı artan evre kirliliğine de neden olduğu için hem enerji ihtiyacının karşılanması hem de evre kirliliğinin azaltılmasında temiz bir teknoloji olarak görülen hidrojen enerjisi, geleceğin enerjisi olarak ifade edilmektedir [2,7].

Normal sıcaklık ve basıncı altında kokusuz ve renksiz olan hidrojen gazı (H_2) oksijenle birleştiğinde hayat için en önemli madde olan su elde edilmektedir. Hidrojen çok hafif bir gazdır ve yoğunluğu havanın 1/14', doğal gazın ise 1/9'u kadardır. Atmosfer basıncında $-253^\circ C$ 'ye soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin 1/10'u kadar olmaktadır [1,3].

Hidrojen enerjisi geleneksel enerji kaynakları olan yenilenemeyen enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahip, temiz bir teknoloji olan hidrojen enerjisi alternatif yollar ile depolanabilmektedir [2,7].

Diğer alternatif enerji kaynaklarına kıyasla hidrojen, ana rezervi olan su tükenmez olduğu için temiz ve yenilenebilir. Aşağıda sıralanan avantajları nedeniyle ikincil enerji kaynakları arasında büyük ilgi görmektedir:

- Yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir.
- Erişilebilir, temiz enerjidir ve kolay taşınır.
- Kolayca diğer enerji formlarına dönüştürülür.
- Yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları.
- Hidrokarbon retmeyerek daha az kirletici olur.

- Hem sıvı hem de gaz halinde veya metal hidritlerle birlikte stoklanır [5].

Hidrojen ayrıca güneş, rüzgar, dalga ve gelgit enerjisi gibi kesintili, yenilenebilir kaynaklardan üretilen elektrik için bir depolama aracı olarak da kullanılabilir; böylece sürdürülebilir enerjinin en önemli sorunlarından birine, yani can sıkıcı arz kesintisi sorununa çözüm sağlar. Hidrojen, fosil olmayan yakıt hammaddesinden üretildiği sürece gerçekten yeşil bir yakıttır [5].

2.3. Hidrojen Elde Yöntemleri

Hidrojen çeşitli işlemler kullanılarak üretilir. Hidrojen üretim yöntemleri, enerji kaynağının türüne bağlı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarına ve yenilenemez enerji kaynaklarına göre hidrojen üretimi olmak üzere iki temel başlıkta kategorize edilebilir.

2.3.1. Yenilemez enerji kaynaklarına göre hidrojen üretimi

2.3.1.1. Buhar ile reformlama metoduyla hidrojen üretimi

Günümüzde hidrojen üretiminin en az maliyetli ve yaygın olarak kullanılan tekniklerinden birisidir. Buhar ile reformlama, hidrokarbonların su buharıyla reaksiyona girmesi sonucunda hidrojen, karbondioksit, metan ve dönüşmeden kalan su buharı bileşiklerini içeren bir gaz karışımı oluşumu ile sonuçlanan bir üretim yöntemidir. Hidrokarbon olarak doğal gaz, LPG, nafta ve bazen kerosenin kullanıldığı görülmektedir. Proses yakıtın temizlenme işlemiyle başlar. Prosesin verimini arttırmak için yakıt içerisindeki safsızlıklardan arındırılır. Daha sonra katalitik bir reaksiyonla CO ve suyu hidrojen ve karbon dioksit (CO_2) dönüştürür. Hidrojen gazı saflaştırılmış olur [2,5].

2.3.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma prosesi kömür, petrol vb. karbonlu yapıların oksijen ve sıcaklık varlığında karbonmonoksit (CO) ve hidrojene dönüştürülmesidir. Proses, kömür veya kömür atığının, oksijen, su buharı, hidrojen, hava veya bunların karışımlarıyla reaksiyona girmesi esasına dayanmaktadır [2,5].

2.3.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarına göre hidrojen üretimi

Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretmek için elektrik enerjisi, suyun elektrolizinde su kullanılarak veya suyun yüksek sıcaklıkta kırılması veya hidrojen

elde etmek için biyokütlenin yakılmasıyla elde edilir. En yaygın kullanılan yöntemler suyun ayrışmasında elde edilen hidrojen üretimi ve biyokütle enerjisinden hidrojen üretimidir.

2.3.2.1. Termokimyasal yöntemler

Termokimyasal işlem, suyun 3000 K'yi aşan sıcaklıklarda ayrışmasıyla hidrojen üretim sürecidir. Bu işlemdeki en büyük sorun, reaksiyonu gerçekleştirmek için gereken malzemelerin yüksek sıcaklık koşullarına dayanamamasıdır. Diğer bir sorun ise bu sürecin çok fazla enerjiye ihtiyaç duymasındır. Termokimyasal sistemler, hidrojen üretmek için yüksek potansiyele sahip umut verici sonuçlar göstermektedir [5].

2.3.2.2. Sudan elektrokatalitik hidrojen üretimi

Katotta suyun hidrojene indirgenmesine dayanan ve dışarıdan uygulanan belirli bir potansiyel ile hidrojen elde etme yöntemlerinden biridir. Elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren elektrokatalitik yöntem, hidrojen üretimi için en umut verici yöntem olarak kabul edilmektedir [2].

2.3.2.3. Fotoelektrokatalitik hidrojen üretimi

Fotoelektrokatalitik proses hidrojeni bir adımda, su içine daldırılmış olan yarıiletkenin güneş enerjisi kullanılarak suyun parçalanması ile üretir. TiO_2 gibi uygun band aralığına sahip yarı iletken fotokatalizörlerin güneş ışığının sistem üzerine konsantre olarak odaklanmasıyla suyun hidrojen ve oksijene doğrudan ayrıştırılması işlemine dayanır. Fotouyarılmış elektronların ise Pt karşıt elektroda aktarılması suyu H_2 gazına indirgendiği gözlenmektedir. Bu yöntemle suyun ayrışması, düşük elektrik gerektirdiğinden, umut verici bir yöntemdir [2,7].

Bu tez kapsamında güneş enerjisi yoluyla sudan hidrojen üretmek için fotokatalitik hidrojen üretim yöntemi kullanılmıştır.

2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Fotokataliz, bir fotokatalizör eşliğinde foto ışınlamanın neden olduğu kimyasal bir reaksiyon olarak nitelendirilir [5]. Fotokatalitik hidrojen üretimi prosesi ile fotokatalizör varlığında hidrojen, güneş ışığından yararlanılarak suyun bileşenlerine ayrılması sonucu üretilir. Bu süreçte fotokatalizör olarak yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır [1]. Aynı zamanda sudan fotokatalitik hidrojen

üretimi, yenilebilir hidrojen üretimi ve temiz enerji konusunda önemli yer sahibidir [4].

Suyun fotokatalitik olarak ayrışabilmesi için fotokatalizörün yüzeyinde, gelen fotonun absorplanması gerekmektedir. Son yıllarda hidrojen üretim yöntemleri içinde hem kolay bir sistem olması hem de gelecekte önemli bir yere sahip olması açısından verimli bir yöntemdir [3].

2.4.1. Fotokatalizörler

Katalizör, reaksiyon hızını arttırıp aynı zamanda reaksiyonun en kısa sürede dengeye gelmesini sağlayan ve reaksiyon sonunda değişime uğramayan maddedir [3]. Fotokatalizör ise UV/görünür ışık ile etkileşimiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken malzeme olarak ifade edilebilir. Fotokatalizör, ışık etkileşimi ile aktif hale gelen bir katalizördür [2]. Hidrojen üretim yöntemlerinden fotokatalitik hidrojen üretiminde yarıiletken fotokatalizör elektron yönlendirici ve aynı zamanda reaksiyon ortamı olarak rol oynamaktadır [4].

Fotokatalitik tepkimenin homojen ve heterojen olmak üzere iki çeşit fotokatalizör vardır. Homojen katalizde hem katalizör hem de reaktanlar aynı fazdadır, yani hepsi gaz fazındaki veya daha yaygın olarak sıvı fazdaki moleküllerdir. En basit örneklerden biri atmosfer kimyasında bulunur. Heterojen katalizde katılar, moleküllerin gaz veya çözelti içindeki reaksiyonlarını katalize eder. Yani reaksiyonları buldukları ortam ile farklı fazdadır. Homojen fotokatalizörlerin termal kararlılığı daha fazladır. Yarı iletken metal oksitler heterojen fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [7,10]. İdeal bir fotokatalizörün özellikleri şu şekildedir:

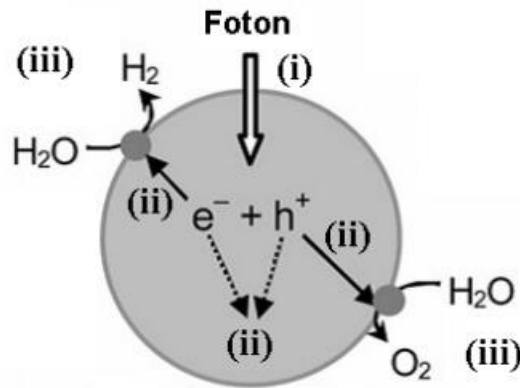
- Yüksek ışık Emilimi ile birlikte dar bant boşluğu yardımıyla aşırı güneş ışınlarının emilmesi için önemlidir,
- Yüksek aktiviteye ve stabiliteye sahip olmalı,
- Düşük bant aralığı,
- Ucuz olmalı,
- Toksik olmamalı,
- Kolay sentezlenebilmeli,
- Dış etkilerden etkilenmemeli,
- Geniş yüzey alanına sahip olmalı ve saf bir kristal yapısında olmalıdır [2,3].

2.4.2. Fotokatalitik H₂ üretim mekanizması

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen mekanizma, fotosentez mekanizmasına benzetilir [3]. Fotokatalitik sistemde yarı iletken aracılığıyla fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferi gerçekleşir. Mekanizmadaki temel amaç; aktivasyon enerjisini azaltarak, reaksiyon hızını arttırmaktır. Bir yarı iletken fotokatalizör elektronlar ile dolu olan değerlik bandına ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına sahiptir. İlk basamak, fotokatalizör üzerine gönderilen fotonların, katalizörde bulunan elektron-boşluk çiftince absorplanmasıdır (i). Heterojen fotokatalizörlerin çoğu yarı iletken özellikleri içerdiğinden, fotokatalitik reaksiyonlar bu malzemeler üzerinde ilerler. İkinci olarak yüzey reaksiyon alanlarındaki aktif bölgelere ayrılan yükler göç etmektedir (ii). Bu yüzey aktif bölgelerinde uyarılmış elektron redoks reaksiyonuna neden olarak suyu indirger. Bu sayede hidrojen üretimi gerçekleşir. Aynı zamanda orbital boşlukları ile yükseltgeyerek O₂ gazını oluştururlar (iii).

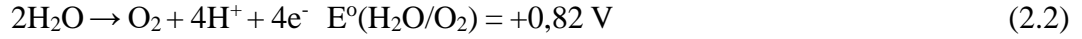
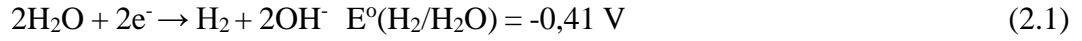
Tüm bunlarla birlikte yüklerin ayrıldıktan sonra tekrar bir araya gelmesi rekombinasyon olayı olarak ifade edilir. Rekombinasyon hızı arttıkça fotokatalitik aktivite düşmektedir [1,4,10]. Fotokatalitik H₂ üretim adımları sırasıyla şöyledir:

1. Fotonların absorbe edilmesi
2. Uyarılan elektron-boşluk çiftinin yük ayrılması
3. Ayrılan yüklerin yüzey alanına göçü
4. H₂ ve O₂ oluşum reaksiyonları [3,10].



Şekil 2.1. Fotokatalitik H₂ üretim mekanizması [4].

Sudan hidrojen ve oksijen üretilebilmesi için şu reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir [1]:



$$E^\circ_{\text{toplam}} = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - E^\circ(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad (2.3)$$



2.4.3. Fotokatalizörlerin H₂ üretim verimini artırmak için stratejiler

Sudan hidrojen enerjisinin elde edilme veriminin düşük olma nedenleri şunlardır:

- Fotonla uyarılan elektron-boşluk çiftinin tekrardan hızlıca birleşmesi verimin düşmesine sebep olur.
- Hidrojen ve oksijenin ters reaksiyona girmesi verimi düşürür.

Verimin düşmesine sebep olan problemleri çözmek ve güneş ışığından yararlanılarak fotokatalitik hidrojen üretim verimini arttırmak için bazı çalışmalarda bulunulmuştur. Fotokatalizöre soy metal yükleyerek, elektron verici yardımcı kimyasallar ilave edilerek, metal katyonu veya anyon doplanarak, kompozit yarıiletkenler kullanılarak hidrojen üretim verimi arttırılabilmektedir [10].

2.4.4. Fotokatalitik H₂ üretimine etki eden faktörler

Fotokatalitik hidrojen üretim verimi fotokatalizör etkinliğine bağlı olup bununla birlikte birçok fiziksel dış faktöre bağlıdır. Bunlar; fotokatalizör miktarı, başlangıçtaki ortam pH'sı, fotokatalizör partikül büyüklüğü, tepkimedeki ışık şiddeti ve süresidir [1].

pH, fotokatalizörün yüzey yükünü doğrudan etkiler. Düşük pH değerinde, katalizör yüzeyi pozitif yükünü artırır. Bu faktör, fotokatalizörün yüzey özelliklerini ve bileşiğin kimyasal formunu etkiler. Hidrojen aktivitesi için en uygun pH 6 civarlarıdır.

Diğer bir faktör ise fotokatalizör miktarıdır. Fotokatalitik reaksiyonlarda maksimum aktiveyi sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi önemlidir. Optimum katalizör miktarının belirlenmesi ortamdaki kirletici konsantrasyonu ile etkilenir. Katalizör miktarı arttıkça, kirleticilerin bozunma hızı buna bağlı olarak artmaktadır. Yani fotokatalizör konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik aktivite düşer.

Fotokatalizörün partikül büyüklüğünün küçük olması ile yüzey/hacim oranının artması söz konusudur. Yani yüksek yüzey/hacim oranı fotokatalitik hidrojen üretiminin artması demektir. Partikül boyutu küçük yani yüzey alanı büyük olan yarıiletkenlerde, değerlik bandının seviyesi değişmeden kalır iken, iletkenlik bandının enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşmaktadır.

Fotokatalitik tepkime verimi ışık şiddetine ve süresine doğrudan bağlıdır. Düşük ışık yoğunluğunda ışık şiddeti arttıkça hidrojen üretimi de artar.

Tüm bu etkenlere ek olarak fotokatalizör çeşidine, kristal yapıya, yüzey morfolojisine bağlı olarak fotokatalitik aktivite değişir [1,10,12].

2.5. Cd_xZn_{1-x}S Fotokatalizörleri

2.5.1. Cd_xZn_{1-x}S fotokatalizörlerinin yapısı

Çinko sülfür (ZnS), hidrojen üretmek için verimli bir fotokatalizörün adayıdır. ZnS geniş bant aralığı değerine sahiptir. Geniş bant aralığına sahip olmak Zn'lerin görünür ışık ışınlaması kullanmasını imkansız kılar. Sonuçta yalnızca ultraviyole ışık altında yüksek fotokatalitik aktiviteye maruz kalır. Pb,Cu, Ni ve Sr dahil olmak üzere geçiş metal katyonlarının katılanmasıyla görünür bölgedeki ZnS absorbansı arttırılmaya çalışılır. Kadmiyum çinko sülfür çözeltileri Cd_xZn_{1-x}S, bant boşluklarının kontrol edilebilmesi ve iyi bir korozyona dayanıklı olmaları nedeniyle en çekici fotokatalizörlerden biri haline gelmiştir. Daha yüksek fotokatalitik aktivite ve daha iyi kuantum verimi elde etmek için CdZn'lerin modifikasyonuna yönelik yaklaşımlar gereklidir. Cd_xZn_{1-x}S fotokatalizör ayrıca korozyona karşı iyi bir dirençtir. Cd_xZn_{1-x}S, daha yüksek iletkenlik bandı ve değerlik bandına sahiptir. Daha stabildir, UV ve görünür bölgedeki güneş ışınlarının daha yüksek emilimine sahip olmak, daha yüksek hidrojen üretim hızına sahiptir. Cd_xZn_{1-x}S partikülleri genellikle çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat karışımı ile H₂S gazı veya Cd²⁺ ve Zn²⁺ karışımının S²⁻/SO₃²⁻ ile sulu çökeltmesi ile sentezlenir. Zhang ve arkadaşları, Cd_xZn_{1-x}S parçacıklarını çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat karışımının H₂S gazı ile termal kükürtleme yöntemiyle hazırladılar. Termal kükürtleme yönteminin Cd_xZn_{1-x}S'nin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı bildirmiştir.

Şimdiye kadar çeşitli morfolojilere ve yapılara sahip $Cd_xZn_{1-x}S$ nano yapıları sentezlenmiş ve özel bileşimlere sahip katı çözeltilerde yüksek fotoaktivite elde edilmiştir [5].

2.5.2. $Cd_xZn_{1-x}S$ fotokatalizörleri kullanılarak fotokatalitik H_2 üretimi

Çalışmada tipik $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ fotokatalizörleri, diğer tipik $CdZnS$ fotokatalizörleri ile karşılaştırılması yapılmış ve hazırlanan $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesinin yüksek olduğu bulunmuştur [11]. Bu tez çalışmasında da suyun hidrojene indirgenmesi için $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ fotokatalizörü seçilmiş olup, aktivitesini arttırmak için destek materyali olarak $g-C_3N_4$ ve yardımcı katalizör olarak $CuCo_2S_4$ ile kombine edilmiştir.

2.6. Grafitik Karbon Nitrür ($g-C_3N_4$) Fotokatalizörleri

2.6.1. Grafitik Karbon Nitrür ($g-C_3N_4$) fotokatalizörlerinin yapısı

Grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) fotokatalizörü hidrojen üretimi için yüksek kimyasal ve termal kararlılık, toksik olmaması ve düşük maliyetli olması sayesinde birçok çalışmada kullanılmıştır. 2,7 eV bant aralığı enerjisine sahip iki boyutlu tabakalardan yapılmış, metal içermeyen bir konjuge polimerdir. Bant boşluğu sıfır olan grafenden farklı olarak daha çok gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu özelliği ile H_2 üretimi için uygulanabilir ve etkili görünür aktif fotokatalizör haline gelmiştir. Büyük oranda C ve N atomlarından oluşur ve az miktarda da H atomu içerir aynı zamanda 450-460 nm görünür ışıktaki absorpsiyon yapmaktadır. Ayrıca $g-C_3N_4$ ısıya, güçlü asitlere ve güçlü alkali çözeltilere karşı son derece dayanıklıdır. Karbon nitrürün (C_3N_4) beş allotropu bulunur: $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, kübik- C_3N_4 , psödokübik- C_3N_4 ve $g-C_3N_4$ 'dür. Bunlar arasında en kararlı allotropu ise $g-C_3N_4$ 'dür. $g-C_3N_4$ genel olarak bol bulunur, toksik değildir, düşük maliyetli ve kolay üretilir, yüksek stabilite gösterir. Tüm bunların yanında hızlı rekombinasyon oranına sahiptir, küçük yüzey alanları/aktif alanlara sahiptir [2].

2.6.2. $g-C_3N_4$ fotokatalizörleri kullanılarak fotokatalitik H_2 üretimi

Son zamanlarda $g-C_3N_4$ araştırması alanında önemli derecede ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu nedenle, bir dizi inceleme, uygulanabilirliğini genişletmek için morfoloji tasarımında, sentez yöntemlerinde ve modifikasyonlarda iyileştirmelere ihtiyaç duyulduğunu vurgulamıştır [2]. İlginç bir şekilde, $g-C_3N_4$ katalizörlerinin bant yapısı istenen değerlik bandı ve iletkenlik bandı pozisyonlarını elde etmek için

kolayca ayarlanabildiğinden, redoks potansiyelleri genellikle hidrojen oluşumu gereksinimini karşılamak için yeterlidir. Örneğin saf g-C₃N₄ katalizörünün iletkenlik ve değerlik bandı kenarları sırasıyla -0,6 ve 2,1 eV olarak rapor edilir ve bu da hidrojen oluşumu gerekliliğini karşılar [13].

2.7. Bimetalik Kobalt Bazlı Sülfür Fotokatalizörleri

2.7.1. Bimetalik kobalt bazlı sülfür fotokatalizörlerinin yapısı

Asil metal içermeyen kobalt bazlı sülfürler (NiCo₂S₄, CuCo₂S₄, ZnCo₂S₄, vb.) dar bant boşlukları ve iyi kimyasal stabilite avantajlarına sahiptir, bu nedenle fotokataliz alanında geniş umutları vardır [14]. Günümüzde kobalt sülfür ucuz, kolay sentezlenen ve etkili bir fotokatalizör olarak kabul edilmektedir. Ancak kobalt sülfür, pratik uygulamalar için gereken katalizörlerden çok daha az kararlıdır. Bu nedenle kobalt sülfürün stabilitesini arttırmak için daha fazla çaba sarf edilmesi gerekmektedir [15]. Bimetalik kobalt bazlı sülfürler genellikle fotokatalizde kullanılır ve kimyasal özellikleri stabildir, bant aralığı uygundur. Zn ve Co, fotokatalitik hidrojen üretimi için malzemenin yüzeyindeki aktif bölgeyi zenginleştirici bir etkiye sahiptir ve görünür ışığın emilmesi artar bu da elektronların ayrılmasını ve transferini destekler. Bu sebeple ZnCo₂S₄'ün fotokataliz alanında büyük uygulama potansiyeli vardır [16]. Yüksek elektriksel iletkenliği ve mekanik stabilitesi nedeniyle NiCo₂S₄ hidrojen üretimi için önemli bir fotokatalizör olmuştur. 1,2–1,7 eV'lik bant aralığı, NiCo₂S₄'ün karakteristik bir yarı iletken olduğunu düşündürmektedir. Wang ve ark. geliştirilmiş fotokatalitik performansa sahip bir CN substratı üzerinde NiCo₂S₄ nanoparçacık dekorasyonunu bildirmiştir [25,26]. Tüm bunlara ek olarak kobalt ve bakır iyonları güçlü redoks özellikleri sağlayabildiğinden, üçlü bakır-kobalt sülfürler (CuCo₂S₄), ikili metal sülfürlerden (kobalt sülfür veya bakır sülfür gibi) daha iyi fotokatalitik ve elektrokimyasal özellikler gösterir. Kükürtün düşük elektronegatifliği nedeniyle CuCo₂S₄ çok yüksek iletkenliğe ve fotokatalitik aktiviteye sahiptir [27,28].

2.7.2. Bimetalik kobalt bazlı sülfür kullanılarak fotokatalitik H₂ üretimi

Kobalt sülfür bazlı fotokatalizörler, yeterli katalitik bölge ve kolay hazırlanma nedeniyle fotokatalitik hidrojen oluşumuna yönelik çeşitli yarı iletkenler için ortak katalizörler olarak yaygın şekilde uygulanmıştır [15]. Tek bileşenli kobalt sülfür

yardımcı katalizöre ek olarak, çok bileşenli ortak katalizörler, tek bileşenli yardımcı katalizörlere göre daha üstün ortak katalitik aktivite sergilerler [17].

Kobalt sülfid bazlı kokatalizörler, en önemli kokatalizörlerden biri olarak, fotokatalitik reaksiyonların verimliliğini arttırmada dört kritik role sahiptir. Her şeyden önce, kobalt sülfid bazlı yardımcı katalizörlerin dahil edilmesi, fotoindüklenen taşıyıcıların etkili bir şekilde ayrılmasını kolaylaştırabilir [18,19]. İkinci olarak, kobalt sülfid bazlı yardımcı katalizörler, yarı iletken fotokatalizörler için yeterli aktif bölgeler sunabilir, böylece fotokatalitik reaksiyon potansiyelini arttırabilir [20]. Üçüncüsü, kobalt sülfid bazlı yardımcı katalizörler, yarı iletken fotokatalizörlerin optik absorpsiyon performansının iyileştirilmesine yardımcı olur [21,22]. Dördüncüsü, kobalt sülfid bazlı kokatalizörlerin yüklenmesi, bazı yarı iletkenlerin fotokorozyonunu engelleyebilir ve fotokatalizörlerin stabilitesini arttırabilir [23]. İyi fotokatalitik aktiviteye ve stabiliteye sahip kobalt sülfid bazlı kokatalizör yarı iletkene sabitlendiğinde, yüzey reaksiyonu kobalt sülfid kokatalizörü üzerinde gerçekleştirilecek ve böylece fotokatalitik reaksiyonun verimliliği artacaktır [24].

Bu tez çalışmasında yardımcı katalizör olarak CuCo_2S_4 seçilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Sentezi gerçekleştirilen fotokatalizörlerin yapısal karakterizasyonunda Infrared spektrumları için Perkin-Elmer ATR FTIR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca Panalytical marka Empyrean model X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı (45 kV çalışma gerilimi ve 40 Ma akım çalışma şartları altında Cu K α ($\lambda = 1,54056$ Å) x-ışınları tüpü ile) kullanılmış olup yüzey morfolojileri ve kompozisyonları için enerji dağılım spektrum (EDX Dedector, EDAX) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL 30S FEG) ile karakterize edildi. Fotolüminesans (PL) ölçümleri için Hitachi S-7000 floresans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen fotokatalizörlerin optik özelliklerinin belirlenmesi difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ölçümleri katı aparatı ile donanımlandırılmış Shimadzu UV-2600PC UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörlerin bant aralığı enerjisi, Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), Mott-Schottky (M-S) ve fotoakım ölçümleri dahil olmak üzere tüm elektrokimyasal ölçümler, çalışma elektrotu olarak indiyum kalay oksit kaplı elektrot (ITO), referans elektrot olarak Ag/AgCl (1 M KCl) ve karşı elektrot olarak platin (Pt) tel içeren 0.5M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde bir elektrokimyasal analizör (CHI-660C, CH Instruments, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotoakım ölçümleri için ayrıca ışık kaynağı olarak 300 W Xenon lamba kullanılmıştır.

Üretilen H₂, bir termal iletkenlik dedektörü (TCD) gaz kromatografisi (GC, Agilent-6890, taşıyıcı gaz olarak nitrojen) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Bu tez çalışmasında; kadmiyum asetat dihidrat (CH₃COO)₂Cd.2H₂O (≥ 99.0 %, Merck), çinko asetat dihidrat Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (≥ 99.0 %, Merck), tiyüüre (CH₄N₂S) (≥ 99.0 %, Merck), etilendiamin (C₂H₄(NH₂)₂) (≥ 99.0 %, Sigma-

Aldrich), bakır (II) nitrat trihidrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Merck), kobalt (II) nitrat heksahidrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck) temin edilmiştir.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. X-ışınları kırınım cihazı

X-ışınları kırınımı (XRD) yönteminde malzemelerin kristallografik özellikleri ve içerdikleri fazlar belirlenmektedir. Bu metotta X-ışınlarının foto/katalizör üzerine gönderilmesiyle numuneden yansıyan ışınların açısına göre oluşan maddenin saflığı ve kristal yapısındaki yönlendirmeler belirlenmektedir. Her madde için karakteristik olan yönlendirmelerin kullanılmasıyla maddenin kristal yapısı ve saflığı hakkında bilgi edinilmektedir. Yapısı aydınlatılmak istenen numuneden elde edilen XRD diyagramıyla, daha önceden belirlenmiş XRD diyagramı karşılaştırılarak numunenin kimliğine ulaşılmaktadır [4].

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yönteminde odaklanmış bir elektron demeti numunenin üzerine gönderilerek yüzey taranır. Geri saçılan elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numunenin yapısı ve şekli hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller ilgili dedektörler tarafından toplanarak bilgisayar ekranına aktarılarak görüntü elde edilir. SEM görüntüsü yanında eş zamanlı olarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile yapının elementel analiz gerçekleştirilerek fotokatalizörlerin bileşim oranları belirlenebilmektedir [4].

3.3.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çok ince kalınlıkta bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların aktif bir yüzeye düşürülmesiyle görüntü işleyebilen yüksek çözünürlüklü sistemlerdir. Bu teknik ile numunelerin boyutları ve kristal yapıları incelenmektedir [4].

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

Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilen, katıtoz halindeki yarı iletken malzemelerin bant aralıklarını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bu geniş aralıkta her bir molekül farklı dalga boylarındaki ışığın bir kısmını absorplamakta bir kısmı ayna yansımalarına maruz kalmakta ve çoklu yansımalarından yüzeye geri döndükten sonra saçılmaktadır. Absorbsiyon veya

reflektans spektrumları molekül içindeki yapısal gruplara karşılık gelen bandları göstermektedir. Elde edilen reflektans değerleri kullanılarak band aralık değerleri belirlenebilmektedir. Sentezlenen fotokatalizörlerin reflektans ölçümleri katı aparatı ile donanımlandırılmış Shimadzu UV-2600PC UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Tüm difüze reflektans ölçümleri BaSO₄ referansa karşı alınmıştır. Difüz reflektans eğrilerinden elde edilen verilerle Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak fotokatalizörlerin optik bant aralıkları belirlenmiştir. Bant aralıklarının hesaplanmasında Eşitlik (3.1) kullanılmıştır.

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} \quad (3.1)$$

F(R) Kubelka-Munk fonksiyonu, R reflektans değeri, K absorpsiyon katsayısı ve s ise saçılma katsayısıdır. Optik bant aralıkları $[F(R)hv]^2$ 'in hv 'ye karşı grafiğinden belirlenmiştir [7,12].

3.3.5. Mott Schottky analizi

Elektrokimyasal tekniklerden Mott Schottky analizi ile yarı iletkenin taşıyıcı yük yoğunluğu, düz (flat) potansiyeli hesaplanabilir ve yarı iletkenin tipi belirlenebilir. n ve p tipi yarıiletkenlerin flat bant potansiyelleri (E_{FB}) sırasıyla aşağıda verilen Mott-Schottky eşitliği kullanılarak belirlenebilir (Ahn ve ark., 2007).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d} \left[(E - E_{FB}) - \frac{kT}{e} \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_a} \left[(E - E_{FB}) - \frac{kT}{e} \right] \quad (3.3)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde, C yarı iletkenin kapasitansı, e elektron yükü, ϵ yarı iletkenin dielektrik sabiti, ϵ_0 boşluğun dielektik sabiti, N_d ve N_a sırasıyla yarı iletkenin donör ve akseptörün yük yoğunluğu, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, E elektrot potansiyeli ve E_{FB} flat bant potansiyelidir. n tipi ve p tipi yarıiletkenler için $(E - 1/C^2)$ grafiği çizilerek, elde edilen eğrinin eğiminden yük taşıyıcı yoğunluğu hesaplanırken, eğrinin potansiyel eksenine ekstrapolasyonu ile flat bant potansiyeli belirlenmektedir ($1/C^2 = 0$, $E = E_{FB}$). n tipi yarı iletkenler için elde edilen eğim pozitif iken, p tipi yarı iletkenler için elde edilen eğim negatiftir [29].

3.3.6. Fotoluminesans (PL)

Fotoluminesans (PL) spektroskopisi, numuneye zarar vermeden yarı iletken malzemelerin tanı ve gelişimi için kullanılan deneysel bir tekniktir. PL numunenin

optik olarak uyarılması ile yarı iletken malzemeden görünür veya görünürü yakın ışınının kendiliğinden emisyon sürecini içermektedir. Yarı iletken fotokatalizörlerin ışımaya özellikleri ve rekombinasyon oranları incelenmektedir [8].

3.3.7. Elektrokimyasal karakterizasyonlar

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), en eski elektroanalitik tekniklerden biridir. Metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda kullanılır. Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye uygulanan AC potansiyelinin frekansının bir fonksiyonu olarak ve ardından hücre boyunca akımın ölçülmesiyle ölçülür. Elektrokimyasal sistemlerin fiziksel ve elektronik özellikleri (difüzyon direnci, yük transfer direnci, eşdeğer seri direnç (ESR) vb.) hakkında bilgi verir. EIS yönteminde elde edilen Nyquist grafiği oluşan kompleks direncin sanal (y eksen) ve gerçek (x eksen) (ohmik direnç) bileşenlerinden oluşmaktadır. Nyquist grafiği elektrot-elektrolit arayüzü ve reaksiyon hakkında gerekli tüm bilgileri vermektedir. Küçük çaplı Nyquist eğrileri daha düşük direnç ve daha hızlı yük geçişi sağlamaktadır. Ayrıca fotoelektrokimyasal analizlerde doğrusal taramalı voltametri (Linear Sweep Voltametri, LSV) metodu kullanılarak hazırlanan elektrotların farklı potansiyellerdeki fotoakım cevapları ve kararlılıkları incelenmiştir. Fotoelektrokimyasal analizlerde kronoamperometri metoduyla sabit potansiyel altında belirli zaman aralıklarında aydınlık ve karanlık ortam koşullarındaki fotoakım cevap ölçümleri alınarak fotoelektrotların kararlılıkları hakkında bilgi edinilmiştir [4,30].

3.3.8. Gaz kromatografisi

Fotokatalitik hidrojen üretimi esnasında üretilen hidrojen gazı, gaz kromatografisi kullanılarak kantitatif olarak hesaplanmaktadır. İlk olarak, farklı yüzde oranlarında hidrojen gazı numuneleri kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturulmaktadır. Ardından çalışılan reaksiyon ortamında toplanan gaz bileşiminden 1 mL alınmakta ve gaz kromatografisine enjekte edilmektedir. Hidrojen miktarı, kromatogramlarda elde edilen hidrojen piklerinin altında kalan alandan belirlenmektedir [2].

3.4. Fotokatalizörlerin Sentezi

3.4.1. Cd_{0,6}Zn_{0,4}S sentezi

Cd_{0,6}Zn_{0,4}S nanopartikülleri mikrodalga yöntem ile sentezlendi. Cd_{0,6}Zn_{0,4}S sentez prosedüründe; 1,8 mmol (0,48 g) Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, 1,2 mmol (0,264 g)

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S , 20 mL etilendiamin ve 10 mL deiyonize su karışımı teflon esaslı kap içinde çözüldü. Bu kaplar kapakları kapatılarak, uygun dış kaplarla kapatılmıştır. Elde edilen karışım, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında $140^\circ C$ 'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu. Mikrodalga işlemlerinde CEM marka MARS modeli mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır [11].

3.4.2. $CuCo_2S_4$ sentezi

$CuCo_2S_4$ nanopartikülleri hidrotermal yöntem ile sentezlendi. $CuCo_2S_4$ sentezinde; 1,5 mmol (0,3624 g) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve 3 mmol (0,873 g) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tartılıp 45 mL deiyonize suyla ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışım üzerine 8 mmol (0,609 g) CH_4N_2S , 4 mL etilendiamin eklenip teflon esaslı kap içinde çözüldü. Karışım teflon esaslı kaplara alınıp, ardından kapakları kapatılarak paslanmaz çelik otoklav kaplarda ağızları sıkıca kapatılarak kül fırınında $200^\circ C$ 12 saat sürede sentez gerçekleştirilmiştir. Ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen çökelti santrifüjlenip, distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanmış ve $60^\circ C$ 'de 24 saat kurutularak elde edilmiştir.

3.4.3. $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ sentezi

$g-C_3N_4$ içeriğinin $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ fotokatalizörünün H_2 üretim verimi üzerindeki etkisini incelemek için kütlece %3, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında $g-C_3N_4$ içeren $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ nanokompozitleri sentezlenmiştir.

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ -3: 10,5 mg $g-C_3N_4$ tartılıp, 10 mL deiyonize su ile sonike edildi. Ardından 20 mL etilendiamin ilave edilip, çeker ocakta karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S ilave edilip sonikasyona tabi tutulmuştur. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında $140^\circ C$ 'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ -5: 17,5 mg $g-C_3N_4$ tartılıp, 10 mL deiyonize su ile sonike edildi. Ardından 20 mL etilendiamin ilave edilip, çeker ocakta karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S ilave edilip sonikasyona tabi tutulmuştur. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü

600 W olan bir mikrodalga fırında 140°C'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4-10$: 35 mg $g-C_3N_4$ tartılıp, 10 mL deiyonize su ile sonike edildi. Ardından 20 mL etilendiamin ilave edilip, çeker ocakta karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S ilave edilip sonikasyona tabi tutulmuştur. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında 140°C'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4-15$: 52,5 mg $g-C_3N_4$ tartılıp, 10 mL deiyonize su ile sonike edildi. Ardından 20 mL etilendiamin ilave edilip, çeker ocakta karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S ilave edilip sonikasyona tabi tutulmuştur. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında 140°C'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4-20$: 70 mg $g-C_3N_4$ tartılıp, 10 mL deiyonize su ile sonike edildi. Ardından 20 mL etilendiamin ilave edilip, çeker ocakta karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S ilave edilip sonikasyona tabi tutulmuştur. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında 140°C'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

3.4.4. $CuCo_2S_4/Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ sentezi

42 mg $CuCo_2S_4$ (%12'lik) tartılıp, üzerine 10 mL deiyonize su ve 20 mL etilendiamin ilave edilip karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 9 mmol (0,685 g) CH_4N_2S eklenip 5 dk boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında 140°C'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

3.4.5. $CuCo_2S_4/g-C_3N_4/Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ sentezi

42 mg $CuCo_2S_4$ (%12'lik) ve 35 mg $g-C_3N_4$ (%10'luk) tartılıp, üzerine 10 mL deiyonize su eklenip sonike edildi. 20 mL etilendiamin ilave edilip karıştırıldı. Bu karışıma 1,8 mmol (0,48 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1,2 mmol (0,264 g)

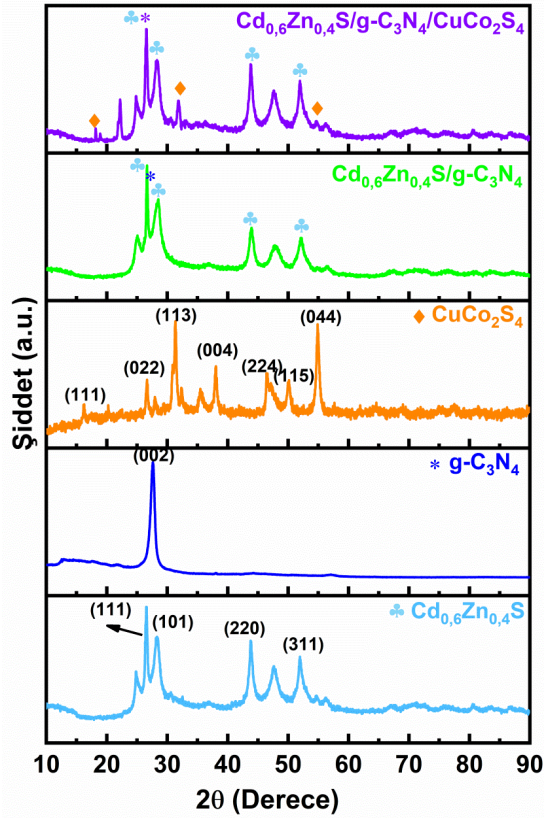
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 9 mmol (0,685 g) $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ eklenip 5 dk boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Yarım saat karıştırıldıktan sonra, 10 dakika boyunca kontrollü gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında 140°C 'ye ısıtıldı ve ardından doğal olarak oda sıcaklığına soğutuldu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

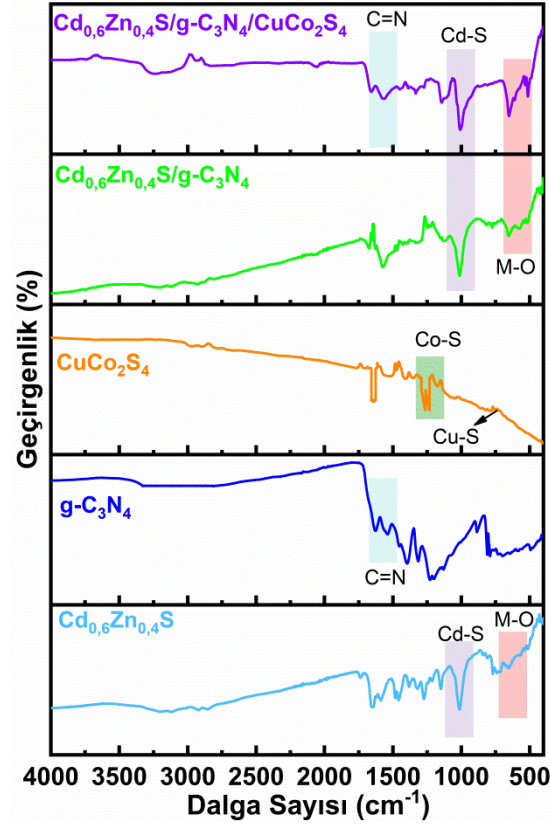
4.1. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonları

4.1.1. XRD karakterizasyonları

X-ışını kırınımı (XRD), Şekil 4.1.'deki toz fotokatalizörlerin faz bileşimi ve kristal yapısı gibi fiziksel özellikleri analiz etmek için kullanıldı. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ XRD desenine dayanarak, yaklaşık 26.4° , 28.2° , 43.5° ve 51.9° 'deki kırınım zirveleri (111), (101), (220), ve (331) düzlemlerine, g- C_3N_4 için, grafit malzemeden kaynaklanan ana tepe noktası (002) de 27.6° düzlemine karşılık gelir. CuCo_2S_4 'ün XRD modelinde, ana tepe noktaları 2θ 'de ortalanır. 16.1° , 26.6° , 31.4° , 38.0° , 46.9° , 50.1° , ve 54.8° açılımı (111), (022), (113), (004), (224), (115) ve (044) kübik spinelin kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompozitinin XRD deseni, hem $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, hem g- C_3N_4 hem de CuCo_2S_4 'ün kristal zirvelerini içerir.



Şekil 4.1. Fotokatalizörlere ait XRD desenleri.



Şekil 4.2. Fotokatalizörlere ait FTIR spektrumları.

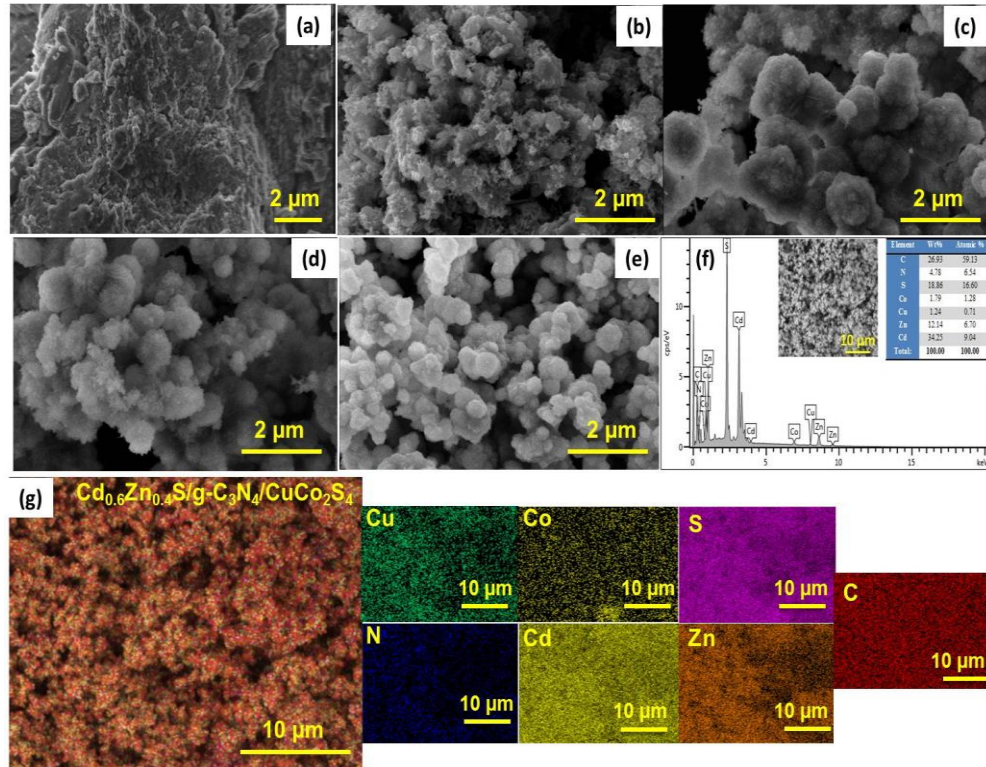
Şekil 4.2., fotokatalizörlerin FTIR spektrumunu göstermektedir. 512, 535, 582 ve 665 cm^{-1} 'de gözlenen güçlü tepe noktaları, metal oksit (M-O) bağının titreşim frekanslarına atanabilir. C = N absorbanısı 1585 cm^{-1} veya 1600 cm^{-1} civarında gözlemlendi. 1000 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasındaki tepe noktaları, numunelerdeki M-S'nin titreşim frekanslarına karşılık gelmektedir. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve CuCo_2S_4 'ün karakteristik tepe noktaları göz önüne alındığında, üçlü nanokompozit içindeki bu tepe noktalarının varlığı, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 'ün varlığını kanıtlar.

4.1.2. SEM, EDS karakterizasyonları

Şekil 4.3. (a) 'da görüldüğü gibi, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tabaka benzeri ve buruşuk bir yapı görünümünü göstermiştir. CuCo_2S_4 , Şekil 4.3. (b) 'de dağınık ve topaklanmış nanoparçacık yapısı göstermiştir. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ 'nin SEM görüntüsünde ise (Şekil 4.3. (c)), sentezleme yöntemi nedeniyle topaklanmış nanoküre yapılar görülmektedir. Şekil 4.3. (d)'de görüldüğü gibi, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ küresel yapılara sahiptir. Şekil 4.3. (e), $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompozitinin düzensiz küresel

nanoparçacıklardan oluştuğunu göstermiştir, bu da $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ 'in $g-C_3N_4$ ve $CuCo_2S_4$ 'e göre baskın tür olduğunu ortaya koymaktadır.

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ nanokompozitinin Şekil 4.3. (f) 'deki EDS spektrumu, nanokompozitin Cd, Zn, S, C, N, Cu ve Co'dan oluştuğunu göstermektedir. $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ nanokompozitin atomik yüzdeleri, Şekil 4.3. (f) ekinde bir tablo olarak ve element haritalaması ise Şekil 4.3. (g)'de verilmiştir.

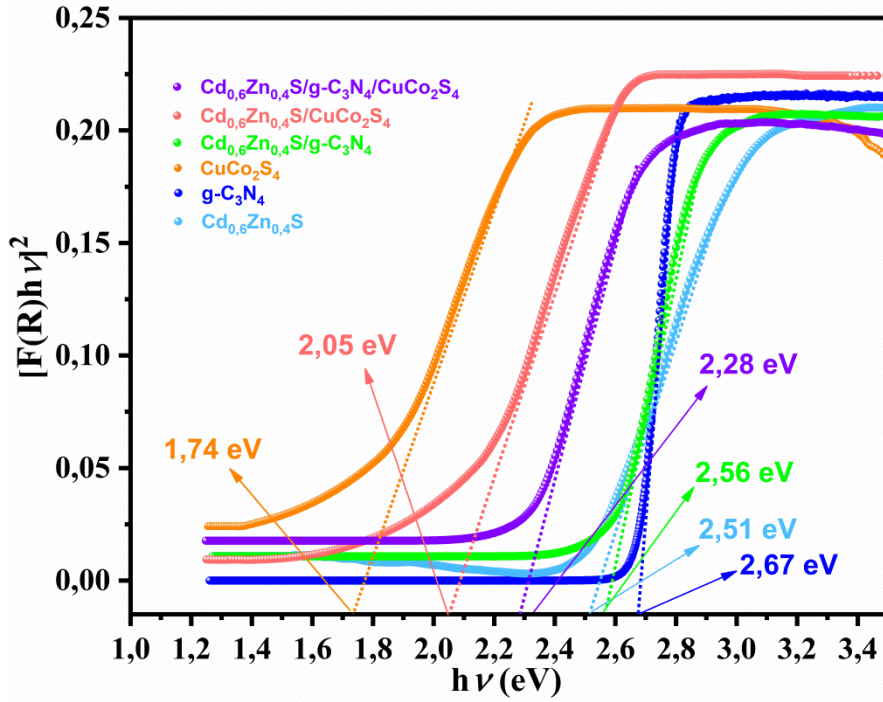


Şekil 4.3. (a) $g-C_3N_4$, (b) $CuCo_2S_4$, (c) $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ (d) $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ ve (e) $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'ün SEM fotoğrafları, (f) EDS spektrumu $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ ve (g) $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'ün EDS haritalaması.

4.1.3. DRS sonuçları

Fotokatalizörlerin optik özelliklerini incelemek için difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. DRS ölçümleri ile elde edilen veriler kullanılarak çizilen Kubelka Munk eğrileri Şekil 4.4.'de gösterilmektedir. $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$, $g-C_3N_4$, $CuCo_2S_4$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/CuCo_2S_4$ ve $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ fotokatalizörlerinin Kubelka Munk eğrilerinden belirlenen bant aralık değerleri sırası ile 2,51; 2,67; 1,74; 2,56; 2,05 ve 2,28 eV olarak belirlenmiştir. Bant aralık enerji değerlerinden görüldüğü gibi $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ nanokompozitinin bant aralık enerjisi $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$, $g-C_3N_4$ ve

$\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ bant aralık değerlerine kıyasla daha düşüktür; bunun nedeni nanokompozitte daha düşük bant aralığına sahip CuCo_2S_4 'ün varlığıdır. Bu değişimler $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ heteroyapısının oluşumunu desteklemektedir.

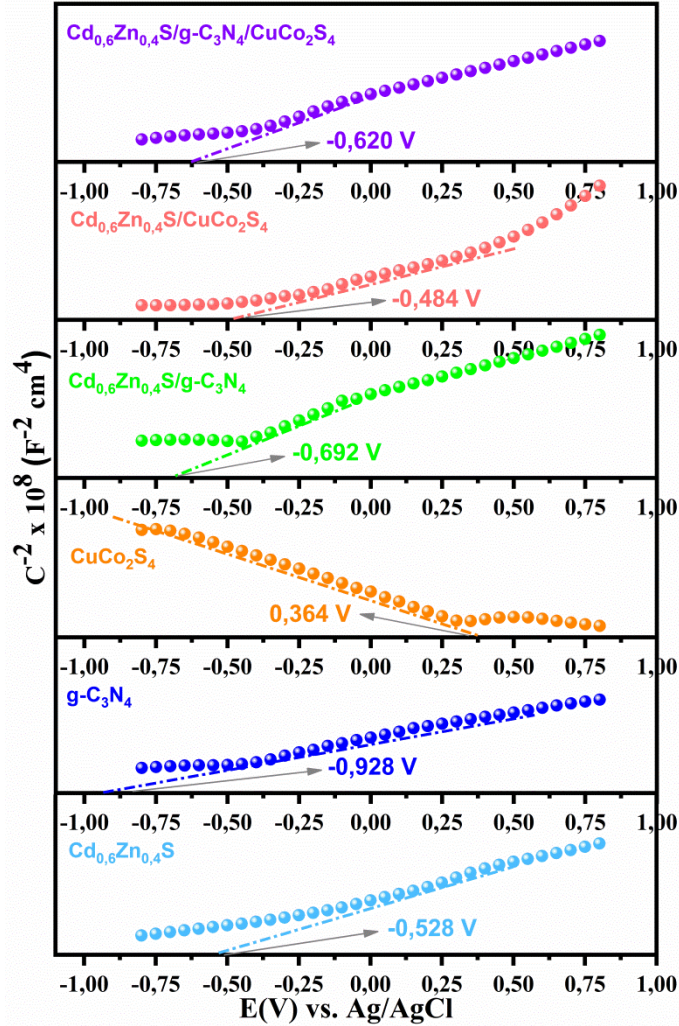


Şekil 4.4. Fotokatalizörlerin bant aralık enerjileri.

4.1.4. Mott-Schottky sonuçları

Fotokatalizörlerin fotokatalitik H_2 üretim mekanizmasını ve yük taşıyıcılarının transfer mekanizmasını açıklayabilmek için bant yapılarının ve potansiyellerinin belirlenmesi gerekmektedir. Mott-Schottky analizi, fotokatalizörlerin flat bant potansiyelini ve yarı iletkenin tipini veren deneysel tekniklerden biridir. Bu nedenle hazırlanan fotokatalizörler için Mott-Schottky analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. Şekil 4.5.'den görüldüğü gibi $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ için Mott-Schottky eğrilerinin eğimlerinin pozitif olması n-tipi yarı iletken olduğunun, CuCo_2S_4 'ün Mott-Schottky eğrisinin negatif olması p-tipi yarı iletken olduğunun kanıtıdır. n-tipi yarı iletkenler için flat bant potansiyelleri, fermi seviyeleri E_B 'ye yakın olduklarından iletim bant potansiyeli olarak kabul edilirken, p-tipi yarı iletkenler için fermi seviyeleri E_V 'ye yakın oldukları için değerlik bant potansiyeli olarak kabul edilmektedir [31]. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, CuCo_2S_4 ,

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/CuCo_2S_4$ ve $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ fotokatalizörlerinin Mott-Schottky grafiklerindeki x-eksenlerindeki kesim noktaları alınarak belirlenen flat bant potansiyel değerleri Ag/AgCl'ye göre sırasıyla; -0,528, -0,928, 0,364, -0,692, -0,484 ve -0,620 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. Fotokatalizörlerin Mott-Schottky grafikleri.

Normal hidrojen elektrot potansiyellerine (NHE) karşılık gelen eşleşen İB potansiyelleri Nernst denklemi ile belirlenebilir [31]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (4.1)$$

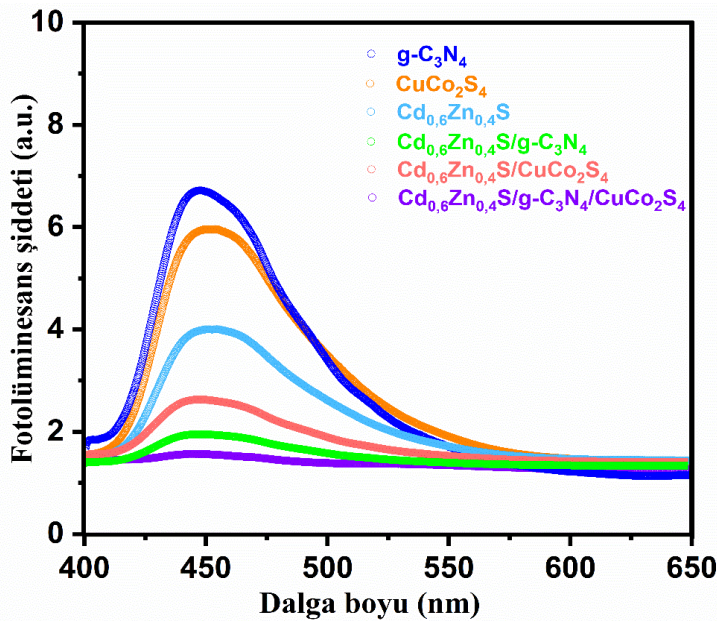
$$E_{NHE} = E_{RHE} - 0,059 \text{ pH} \quad (4.2)$$

Burada, 25 °C sıcaklıkta $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = 0,288$, $E_{Ag/AgCl}$, Ag/AgCl (0,1 M KCl'de) referans elektroduna yönelik deneysel olarak açıklanan potansiyeldir ve elektrolit Na_2SO_4 çözeltisinin pH'ı 5,8'dir. $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$, $g-C_3N_4$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/CuCo_2S_4$ ve $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'ün İB potansiyelleri (E_{IB}),

NHE'ye karşı sırasıyla $-0,240$, $-0,640$, $-0,404$, $-0,196$ ve $-0,332$ V iken, CuCo_2S_4 'ün DB potansiyeli (E_{DB}) NHE'ye karşı $0,652$ V'dir. Mott-Schottky ve DRS verileri dikkate alınarak fotokatalizörlerin E_{IB} ve E_{DB} değerleri $E_{\text{DB}} = E_{\text{g}} + E_{\text{IB}}$ denklemi ile belirlenebilir [31]. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 'ün E_{DB} değerleri sırasıyla $2,270$, $2,030$, $2,156$, $1,854$ ve $1,948$ V, CuCo_2S_4 için E_{IB} değeri ise $-1,088$ V olarak belirlenmiştir.

4.1.5. Fotolüminesans sonuçları

Fotokatalizörlerin fotouyarılmış yük taşıyıcılarının davranışlarının araştırılmasına ve fotokataliz mekanizmasını açıklamaya yönelik, yönelik başka bir analiz Fotolüminesans (PL) spektroskopisidir. PL analizlerinde daha düşük bir PL şiddeti, daha zayıf bir rekombinasyon oranı ve yük taşıyıcılarının daha güçlü transferi ile açıklanabilmektedir [31]. Şekil 4.6.'de 375 nm'lik bir uyarılma dalga boyunda fotokatalizörlerin PL spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.6.'dan da görüldüğü gibi fotokatalizörlerin PL spektrumları karşılaştırıldığında $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompozitinin en düşük emisyon gücüne sahip olduğu görülmüştür. PL yoğunluğundaki azalma, heteroyapının uyarılması ile oluşan fotouyarılmış elektron ve boşlukların $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve CuCo_2S_4 arasında gerçekleşen S şeması yapısının etkili yük transferi, rekombinasyon oranının azalması ve rekombinasyonun da engellenmesi olarak yorumlanabilmektedir [31,32].

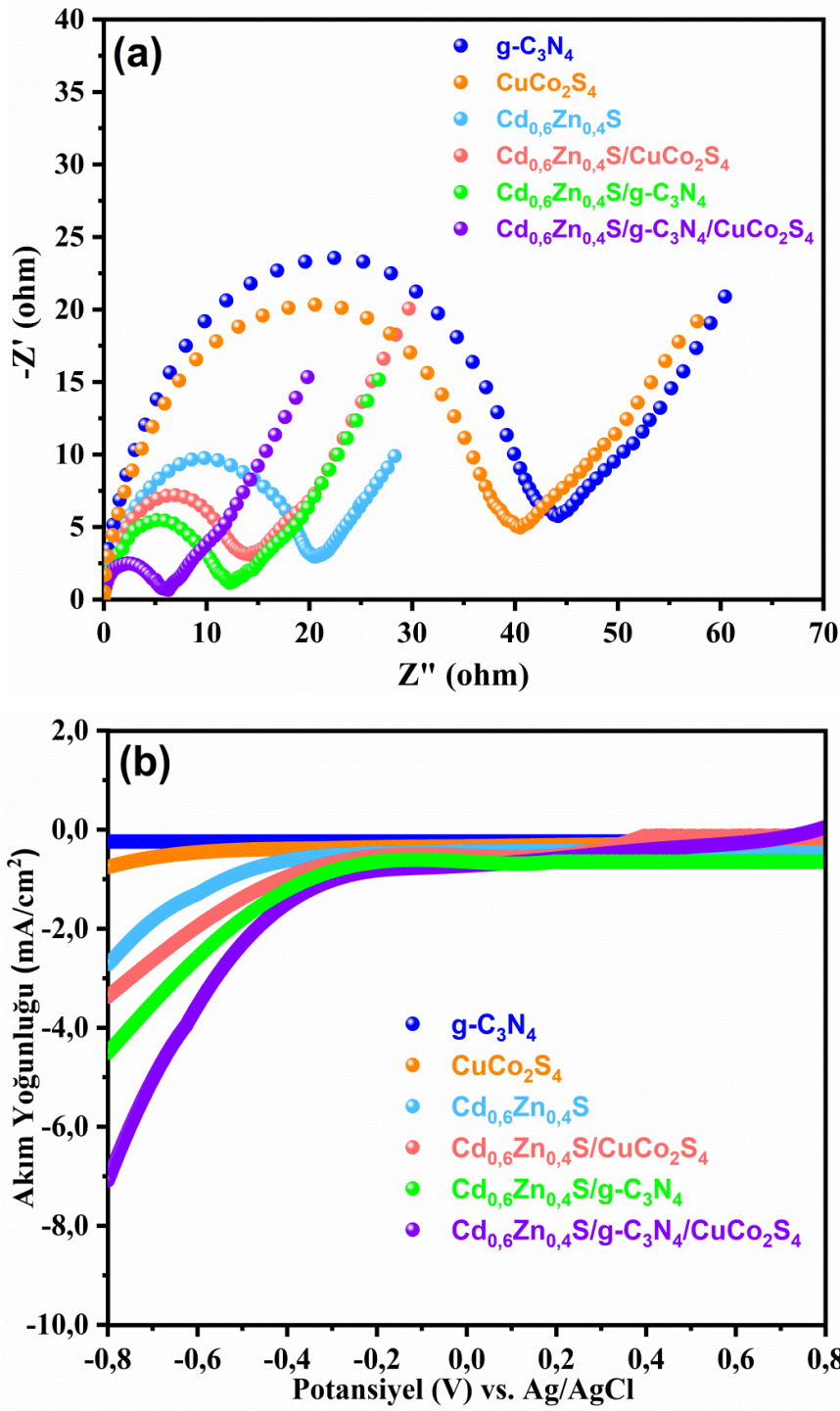


Şekil 4.6. Fotokatalizörlerin PL emisyon spektrumları.

4.1.6. Elektrokimyasal karakterizasyonlar

Yarı iletken/elektrolit arayüzeyindeki yük taşıyıcılarının ayırma direncini analiz etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörlerin EIS Nyquist grafikleri, Şekil 4.7. (a)'da verilmiştir. Tüm fotokatalizörler benzer elektrokimyasal empedans özelliklerine sahiptir. Nyquist eğrisinin yarım daire çapı yüzey yük aktarım direncine (R_{ct}) eşittir ve daha küçük yarıçap, daha az yük aktarım direnci, ışıkla indüklenen foto taşıyıcıların daha hızlı ayrılması ve verimli aktarımı anlamına gelmektedir [31]. Şekil 4.7. (a)'dan da görüldüğü gibi $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ nanokompozitinin Nyquist eğrisi, diğer fotokatalizörler ile karşılaştırıldığında en küçük dirence (R_{ct} 5,88 Ω) yani en büyük iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ nanokompozitinin daha etkili bir foto taşıyıcı aktarımına ve daha yüksek ayırma performansına sahip olduğunu göstermektedir.

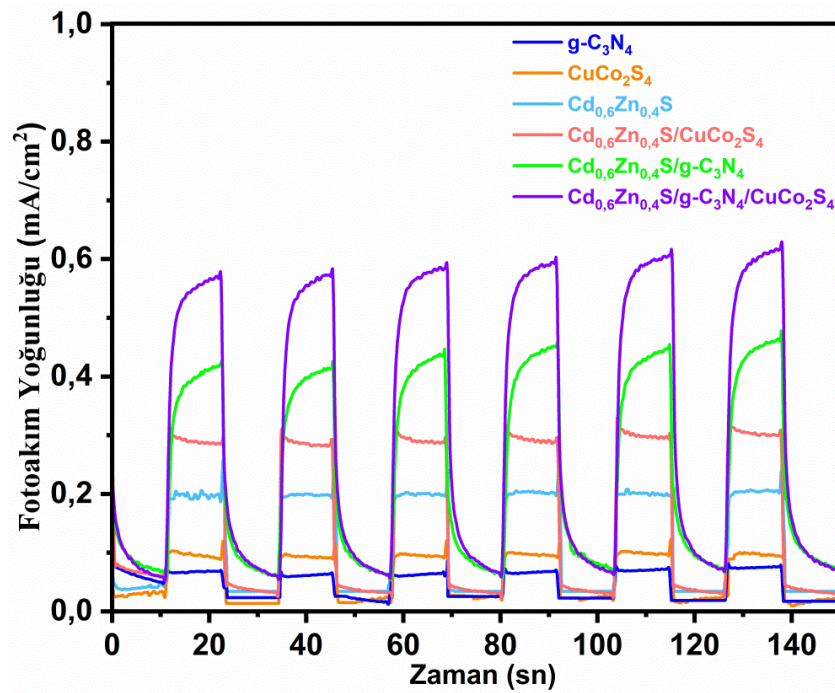
Fotoakım yoğunluğu ile uygulanan potansiyeller arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla fotokatalizörler ile modifiye edilmiş fotoelektrotların doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile gerçekleştirilmiş akım-voltaj polarizasyon eğrileri Şekil 4.7. (b)'de verilmiştir. Tüm fotokatalizörlerin LSV eğrileri dikkate alındığında $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'nin en yüksek akım yoğunluğu değerine (-7,12 mA/cm^2) ve en geniş LSV polarizasyon eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, diğer fotokatalizörler ile karşılaştırıldığında, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$, $g-C_3N_4$ ve $CuCo_2S_4$ 'den oluşan heteroyapılı nanokompozitteki foto taşıyıcıların etkili transferini ve $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'ün daha yüksek fotokatalitik H_2 üretim performansına atfedilebilir.



Şekil 4.7. Fotokatalizörlerin (a) EIS Nyquist eğrileri ve (b) LSV eğrileri.

Fotoelektrotların, görünür ışık altında zamanla fotoakımlarındaki değişim kronoamperometri ölçümleri ile belirlenmiş ve sonuçları Şekil 4.8.'de verilmiştir. 10 saniye aralıklarla ışığın açılıp kapatılması ile fotoelektrotlar üzerinde üretilen fotoakım kaydedilmiştir. Işık açıldığında, fotokatalizörün elektrot-elektrolit arayüzeyinde yük taşıyıcıların oluşumu ve ayrılması ile bir fotoakım tepkisi oluşturmaktadır. Şekil 4.8.'den de görüldüğü gibi $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$

fotokatalizörü en yavaş yük rekombinasyonuna atfedilen en yüksek fotoakım yoğunluğuna ulaşmıştır. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ 'ün $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve/veya CuCo_2S_4 ile kombinasyonlarıyla nanokompozit oluştukça fotoakım yoğunluğu değerlerinin arttığı ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ fotokatalizörünün en yüksek sahip olduğu görülmüştür. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve/veya CuCo_2S_4 'ün varlığı daha etkin yük ayrımı ve yük taşınması sonucu daha fazla fotoakımın oluşmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca, ışığın tekrar açılıp kapatılmasıyla fotokatalizörlerin vermiş olduğu fotoakım kararlı olarak devam etmiştir. Bu sonuç fotokatalizörlerin mükemmel yapısal kararlılığa sahip olduğunun bir kanıtıdır.

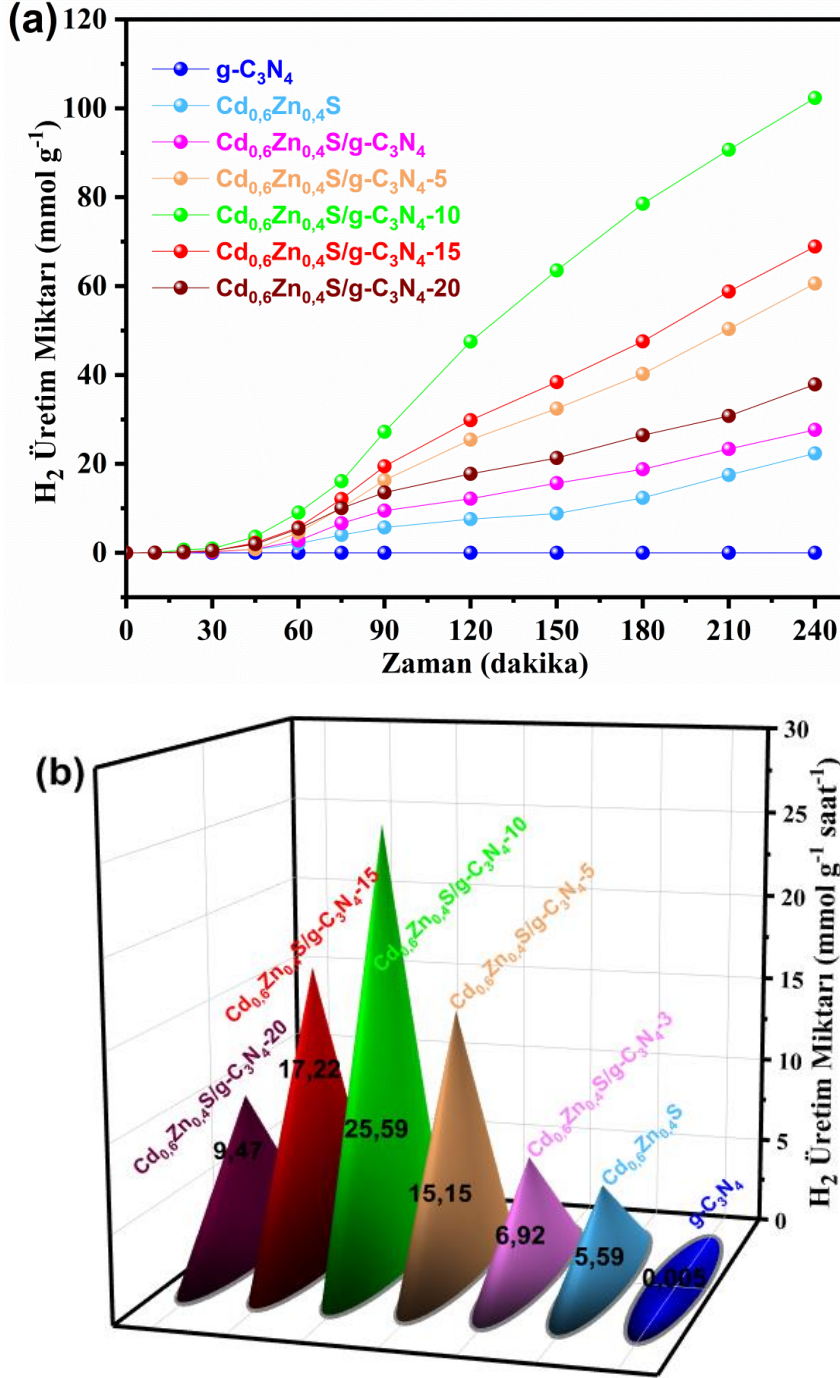


Şekil 4.8. Fotokatalizörlere ait akım yoğunluğu-zaman grafiği.

4.2. Fotokatalizörlerin H_2 Üretim Sonuçları

Bu tez kapsamında hazırlanan fotokatalizörlerin $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ elektron verici ortamında fotokatalitik H_2 üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle $\text{g-C}_3\text{N}_4$ içeriğinin $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ fotokatalizörünün H_2 üretim verimi üzerindeki etkisini incelemek için kütlece %3, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında $\text{g-C}_3\text{N}_4$ içeren $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitlerinin H_2 üretim deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.9(a) ve (b)'de gösterilmiştir. $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4-3$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4-5$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4-10$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4-15$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4-20$ fotokatalizörler varlığında elde edilen 4 saatlik H_2 üretim

aktiviteleri sırasıyla $0,02 \text{ mmol g}^{-1}$, $22,36 \text{ mmol g}^{-1}$, $27,69 \text{ mmol g}^{-1}$, $60,59 \text{ mmol g}^{-1}$, $102,36 \text{ mmol g}^{-1}$, $68,90 \text{ mmol g}^{-1}$ ve $37,90 \text{ mmol g}^{-1}$ şeklinde bulunmuştur (Şekil 4.9.(a)). $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ fotokatalizörünün destek materyali olarak $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ile kombinasyonu ile H_2 üretim aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Fotokatalizörlerin ortalama H_2 üretim oranları Şekil 4.9.(b)'de gösterilmiştir.

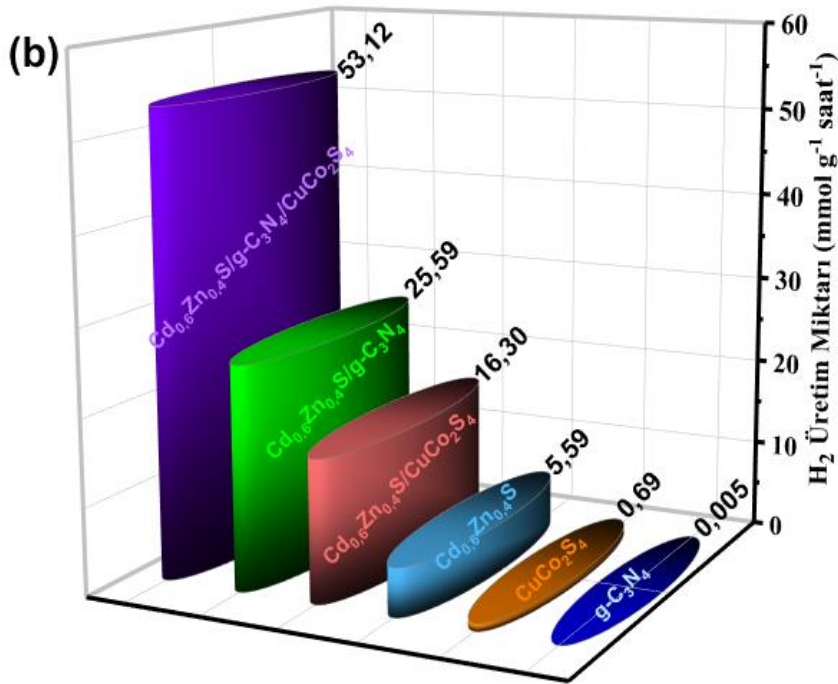
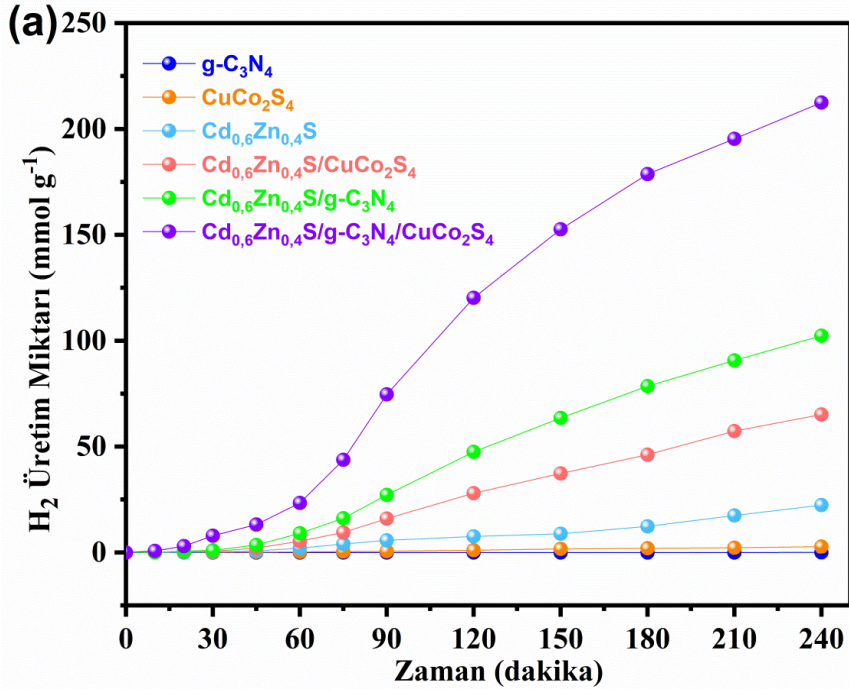


Şekil 4.9. (a) Tüm fotokatalizörlere ait H_2 üretim ve (b) ortalama H_2 üretim aktiviteleri ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

Hazırlanan fotokatalizörler içerisinde $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4\text{-10}$ 'nun en yüksek H_2 üretim oranına sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitlerdeki $\text{g-C}_3\text{N}_4$ içeriği %3'ten %10'a arttıkça H_2 üretimi de artmış, daha sonra $\text{g-C}_3\text{N}_4$ içeriği arttıkça üretim miktarında düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni aşırı $\text{g-C}_3\text{N}_4$, fotonların absorpsiyonunu ve protonların aktif bölge tarafından indirgenmesini engellenmesi olarak açıklanabilir [33]. Ayrıca $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ 'nin kendi kendine oksidasyonunu önleyebilir ve yük taşıyıcıların rekombinasyonunu engelleyebilir. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitleri için optimum $\text{g-C}_3\text{N}_4$ içeriği ağırlıkça %10 olarak belirlendiği için tezin devamındaki çalışmalar $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4\text{-10}$ fotokatalizörleri varlığında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının H_2 üretimi ile ilgili ikinci aşamasında, kokatalizör olarak CuCo_2S_4 eklenerek fotokatalizörlerin H_2 üretimlerindeki değişim incelenmiştir (Şekil 4.10(a) ve 4.10(b)). Gautam ve arkadaşlarının çalışmasında $\text{CdS/CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompoziti için maksimum H_2 üretimi CuCo_2S_4 'ün ağırlıkça oranı %14 olduğunda gerçekleşmiştir [34]. Bu nedenle bu tez çalışmasında CuCo_2S_4 için ağırlıkça oranı %14 olarak seçilmiş ve çalışılmıştır. H_2 üretim sonuçları Şekil 4.10. (a) ve 4.10. (b)'de gösterilmiştir. $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CuCo_2S_4 , $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/CuCo}_2\text{S}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$, ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ fotokatalizörler varlığında elde edilen 4 saatlik H_2 üretim aktiviteleri sırasıyla $0,02 \text{ mmol g}^{-1}$, $2,77 \text{ mmol g}^{-1}$, $22,36 \text{ mmol g}^{-1}$, $65,21 \text{ mmol g}^{-1}$, $102,36 \text{ mmol g}^{-1}$ ve $212,46 \text{ mmol g}^{-1}$ şeklinde belirlenmiştir (Şekil 4.10 (a). Şekil 4.10 (b) ortalama H_2 üretim oranlarını göstermektedir. Elde edilen H_2 üretim oranları $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CuCo_2S_4 , $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/CuCo}_2\text{S}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ için sırasıyla $0,005 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$, $0,69 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$, $5,59 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$, $16,30 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$, $25,59 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ ve $53,12 \text{ mmol g}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ 'dir. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 'ün H_2 üretim oranı $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/CuCo}_2\text{S}_4$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ 'ün H_2 üretim oranının sırasıyla 3,26 ve 2,08 katıdır. CuCo_2S_4 'ün kokatalizör olarak ilave edilmesinin $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ 'ün foto-indüklenen yüklerin heteroyapı elektron transferi yoluyla göçünü desteklediğini ve rekombinasyonunu geciktirdiği, bunun da H_2 oluşum hızını ve fotostabilitesini artırdığı sonucuna varılabilir [34]. Fotokatalizörlerin H_2 üretim aktiviteleri EIS, LSV, fotoakım ve PL ölçümleriyle de uyumludur. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompozitinde, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ile $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve CuCo_2S_4 arasında arayüzey elektrik alanlarının oluşturulmasıyla

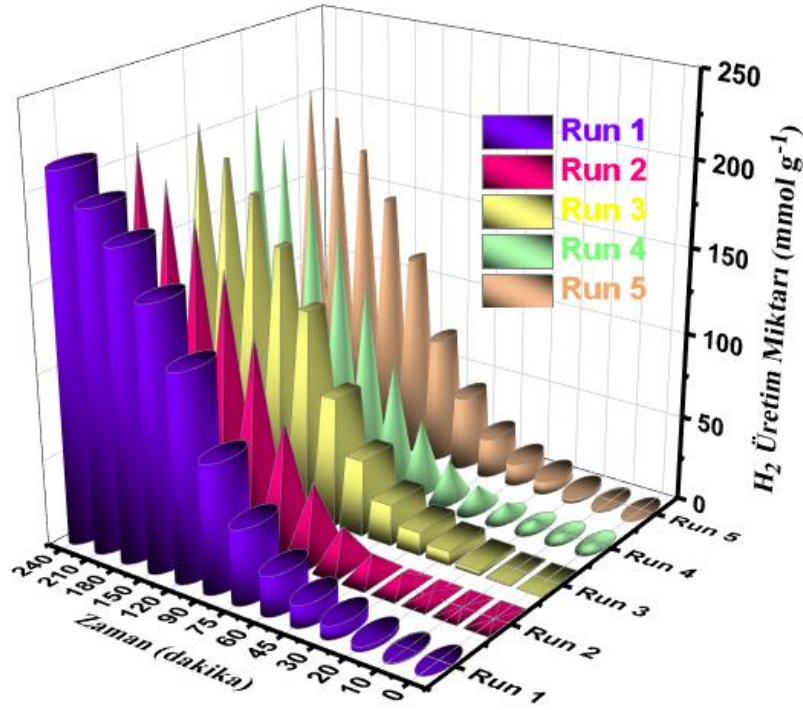
fototaşıyıcının aktarımı kolaylaştırılmış ve fototaşıyıcıların ömrü uzatılarak ve rekombinasyon geciktirilmiş olur.



Şekil 4.10. (a) Tüm fotokatalizörlere ait H₂ üretim ve (b) ortalama H₂ üretim aktiviteleri ($\lambda > 420$ nm).

Fotokatalitik uygulamalarda en önemli parametrelerden biri de fotokatalizörlerin tekrar kullanılabilirliğidir. En yüksek fotokatalitik H₂ üretim aktivitesine sahip olan Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄ için yeniden kullanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.11. 'de gösterilmiştir. Sonuçlar dikkate alındığında

$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'ün H_2 üretim aktivitesinde beş döngüden sonra bile kayda değer bir düşüş olmadığı ve kararlılığını koruyabildiği görülmüştür.

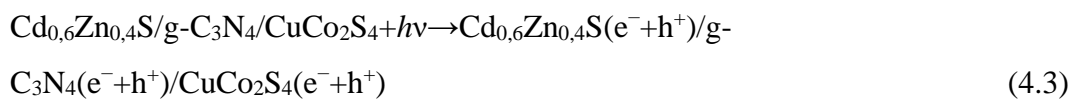


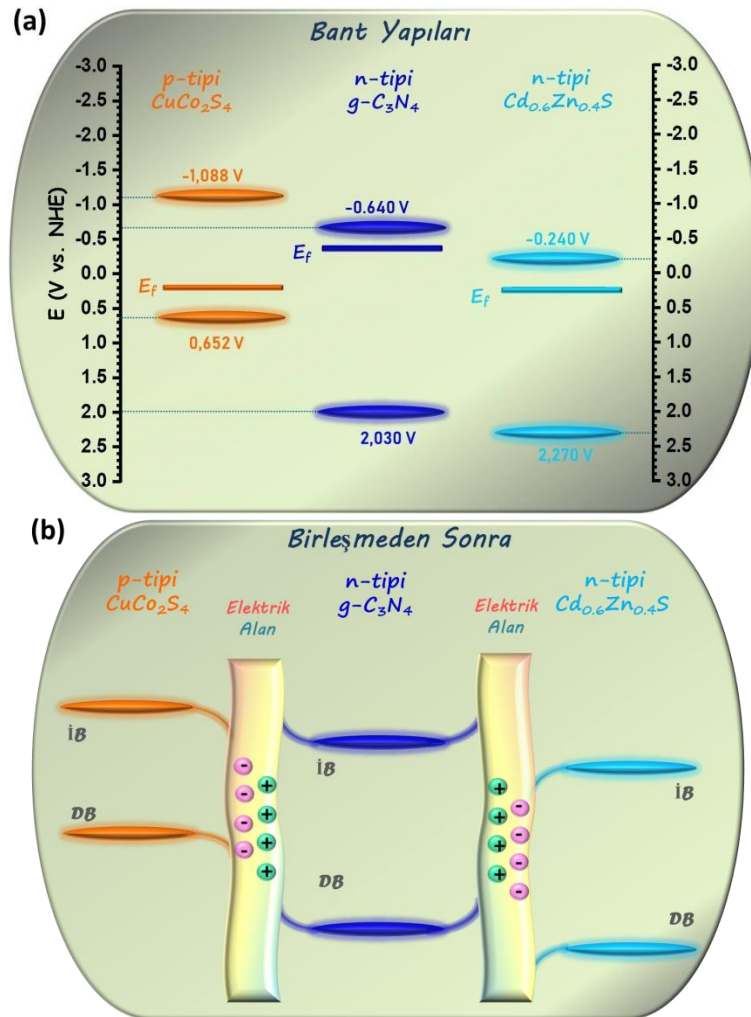
Şekil 4.11. $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ fotokatalizörünün görünür ışık altında H_2 üretim stabilitesi ($\lambda > 420$ nm).

4.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması

Şekil 4.12. (a), hesaplanan bant enerjileri ve bant potansiyelleri dikkate alınarak $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ 'nin birbirleriyle temas etmeden önce bant yapılarını göstermektedir. Şekil 4.12. (a)'da görüldüğü gibi, n-tipi yarı iletken olan $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ ve $g-C_3N_4$ fotokatalizörlerinin fermi seviyeleri İB'ye yakın iken p-tipi yarı iletken olan $CuCo_2S_4$ 'nin fermi seviyesi DB'ye yakındır. Deneysel sonuçlara ve bant yapılarına göre bu üç bileşen birbiriyle temas ettiğinde iş fonksiyonlarındaki farklılıktan dolayı fotokatalizörlerin arayüzeyinde fermi seviyeleri eşitlenene kadar elektron transferi gerçekleşir ve bir elektrik alanı oluşur. Literatürde $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ için bildirilen bir iş fonksiyonu değeri yoktur, fakat $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ için belirtilen iş fonksiyonu değerleri 4,91 eV [35], 4,97 eV [36], 4,94 eV [37], 5,02 eV [38], 5,09 eV [39], 5,10 eV[40], 5,16 eV [41], 5,46 eV [42], 5,63 eV [43], 5,82 eV [44] ve 6,70 eV [44]'dir. $g-C_3N_4$ için belirtilen iş fonksiyonu değerleri 4,1 eV [45], 4,18 eV [46], 4,28 eV [47], 4,3 eV [48], 4,3 eV [49], 4,49 eV [50], 4,65 eV [50], 4,68 eV [51] iken, $CuCo_2S_4$ için belirtilen değerler 4,87 eV [52], 5,04 eV [53], 5,167 eV

[54], 5,253 eV [54], 5,305 eV [54], ve 5,43 eV [55]'dir. Bu veriler dikkate alındığında g-C₃N₄'nin iş fonksiyonu değeri hem Cd_{0,6}Zn_{0,4}S'ten hem de p-tipi CuCo₂S₄'ün iş fonksiyonu değerinden daha düşüktür. Bu durumda g-C₃N₄'nin fermi seviyesi Cd_{0,6}Zn_{0,4}S ve CuCo₂S₄'ten daha yüksektir. n-tipi Cd_{0,6}Zn_{0,4}S ve n-tipi g-C₃N₄ kombinasyonundaki yük transferi, S-düzeni heteroyapısı ile açıklanabilir. S-düzeni heteroyapısında, yüksek fermi seviyesine sahip indirgeme fotokatalizörü düşük fermi seviyesine sahip oksidasyon fotokatalizörü ile temasa ettiğinde elektronlar indirgeme fotokatalizöründen (İP) oksidasyon fotokatalizörüne (OP) akar. Bu durumda İP tarafı elektron kaybettiği için pozitif yüklenirken, OP tarafı elektron kazandığı için negatif yüklenir. İP ve OP arayüzünde İP'den OP'ye doğru yönde yerleşik bir elektrik alanı meydana gelirken, aynı anda İP ve OP'de yukarı veya aşağı bant bükülmesi meydana gelmektedir [31]. Şekil 4.12. (b)'de gösterildiği gibi, fermi seviyeleri dengeye gelene kadar elektronlar yüksek fermi seviyeli g-C₃N₄'den düşük fermi seviyeli Cd_{0,6}Zn_{0,4}S'e doğru transfer olmaktadır. Bu durum g-C₃N₄'te yukarıya doğru bant bükülmesine, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S'te ise aşağıya doğru bant bükülmesine neden olmaktadır. Ayrıca Cd_{0,6}Zn_{0,4}S ve g-C₃N₄ arasında iç elektrik alanı oluşur. CuCo₂S₄ ve g-C₃N₄'ün iş fonksiyonu değerlerindeki farklılıklardan dolayı CuCo₂S₄'ün bant kenarı yukarı doğru bükülürken g-C₃N₄'ün bant kenarı aşağı doğru bükülmektedir. Bu durumda CuCo₂S₄ ve g-C₃N₄ arasındaki mekanizma da S-düzeni heteroyapısı ile açıklanabilir. Görünür ışık altında, dar bant enerjileri nedeniyle üç fotokatalizör de uyarılır, ve eş zamanlı olarak değerlik bantlarında boşluklar (h⁺) iletkenlik bantlarında ise elektronlar (e⁻) oluşturur (Şekil 4.13). Daha sonra, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S ve CuCo₂S₄'ün fotoelektronları S-düzeni heteroyapı mekanizmasına göre elektrik alanı, bant kenarı bükülmesi ve Coulomb etkileşimleri nedeniyle g-C₃N₄'ün boşlukları ile rekombine olmaya zorlanır. Ve meydana gelen S-düzeni heteroyapılar sonucunda g-C₃N₄'ün iletkenlik bandında biriken elektronlar sudan H₂ indirgenme reaksiyonuna katılırken, Cd_{0,6}Zn_{0,4}S ve CuCo₂S₄'ün değerlik bandındaki boşluklar Na₂S/Na₂SO₃ çözeltisi tarafından tüketilir. Fotokatalitik H₂ üretim mekanizmasındaki maddelendirilmiş foto taşıyıcıların yolları aşağıdaki gibidir:





Şekil 4.12. Fotokatalizörlerin (a) birleşmeden önce ve (b) birleşmeden sonraki bant yapıları.



Şekil 4.13. Görünür ışık altında Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C₃N₄/CuCo₂S₄'ün olası fotokatalitik H₂ oluşum mekanizması.

5. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında bimetalik sülfürlerden biri olan $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ yapılar destek materyali olan $g-C_3N_4$ ve kokatalizör olarak $CuCo_2S_4$ ile kombine edilerek hazırlanmış ve XRD, SEM, FTIR analizleri yapısal ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak $g-C_3N_4$ 'ün $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ 'ün fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisinin detaylı olarak ortaya için kütlece %3, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında $g-C_3N_4$ içerecek $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ nanokompozitler hazırlanmıştır ve fotokatalitik H_2 üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre optimum $g-C_3N_4$ içeriği belirlendikten sonra hazırlanan nanokompozitler kokatalizör olarak $CuCo_2S_4$ ile kombine edilmiş ve fotokatalitik H_2 üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fotokatalizörlerin H_2 üretim deney sonuçlarına, EIS, PL, LSV, fotoakım-zaman analizlerine, bant aralıklarına ve bant potansiyellerine göre görünür ışık altında $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4/CuCo_2S_4$ için olası fotokatalitik H_2 üretim mekanizması önerilmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar ışığında genel değerlendirme şu şekilde özetlenebilir:

- a) Literatürde var olan $Cd_xZn_{1-x}S$ katı çözeltilerinin fotokatalitik çalışmaları incelendiğinde katalizör olarak kullanılmaya elverişli olduğu ve $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ 'nin en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu çalışma için $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ materyali seçilmiş ve kütlece farklı oranlarda $g-C_3N_4$ ile kombine edilerek fotokatalitik H_2 üretim verimleri karşılaştırılmıştır ve kütlece %10 oranında $g-C_3N_4$ içeren $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ nanokompozitin en yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ 'ün $g-C_3N_4$ ile kombine edilmesiyle fotokatalitik H_2 üretim aktivitesi arttırmıştır. Bunun nedeni, $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ ile $g-C_3N_4$ arasındaki yakın temas ve elektronik etkileşimin, yük taşıyıcılarının ömrünü uzatması ve yük ayırma verimliliğini artırmasıdır. Ayrıca $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S/g-C_3N_4$ nanokompozitindeki aşırı $g-C_3N_4$ foton ile

uyarılma sonucu oluşan yük taşıyıcılarının miktarını azaltmış ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ 'ün aktif bölgelerini gölgelemiş bu da fotokatalitik aktivitenin azalmasıyla sonuçlanmıştır.

- b) Çalışmanın diğer aşamasında, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ ile farklı miktarlarda $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ile kombine edilen nanokompozitlerin fotokatalitik H_2 üretim sonuçlarının karşılaştırılması sonucu en yüksek aktiviteye sahip olan %10 oranında $\text{g-C}_3\text{N}_4$ içeren $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitler literatürde kokatalizör olarak yaygın kullanılan CuCo_2S_4 ile kombine edilerek hazırlanmışlardır. Hazırlanan $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CuCo_2S_4 , $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{CuCo}_2\text{S}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompozitlerinin yapıları ve morfolojileri XRD, FTIR ve SEM karakterizasyonları ile doğrulanmıştır. Tüm fotokatalizörlerin UV-DRS ölçümleri ile bulunan bant aralıklarının görünür bölge spektrumuna karşılık geldiği bulunmuştur. Mott-Schottky analizleri ile iletkenlik bandı ve değerlik bandı potansiyelleri belirlenmiştir. Fotokatalitik H_2 üretim mekanizmanın aydınlatılmasında yük taşıyıcılarının transfer mekanizması LSV, EIS, kronoamperometrik ve PL analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompozitinin en etkin fotokatalizör olduğunu ortaya koymuştur.
- c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CuCo_2S_4 , $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{CuCo}_2\text{S}_4$, $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ fotokatalizörlerinin H_2 üretim etkinlikleri karşılaştırılmış ve $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve CuCo_2S_4 'ün aralarındaki sinerjik etkilerden dolayı $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 'ün en yüksek fotokatalitik H_2 üretim aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur. Kokatalizör olarak CuCo_2S_4 'ün yük taşıyıcı verimliliği artırılarak $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün fotokatalitik H_2 üretim verimliliği artırılmıştır.
- d) $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ nanokompoziti için, bant aralıkları ve bant potansiyelleri, EIS, LSV, kronoamperometrik ve PL analiz dikkate alınarak olası bir H_2 üretim mekanizması önerilmiştir. $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve CuCo_2S_4 'ün iş fonksiyonları ve fermi seviyelerindeki farklılıklardan dolayı oluşan elektrik alanlar ve bant bükülmeleri sonucunda önerilen mekanizma tipi, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün hem $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ ile hem de CuCo_2S_4 arasında S-düzen heteroyapı mekanizmasıdır. S-düzen heteroyapı mekanizması ile

fotokatalitik proste yararlı elektronlar sudan H₂ indirgeme reaksiyonuna katılırken, yararsız olan elektron ve boşluklar rekombine olarak prosten elimine edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Birinci, O. O. (2015). Fotokatalitik hidrojen üretiminde alaşım nanokristallerin aktivitesinin araştırılması [Yüksek lisans tezi]. Selçuk Üniversitesi.
- [2] Doğanay Arı, F. N. (2022). Mezogözenekli grafitik karbon nitrür temelli fotokatalitik hidrojen üretimi [Yüksek lisans tezi]. Selçuk Üniversitesi.
- [3] Aslan, E. (2014). Nanoparçacık temelli hidrojen üretimi [Yüksek lisans tezi]. Selçuk Üniversitesi.
- [4] Aslan, E. (2018). Donör- π -akseptör tipi boyar maddeler ile hassaslaştırılmış TiO_2 ve yardımcı katalizör olarak alaşım metal sülfürlerin kullanımı ile hidrojen üretimi [Doktora tezi]. Selçuk Üniversitesi.
- [5] Tanışık, İ. (2019). Design and characterization of active photocatalysts based on transition metal chalcogenides [Yüksek lisans tezi]. Marmara Üniversitesi.
- [6] Solar Schools (2023, 1 Ekim). Renewable Energy. <https://www.solarschools.net/knowledge-bank/renewable-energy>
- [7] Akyüz, D. (2019). Grafen-heteroatom temelli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen üretiminde kullanımı [Doktora tezi]. Marmara Üniversitesi.
- [8] Ataşer, T. (2017). İki eklemli $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ güneş hücrelerinin tasarımı, epitaksiyel büyütülmeleri ve hücre fabrikasyonu [Doktora tezi]. Balıkesir Üniversitesi.
- [9] National Geographic (2023, 5 Ekim). Nonrenewable Resources. <https://education.nationalgeographic.org/resource/nonrenewable-resources/>
- [10] Fırtına Ertiş, İ. (2013). Karışık kalkojenit elektrokatalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve farklı reaksiyonlarda kullanılması [Doktora tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- [11] Yu, K., Huang, HB., Zeng, XY., Xu, JY., Yu, XT., Liu, HX., Cao, HL., Cao, R., Lü, J. (2020). CdZnS nanorods with rich sulphur vacancies for highly efficient photocatalytic hydrogen production. *Chemical Communications*, Sayı 56, 7765-7768. <https://doi.org/10.1039/D0CC00522C>
- [12] Güy, N. (2017). Metal katkılı ve kompozit ZnO nanokatalizörlerin geliştirilmesi ve uygulamaları [Doktora tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [13] İdris, A., Oseghe, E., Msagati, T., Kuvarega, A., Feleni, U., Mamba, B. (2020). Graphitic carbon nitride: a highly electroactive nanomaterial for environmental and clinical sensing. *Sensors*, Sayı 20, 5743. <https://doi.org/10.3390/s20205743>

- [14] Wang, W., Li, T., Komarneni, S., Lu, X., Liu, B. (2022). Recent advances in Co-based co-catalysts for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Sayı 608, 1553-1575. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.051>
- [15] Chen, H., Hao, J., Wei, Y., Huang, W., Zhang, J., Deng, T., Yang, K., Lu, K. (2023). Recent developments and perspectives of cobalt sulfide-based composite materials in photocatalysis. *Catalysts*, Sayı 13, 544. <https://doi.org/10.3390/catal13030544>
- [16] Wang, H., Feng, S., Huang, H., Ma, C., Dai, X., Bian, Z., Wu, K., Fan, L., Hua, J. (2023). Synergistic effect of bimetallic cobalt-based sulfide enhances the performance of ZnSe photocatalytic hydrogen evolution by Z-scheme. *Journal of Alloys and Compounds*, Sayı 967, 171614. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171614>
- [17] Li, K.; Lin, Y.Z.; Wang, K.; Wang, Y.J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.Z.; Liu, F.T. (2020). Rational design of cocatalyst system for improving the photocatalytic hydrogen evolution activity of graphite carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, Sayı 268, 118402. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118402>
- [18] Ye, C.; Li, J.X.; Wu, H.L.; Li, X.B.; Chen, B.; Tung, C.H.; Wu, L.Z. (2018). Enhanced charge separation efficiency accelerates hydrogen evolution from water of carbon nitride and 3,4,9,10-Perylene-tetracarboxylic dianhydride composite photocatalyst. *Applied Materials Interfaces*, Sayı 10, 3515–3521. [10.1021/acsami.7b14896](https://doi.org/10.1021/acsami.7b14896).
- [19] Park, H.; Kim, S.; Kim, T.; Kim, Y.; Joo, S.W.; Kang, M. (2021). CoS/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for hydrogen production from photoinduced water splitting. *Journal of Cleaner Production*, Sayı 319, 128819. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128819>
- [20] Xie, W.J.; Liu, K.; Shi, G.D.; Fu, X.L.; Chen, X.J.; Fan, Z.X.; Liu, M.; Yuan, M.J.; Wang, M. (2021). CoS₂ nanowires supported graphdiyne for highly efficient hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, Sayı 60, 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.005>
- [21] Liu, Y.P.; Wang, B.X.; Zhang, Q.; Yang, S.Y.; Li, Y.H.; Zuo, J.L.; Wang, H.J.; Peng, F. (2020). A novel bicomponent Co₃S₄/Co@C cocatalyst on CdS, accelerating charge separation for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Green Chemistry*, Sayı 22, 238–247. <https://doi.org/10.1039/C9GC03323H>
- [22] Wang, J.; Zhong, H.X.; Wang, Z.L.; Meng, F.L.; Zhang, X.B. (2016). Integrated three-dimensional carbon paper/carbon tubes/cobalt-sulfide sheets as an efficient electrode for overall water splitting. *ACS Nano*, Sayı 10, 2342–2348. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07126>
- [23] Ma, L.J.; Xu, J.; Zhao, S.; Li, L.J.; Liu, Y. (2021). Construction of CoS₂/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S S-scheme heterojunction for enhancing H₂ evolution activity under visible light. *Chemistry- A European Journal*, Sayı 27, 15795–15805. <https://doi.org/10.1002/chem.202102811>

- [24] Kai, S.S.; Xi, B.J.; Li, H.B.; Xiong, S.L. (2020). Z-scheme CdS/Co₉S₈-RGO for photocatalytic hydrogen production. *Inorganic Chemistry Frontiers*, Sayı 7, 2692–2701. <https://doi.org/10.1039/D0QI00506A>
- [25] Jiang, K., Iqbal, W., Yang, B., Rauf, M., Ali, İ., Lu, X., Mao, Y. (2021) Noble metal-free NiCo₂S₄/CN sheet-on-sheet heterostructure for highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, Sayı 853, 157284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157284>
- [26] Wang, Z., Liu, Y., Zhong, Y., Tade, M., Zhou, W., Shao, Z. (2017). Molecular design of mesoporous NiCo₂O₄ and NiCo₂S₄ with sub-micrometer-polyhedron architectures for efficient pseudocapacitive energy storage. *Advanced Functional Materials*, Sayı 27, 1701229. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701229>
- [27] Li, L., Xu, J., Ma, J., Liu, Z., Li, Y. (2019). A bimetallic sulfide CuCo₂S₄ with good synergistic effect was constructed to drive high performance photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, Sayı 552, 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.036>
- [28] Vadivel, S., Paul, B., Yangjeh, A.H., Maruthamani, D., Kumaravel, M., Maiyalagan, T. (2018). One-pot hydrothermal synthesis of CuCo₂S₄/RGO nanocomposites for visible-light photocatalytic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Sayı 123, 242-253. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.08.011>
- [29] Sığırcık, G. (2017) Ni katkılı ZnO, CdSe ve CdSe/ZnO fotoaktif malzeme geliştirilmesi [Doktora tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- [30] Karazehir, T. (2017) Synthesis of some functional conducting polymers, characterization, mott-schottky analysis and sensor applications [Doktora tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [31] Güy, N., Atacan, K., Özacar, M. (2022). Rational construction of p-n-p CuO/CdS/CoWO₄ S-scheme heterojunction with influential separation and directional transfer of interfacial photocarriers for boosted photocatalytic H₂ evolution. *Renewable Energy*, Sayı 195, 107-120. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.171>
- [32] Güy, N. (2020). Directional transfer of photocarriers on CdS/g-C₃N₄ heterojunction modified with Pd as a cocatalyst for synergistically enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, Sayı 522, 146442. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146442>
- [33] Qin, D., Xia, Y., Li, Q., Yang, C., Qin, Y., Lv, K. (2020). One-pot calcination synthesis of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ photocatalyst with a step-scheme heterojunction structure. *Journal of Materials Science&Technology*, Sayı 56, 206-215. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.034>
- [34] Gautam, A., Sk, S., Abraham, B.M., Dutta, A., Sen, P., Pal, U. (2022). CdS/CuCo₂S₄ dots-on-rods boosting charge separation and hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, Sayı 47, 23632-23643. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.199>

- [35] Shao, X., Wang, K., Peng, L., Li, K., Wen, H., Le, X., Wu, X., Wang, G. (2022). In-situ irradiated XPS investigation on 2D/1D Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Nb₂O₅ S-scheme heterojunction photocatalysts for simultaneous promotion of antibiotics removal and hydrogen evolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Say₁ 652, 129846. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129846>
- [36] Cai, M., Liu, Y., Wang, C., Lin, W., Li, S. (2023). Novel Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi₂MoO₆ S-scheme heterojunction for boosting the photodegradation of antibiotic enrofloxacin: Degradation pathway, mechanism and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology*, Say₁ 304, 122401. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122401>
- [37] Tian, J., Cao, X., Sun, T., Fan, J., Miao, H., Chen, Z., Li, D., Liu, E., Zhu, Y. (2023). S-scheme CO₃(PO₄)₂/Twinned-Cd_{0.5}Zn_{0.5}S homo-heterojunction for enhanced photpcatalytic H₂ evolution. *Chemical Engineering Journal*, Say₁ 471, 144587. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144587>
- [38] Zhang, J., Li, L., Du, M., Cui, Y., Li, Y., Yan, W., Huang, H., Zhu, X. (2023). Single-atom phosphorus defects decorated CoP cocatalyst boosts photocatalytic hydrogen generation performance of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S by directed separating the photogenerated carriers. *Small Journals*, Say₁ 19, 2300402. [10.1002/sml.202300402](https://doi.org/10.1002/sml.202300402)
- [39] Li, S., Yan, R., Cai, M., Jiang, W., Zhang, M., Li, X. (2023). Enhanced antibiotic degradation performance of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi₂MoO₆ S-scheme photocatalyst by carbon dot modification. *Journal of Materials Science&Technology*, Say₁ 164, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.009>
- [40] Li, S., Cai, M., Liu, Y., Wang, C., Yan, R., Chen, X. (2023). Constructing Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi₂WO₆ S-scheme heterojunction for boosted photocatalytic antibiotic oxidation and Cr(VI) reduction. *Advanced Powder Materials*, Say₁ 2, 100073. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2022.100073>
- [41] Li, B., Wang, W., Zhao, J., Wang, Z., Su, B., Hou, Y., Ding, Z., Ong, W., Wang, S. (2021). All-solid-state direct Z-scheme NiTiO₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S heterostructures for photocatalytic hydrogen evolution with visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, Say₁ 9, 10270-10276. <https://doi.org/10.1039/d1ta01220g>
- [42] Xiao, Y., Jiang, Y., Zhou, E., Zhang, W., Liu, Y., Zhang, J., Wu, X., Liu, Z. (2023). In-suit fabricating an efficient electronic transport channels via s-scheme polyaniline/ Cd_{0.5}Zn_{0.5}S heterojunction for rapid removal of tetracycline hydrochloride and hydrogen production. *Journal of Materials Science&Technology*, Say₁ 153, 205-218. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.12.060>
- [43] Li, M., Sun, J., Cong, B., Yao, S., Chen, G. (2021). Sulphur vacancies modified Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi₂S₃: Engineering localized surface plasma resonance enhanced visible-light-driven hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, Say₁ 415, 128868. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128868>

- [44] Xue, W., Chang, W., Hu, X., Fan, J., Liu, E. (2021). 2D mesoporous ultrathin Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanosheet: fabrication mechanism and application potential for photocatalytic H₂ evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, Say₁ 42, 152-163. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63593-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63593-8)
- [45] Xu, Q., Ma, D., Yang, S., Tian, Z., Cheng, B., Fan, J. (2019). Novel g-C₃N₄/g-C₃N₄ S-scheme isotype heterojunction for improved photocatalytic hydrogen generation. *Applied Surface Science*, Say₁ 495, 143555. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143555>
- [46] Fu, J., Xu, Q., Low, J., Jiang, C., Yu, J. (2019). Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, Say₁ 243, 556-565. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.011>
- [47] Zheng, Y., Wang, E., Zhou, J., Sun, Z. (2023). A theoretical study of 0D Ti₂CO₂/2D g-C₃N₄ Schottky-junction for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, Say₁ 616, 156562. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156562>
- [48] Zhu, B., Tan, H., Fan, J., Cheng, B., Yu, J., Ho, W. (2021). Tuning the strength of built-in electric field in 2D/2D g-C₃N₄/SnS₂ and g-C₃N₄/ZrS₂ S-scheme heterojunctions by nonmetal doping. *Journal of Materiomics*, Say₁ 7, 988-997. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.015>
- [49] Qin, D., Xia, Y., Li, Q., Yang, C., Qin, Y., Lv, K. (2020). One-pot calcination synthesis of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ photocatalyst with a step-scheme heterojunction structure. *Journal of Materials Science&Technology*, Say₁ 56, 206-215. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.034>
- [50] Ruan, L., Xu, G., Gu, L., Li, C., Zhu, Y., Lu, Y. (2015). The physical properties of Li-doped g-C₃N₄ monolayer sheet investigated by the first-principles. *Materials Research Bulletin*, Say₁ 66, 156-162. <https://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.044>
- [51] Ma, X., Hu, J., He, H., Dong, S., Huang, C., Chen, X. (2018). New understanding on enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄/BiPO₄ heterojunctions by effective interfacial coupling. *Applied Nano Materials*, Say₁ 1, 5507-5515. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01012>
- [52] Feng, X., Zhang, L. (2023). Engineering yolk-shell CuCo₂S₄/Cu₂O Z-scheme nanoreactors for accelerating generation of value-added chemicals and of degradation multi-organic contaminants. *Journal of Materials Science&Technology*, Say₁ 156, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.09.040>
- [53] Mao, X., Wang, Y., Xiang, C., Zhan, D., Zhang, H., Yan, E., Xu, F., Hu, X., Zhang, J., Sun, L., Zou, Y. (2020). Core-shell structured CuCo₂S₄/CoMoO₄ nanorods for advanced electrode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, Say₁ 844, 156133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156133>
- [54] Wu, L., Sun, L., Li, X., Zhang, Q., Zhang, Y., Gu, J., Wang, K., Zhang, Y. (2020). CuCo₂S₄-rGO Microflowers: first-principle calculation and application in energy storage. *Small Journal*, Say₁ 16, 2001468. <https://doi.org/10.1002/sml.202001468>

- [55] Gautam, A., Sk, S., Abraham, B.M., Pal, U., Jamma, A., Ahmadipour, M. (2023). Colloidal synthesis of a heterostructured $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{In}_2\text{S}_3$ nanocomposite for photocatalytic hydrogen evolution. *Energy Advances*, Say1 9. <https://doi.org/10.1039/d3ya00191a>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Serpil KİSBET

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : Devam Ediyor, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü üçüncülükle tamamladı.
- Şubat 2023'den beri Tüm Ekip İlaç A.Ş.'de Ar-Ge Analisti olarak çalışmaya devam ediyor.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Yıldız S., Güy N. ve Özacar M. (2022, 23-25, Kasım). Investigation of Photocatalytic H₂ Production of g-C₃N₄ Supported Bimetallic Sulfide Nanocomposites (Tam Metin). *5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara, Türkiye

DİĞER ESERLER: